

# UNIVERSIDAD DE OVIEDO



## PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA DE LOS RECURSOS NATURALES

### **Caracterización geoquímica de petróleos crudos y potenciales rocas madre en la Cuenca Progreso (Ecuador): sistemas petroleros hipotéticos**

Memoria para optar al título de doctor presentada  
por: ANTONIO MORATO MEDINA

2022

# UNIVERSIDAD DE OVIEDO



## PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA DE LOS RECURSOS NATURALES

### **Caracterización geoquímica de petróleos crudos y potenciales rocas madre en la Cuenca Progreso (Ecuador): sistemas petroleros hipotéticos**

Memoria para optar al título de doctor presentada  
por: ANTONIO MORATO MEDINA

2022



## RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

<b>1.- Título de la Tesis</b>	
Español: Caracterización geoquímica de petróleos crudos y potenciales rocas madre en la Cuenca Progreso (Ecuador): sistemas petroleros hipotéticos	Inglés: Geochemical characterization of petroleum fluids and potential source rocks in the Progreso Basin (Ecuador): hypothetical petroleum systems
<b>2.- Autor</b>	
Nombre: Antonio Morato Medina	DNI/Pasaporte/NIE:
Programa de Doctorado: Ingeniería de los Recursos Naturales (DIRENA)	
Órgano responsable: Centro Internacional de Postgrado	

### RESUMEN (en español)

Este trabajo de investigación comprende una investigación de tipo geoquímico orgánico sobre crudos de petróleo y rocas sedimentarias correspondientes a la región costera sur de Ecuador, examinando la generación y acumulación de hidrocarburos en los niveles estratigráficos en la Cuenca Progreso. Esta provincia petrolífera representa un área interesante para un estudio en materia de geoquímica del petróleo debido a la existencia de sistemas petroleros todavía no dilucidados. El presente trabajo se centra, por una parte, en el análisis de ochenta y cinco (85) crudos y cuarenta (40) muestras de rocas para determinar los tipos de querógeno, los paleoambientes sedimentarios, los niveles de madurez térmica y las etapas de biodegradación del crudo de petróleo en el respectivo yacimiento, así como para evaluar las correlaciones entre las potenciales facies generadoras y las muestras de crudo. Se seleccionaron y analizaron rocas potencialmente generadoras de diferentes afloramientos y sondeos a lo largo de la referida cuenca y el área meridional del Golfo de Guayaquil. Los estudios de isótopos de carbono, diamandoides extendidos y biomarcadores clásicos indicaron que casi todos los crudos de petróleo de la Cuenca Progreso fueron afectados por biodegradación y se generaron a partir de múltiples rocas madres del Terciario depositadas en un ambiente marino, pero con un aporte significativo de material orgánico de tipo terrígeno. Se identificaron tres familias de crudos. Las correlaciones crudo-roca madre de petróleo sugieren que las formaciones Socorro, Dos Bocas y San Eduardo pueden ser consideradas como generadoras de los crudos de petróleo bajo estudio. Los datos geoquímicos y los modelos térmicos previos señalan dos probables cocinas de hidrocarburos localizadas en las zonas más profundas de la cuenca, además de una posible tercera cocina que se extiende mar adentro más allá de la Península de Santa Elena. Por otra parte, el presente estudio incluye una caracterización isotópica y molecular exhaustiva de una serie de trece (13) muestras de gas natural y seis (6) muestras de condensado producidos a partir de yacimientos del Mioceno tardío en el área sur de la Cuenca Progreso, junto con análisis Rock-Eval y petrográficos de sesenta y dos (62) muestras de rocas de dicha área. El objetivo principal de la investigación en este caso fue investigar la geoquímica de los hidrocarburos naturales y rocas sedimentarias en el denominado Campo Amistad a fin de determinar el origen de los gases estudiados. Las potenciales rocas generadoras en la sección estratigráfica del Campo Amistad resultaron ser inmaduras y sin capacidad para generar petróleo, a excepción de la Formación Dos Bocas del Mioceno temprano. Los condensados de bajo punto de ebullición estudiados resultaron tener firmas cromatográficas similares, mientras que sus análisis isotópicos de compuestos específicos relativos a los diamandoides inferiores (CSIA-D) indicaron una correlación crudo-roca madre de petróleo entre los mismos y los extractos de la Formación Dos Bocas. Los gases analizados están compuestos principalmente por metano de origen biogénico, excepto el gas procedente del pozo Delfín B-17X, que muy bien podría representar el componente



termogénico minoritario de los gases del Campo Amistad. Los resultados sugieren una compleja historia de emplazamiento de hidrocarburos con múltiples cargas de gas termogénico e hidrocarburos generados a partir de las rocas madres deltaicas distales de la Formación Dos Bocas, seguidas de biodegradación, fuga y desplazamiento parcial por metano biogénico debido al levantamiento de la estructura Amistad. Los gases del Campo Amistad se dividen en tres grupos homogéneos ubicados en las partes sur, centro y norte del reservorio Progreso, aunque no se puede identificar claramente la segmentación geológica del mismo en dos o más compartimentos.

### RESUMEN (en Inglés)

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. Also, 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.



A mi padre, por su apoyo incondicional

A Erica, por sus consejos y su ayuda

A mi madre, que se me fue muy pronto

## AGRADECIMIENTOS

Quisiera tener unas palabras de gratitud hacia aquellas personas que me han apoyado durante el desarrollo de esta tesis.

En primer lugar, agradecer a mis directores, Dr. Gonzalo Márquez Martínez y Dr. Juan Jesús Martín del Río, por su dedicación y la ayuda brindada en todo momento.

En segundo lugar, agradecer a mi familia, amigos y compañeros de trabajo el apoyo moral y la paciencia que en ocasiones han tenido conmigo cuando lo he necesitado.

Antonio Morato Medina

## ÍNDICE GENERAL

RESUMEN/ABSTRACT	1
INTRODUCCIÓN	7
1.1. Área y muestras bajo estudio	8
1.2. Antecedentes históricos y bibliográficos	12
1.2.1 Antecedentes históricos	12
1.2.1 Antecedentes bibliográficos	13
1.3. Objetivos y alcance	15
MARCO GEOLÓGICO	17
2.1. Evolución tectónica y geología estructural	18
2.2. Marco estratigráfico	26
2.2.1 Cretácico	27
2.2.2 Paleógeno	28
2.2.3 Neógeno	31
2.2.4 Cuaternario	34
MARCO TEÓRICO	36
3.1 Definición de sistema petrolero	37
3.2 Roca madre	37
3.3 Constituyentes del bitumen	43
3.4 Gas natural	45
3.5 Migración y acumulación	49
3.6. Biomarcadores	50
3.6.1. Alcanos lineales	51
3.6.2 Isoprenoides	53
3.6.3 Terpanos	56
3.6.4. Esteranos	60
3.6.5. Biomarcadores aromáticos	62
3.6.6 Isótopos estables del carbono	66

3.6.7 Diamondoides	71
3.7. Pirolisis Rock-Eval	75
3.8. Correlaciones geoquímicas	79
MATERIALES Y MÉTODOS	80
4.1. Preparación de las muestras	81
4.2. Análisis de muestras de rocas	81
4.2.1. Determinación de los porcentajes de carbono orgánico total	81
4.2.2. Determinación de macerales y medida de la reflectancia de la vitrinita	82
4.2.3. Pirólisis Rock-Eval	82
4.2.4. Obtención de extractos de roca	82
4.2.5. Maduración artificial	83
4.3. Análisis de crudos y extractos	83
4.3.1. Separación SARA	83
4.3.2. Análisis de biomarcadores	84
4.3.3. Análisis de la fracción de ligeros	85
4.3.4. Contenido en azufre, vanadio y níquel	85
4.3.5. Análisis isotópicos del carbono	86
4.3.6. Hidropirólisis de asfaltenos	86
4.3.7. Análisis de diamondoides superiores o extendidos	86
4.3.8. Análisis de diamondoides inferiores	87
4.3.9. Análisis de gases	87
4.4. Tratamiento estadístico	88
RESULTADOS	89
5.1. Geoquímica de petróleos crudos en la Cuenca Progreso	90
5.1.1. Resultados Rock-Eval	90
5.1.2. Características geoquímicas de crudos y extractos	94
5.1.2.1. Propiedades geoquímicas generales	94

5.1.2.2. Resultados isotópicos	99
5.1.3. Biodegradación en reservorios	100
5.1.4. Facies generadoras y paleoambientes de depósito	107
5.1.5. Familias de crudos	115
5.1.6. Parámetros de madurez térmica	117
5.1.7. Correlaciones geoquímicas	122
5.1.7.1. Correlaciones crudo-roca madre	122
5.1.7.2. Análisis QEDA	124
5.1.8. Aspectos geológicos	126
5.2. Geoquímica de gases libres en la Cuenca Progreso	128
5.2.1. Potenciales rocas madres	128
5.2.1.1. Carbon orgánico total y otros datos Rock-Eval	128
5.2.1.2. Composición de querógenos y medidas de madurez	130
5.2.2. Características geoquímicas de muestras petroleras	132
5.2.2.1. Composición de muestras de gas	132
5.2.2.2. Signaturas isotópicas de las muestras de gas	138
5.2.2.3. Composición de las muestras de condensados	142
5.2.3. Correlaciones crudo-crudo y condensado-roca madre	144
5.2.4. Origen y acumulación de hidrocarburos en el área estudiada	146
5.2.5. Compartimentación en la estructura Amistad	148
CONCLUSIONES	151
REFERENCIAS	155
ANEXOS	174
Anexo 1: Principales biomarcadores saturados y aromáticos identificados en los fragmentogramas	175
Anexo 2: Mapa global occidente	176
Anexo 3: Zona 1 occidente	177
Anexo 4: Zona 3	178

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Bloques petroleros del Golfo de Guayaquil.	8
<b>Figura 2 a.</b> Santa Elena.	9
<b>Figura 2 b.</b> Campo Amistad.	10
<b>Figura 3.</b> Área de estudio.	18
<b>Figura 4.</b> Campo Amistad.	20
<b>Figura 5.</b> Santa Elena.	25
<b>Figura 6.</b> Secuencia estratigráfica.	35
<b>Figura 7.</b> Diagrama de evolución de la materia orgánica con profundidad y temperatura.	42
<b>Figura 8.</b> Etapas de migración de hidrocarburos.	50
<b>Figura 9.</b> Unidad de isopreno.	54
<b>Figura 10.</b> Relación pristano/n-C <sub>17</sub> vs Fitano/n-C <sub>18</sub>	56
<b>Figura 11.</b> Diagrama triangular de esteranos regulares.	62
<b>Figura 12.</b> Medios de depósitos y sedimentos, gráfica de dibenzotiofeno/fenantreno vs. pristano/fitano.	66
<b>Figura 13.</b> Proceso programado de pirólisis.	78
<b>Figura 14:</b> a) and b), respectivamente, diagrama Pseudo-Van Krevelen y gráfico HI-Tmax	90
<b>Figura 15:</b> Mapa mostrando las cocinas generadoras de petróleo en la Cuenca Progreso.	94
<b>Figura 16:</b> Mapa mostrando la localización de campos, hoyos y afloramientos en el Golfo de Guayaquil.	98
<b>Figura 17:</b> Diagrama Sofer para las fracciones aromáticas y saturadas de crudos y extractos representativos.	100

<b>Figura 18:</b> a), b), c) y d), fragmentogramas m/z 99 y cromatograma mostrando señales de hidrocarburos saturados para petróleos típicos de los yacimientos Chanduy, Clay Pebble, Socorro y Subibaja/Zorritos.	101
<b>Figura 19:</b> : fragmentogramas m/z 191 (a, b, y c, respectivamente) exhibiendo la distribución de triterpanos y la presencia de 25-norhopano para muestras representativas de crudos ANC-0004, Albacora 8-X-2 y Aragón-2	102
<b>Figura 20:</b> Ejemplos de fragmentogramas m/z 217 (a, b y c, respectivamente) exhibiendo la distribución de esteranos para muestras representativas de crudos ANC-0004, Albacora 8-X-2 y Aragón-2.	104
<b>Figura 21:</b> a) y b), respectivamente, ejemplos de cromatogramas de crudo total para muestras de crudo representativas ANC-0004 y Albacora 8-X-2.	106
<b>Figura 22:</b> Fragmentogramas m/z 99 (a, b y c, respectivamente) y m/z 217 (d, e y f, respectivamente) para las fracciones saturadas de los extractos de roca representativos de las formaciones Socorro, Dos Bocas y San Eduardo.	112
<b>Figura 23:</b> Fragmentogramas m/z 191 (a, b y c, respectivamente) de las fracciones saturadas exhibiendo la distribución de triterpanos para muestras representativas de extractos de las formaciones Socorro, Dos Bocas y San Eduardo.	115
<b>Figura 24:</b> Dendrograma mostrando los resultados del análisis cluster (método Ward).	116
<b>Figura 25:</b> Fragmentogramas m/z 231 (a, b y c, respectivamente) y m/z 156 (d, e y f, respectivamente) exhibiendo las series de esteroides triaromáticos y dimetilnaftalenos de las fracciones aromáticas para las muestras representativas de crudos de los pozos ANC-0004, Aragón-2 y Albacora 8-X-2.	121
<b>Figura 26:</b> a) y b), análisis QEDA de crudos seleccionados (líneas continuas) además de, respectivamente, mezclas de crudos Ancón/Aragón y Ancón/Albacora (líneas punteadas), los crudos tipo han sido correlacionados con las respectivas	125



rocas madres por otras vías geoquímicas; c) firmas de diamondoides extendidos por QEDA para los crudos tipo e hidropirrolizados (líneas discontinuas) generados de las fracciones asfálticas.

**Figura 27:** Ubicación del pozo gasífero B-17X, sondeos y campos en la Cuenca Progreso; b) mapa indicando la situación de los pozos y la compartimentación en el campo Amistad. 134

**Figura 28:** a) Ratios moleculares  $C_2/C_3$  versus  $C_1/C_2$  (escalas logarítmicas) para muestras de querógeno y gases mixtos analizados; b) gráfico de  $\delta^{13}C_2$ - $\delta^{13}C_3$  versus  $C_2/C_3$  para muestras gaseosas indicando el origen del gas. 137

**Figura 29:** a) Diagrama Whiticar para la elucidación de los mecanismos de génesis de los gases muestreados; b) Diagrama Bernard para las muestras gaseosas analizadas, indicando los tipos genéticos de las mismas. 139

**Figura 30:** Gráfico de  $\delta^{13}C_1$ - $\delta^{13}C_2$ - $\delta^{13}C_3$  para las muestras gaseosas analizadas indicando la tipología genética de las mismas. 140

**Figura 31:** a) y b), respectivamente, diagramas ternarios  $C_7$  y  $C_{5-7}$  hidrocarburos ligeros en muestras de gases del Campo Amistad y pozo Delfin B-17X. 143

**Figura 32:** Ejemplo de cromatograma de crudo total para una muestra de condensado representativa. 144

**Figura 33:** CSIA-D para las correlaciones crudo-crudo y crudo-roca madre entre muestras representativas de condensados y con un extracto obtenido de la Formación Dos Bocas 146

**Figura 34** Gráfico de la firma isotópica de carbono en metano versus la ratio molecular  $C_2/C_1$  para los gases muestreados 147

**Figura 35:** a), b), c) y d), cuatro diagramas Gastar normalizados para los grupos de muestras gaseosas del Campo Amistad procedentes de los reservorios en estudio. 150

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Clasificación básica de los querógenos	40
<b>Tabla 2.</b> Distribución de <i>n</i> -parafinas en varios organismos	52
<b>Tabla 3.</b> Principales isoprenoides regulares	53
<b>Tabla 4.</b> Tipos de hidrocarburos generados de acuerdo al índice de hidrogeno	77
<b>Tabla 5.</b> Clasificación de querógeno y su ambiente deposicional	78
<b>Tabla 6.</b> TOC y reflectancias de vitrinita (Ro), $\delta^{13}\text{C}$ (‰), así como datos Rock-Eval para las rocas seleccionadas	91
<b>Tabla 7.</b> Información sobre muestras de núcleos y afloramientos bajo estudio.	92
<b>Tabla 8:</b> Lista de pozos estudiados; valores API y SARA, $\delta^{13}\text{C}$ (‰) en fracciones SARA, concentración de V (ppm), V/Ni y azufre total (wt.%) en muestras de crudo	95
<b>Tabla 9:</b> Grados de conservación para varios biomarcadores, así como niveles de biodegradación de PM y Manco.	103
<b>Tabla 10.</b> Indicadores geoquímicos de tipo de facies y ambiente sedimentario para fracciones saturadas y aromáticas en crudos y extractos analizados.	108
<b>Tabla 11.</b> Varios parámetros moleculares indicadores de madurez térmica para hidrocarburos saturados y aromáticos en extractos de roca representativos y todas las muestras de crudos	118
<b>Tabla 12.</b> Reflectancias de vitrinita medidas y calculadas (Ro y Rc), TOC, profundidades, y datos Rock-Eval para las muestras de rocas.	129
<b>Tabla 13.</b> Composición petrográfica (vol.%) para algunas muestras de rocas representativas.	131
<b>Tabla 14.</b> Valores de hidrocarburos alifáticos promedio (C <sub>1</sub> -C <sub>6+</sub> ), CO <sub>2</sub> y N <sub>2</sub> para los gases del Campo Amistad y del pozo Delfín B-17X.	135
<b>Tabla 15.</b> Parámetros de hidrocarburos ligeros para gases de los pozos Amistad y Delfín.	136

<b>Tabla 16.</b> $\delta D$ (‰) en metano y $\delta^{13}C$ (‰) en anhídrido carbónico, metano,etano, propano, isobutano y n-butano para las muestras gaseosas.	138
<b>Tabla 17.</b> Parámetros de hidrocarburos ligeros para condensados típicos de los campos Amistad y Delfin.	142

# RESUMEN

Este trabajo de investigación comprende una investigación de tipo geoquímico orgánico sobre crudos de petróleo y rocas sedimentarias correspondientes a la región costera sur de Ecuador, examinando la generación y acumulación de hidrocarburos en los niveles estratigráficos en la Cuenca Progreso. Esta provincia petrolífera representa un área interesante para un estudio en materia de geoquímica del petróleo debido a la existencia de sistemas petroleros todavía no dilucidados. El presente trabajo se centra, por una parte, en el análisis de ochenta y cinco (85) crudos y cuarenta (40) muestras de rocas para determinar los tipos de querógeno, los paleoambientes sedimentarios, los niveles de madurez térmica y las etapas de biodegradación del crudo de petróleo en el respectivo yacimiento, así como para evaluar las correlaciones entre las potenciales facies generadoras y las muestras de crudo. Se seleccionaron y analizaron rocas potencialmente generadoras de diferentes afloramientos y sondeos a lo largo de la referida cuenca y el área meridional del Golfo de Guayaquil. Los estudios de isótopos de carbono, diamandoides extendidos y biomarcadores clásicos indicaron que casi todos los crudos de petróleo de la Cuenca Progreso fueron afectados por biodegradación y se generaron a partir de múltiples rocas madres del Terciario depositadas en un ambiente marino, pero con un aporte significativo de material orgánico de tipo terrígeno. Se identificaron tres familias de crudos. Las correlaciones crudo-roca madre de petróleo sugieren que las formaciones Socorro, Dos Bocas y San Eduardo pueden ser consideradas como generadoras de los crudos de petróleo bajo estudio. Los datos geoquímicos y los modelos térmicos previos señalan dos probables cocinas de hidrocarburos localizadas en las zonas más profundas de la cuenca, además de una posible tercera cocina que se extiende mar adentro más allá de la Península de Santa Elena. Por otra parte, el presente estudio incluye una caracterización isotópica y molecular exhaustiva de una serie de trece (13) muestras de gas natural y seis (6) muestras de condensado producidos a partir de yacimientos del Mioceno tardío en el área sur de la Cuenca Progreso, junto con análisis Rock-Eval y petrográficos de sesenta y dos (62) muestras de rocas de dicha área. El objetivo principal de la investigación en este caso fue investigar la geoquímica de los hidrocarburos naturales y rocas sedimentarias en el denominado Campo Amistad a fin de determinar el origen de los gases estudiados. Las potenciales rocas generadoras en la sección estratigráfica del Campo Amistad resultaron ser inmaduras y sin capacidad para generar petróleo, a excepción de la Formación Dos Bocas del Mioceno temprano. Los condensados de bajo punto de ebullición estudiados resultaron tener firmas cromatográficas similares, mientras que sus análisis isotópicos de compuestos específicos

relativos a los diamandoides inferiores (CSIA-D) indicaron una correlación crudo-roca madre de petróleo entre los mismos y los extractos de la Formación Dos Bocas. Los gases analizados están compuestos principalmente por metano de origen biogénico, excepto el gas procedente del pozo Delfín B-17X, que muy bien podría representar el componente termogénico minoritario de los gases del Campo Amistad. Los resultados sugieren una compleja historia de emplazamiento de hidrocarburos con múltiples cargas de gas termogénico e hidrocarburos generados a partir de las rocas madres deltaicas distales de la Formación Dos Bocas, seguidas de biodegradación, fuga y desplazamiento parcial por metano biogénico debido al levantamiento de la estructura Amistad. Los gases del Campo Amistad se dividen en tres grupos homogéneos ubicados en las partes sur, centro y norte del reservorio Progreso, aunque no se puede identificar claramente la segmentación geológica del mismo en dos o más compartimentos.

# ABSTRACT



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. Also, 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.

# **INTRODUCCIÓN**

### 1.1 Área y muestras bajo estudio

La costa sur de Ecuador cubre un área de 15000 km<sup>2</sup> e incluye el Bloque Santa Elena y la Cuenca Progreso s.s., que actualmente comprende las subcuencas Esperanza y Jambelí, así como otros grabens (Witt et al., 2006).

La Cuenca Progreso es parte del "Geosinclinal Bolívar" y continúa hacia el sur, hasta Perú, denominándose Depresión Tumbes (Nygren, 1950).

La Península de Santa Elena ha sido dividida en varias regiones o bloque petroleros, tal y como se observa en la figura 1. El bloque número 2, llamado bloque Gustavo Galindo Velasco, con un área de 70 km<sup>2</sup>, es el más importante desde el punto de vista petrolífero. Está dividido en tres zonas, norte, central y sur, y varios de sus campos más importantes son: Ancón, Petrópolis y Santa Paula. (Lorenzo et al, 2018).

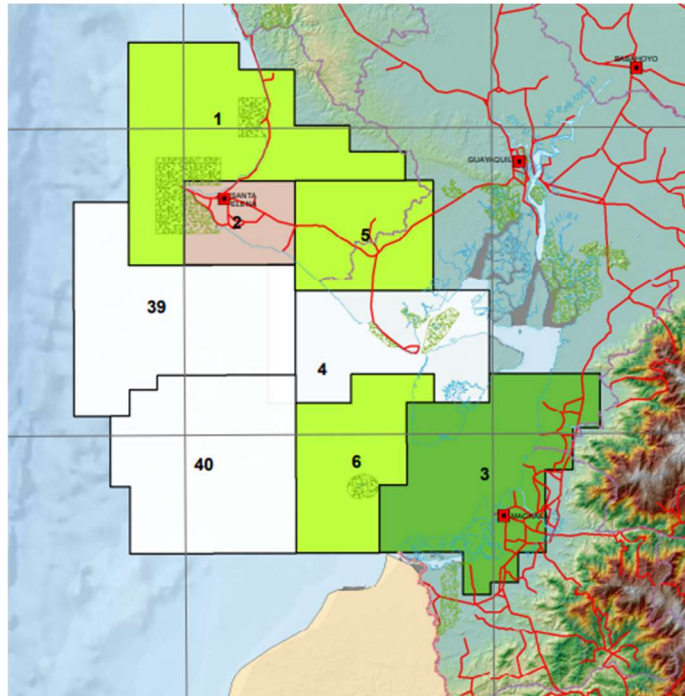


Figura 1. Bloques petroleros del Golfo de Guayaquil, tomado de ARCH, 2015

## Introducción

En este bloque, destaca el campo Ancón, resaltado en la figura 2a, que tiene crudos livianos con API de 35° (Cobos, 2010).



Figura 2 a. Santa Elena. Tomado de Márquez et al., 2022.

Las principales acumulaciones petroleras se encuentran en rocas de edad Eocena (Grupo Azúcar) y Miocenas (Formaciones Seca y Socorro).

Por otra parte, como se observa en la figura 2b, la región conocida como “Campo Amistad”, situada en el bloque número 6, también denominado bloque Amistad, se localiza próxima a la isla de Puná entre la Cuenca Jambelí y el Alto de Santa Elena al suroeste del golfo, a unos 60 km al oeste de Machala (Benítez, 1995)

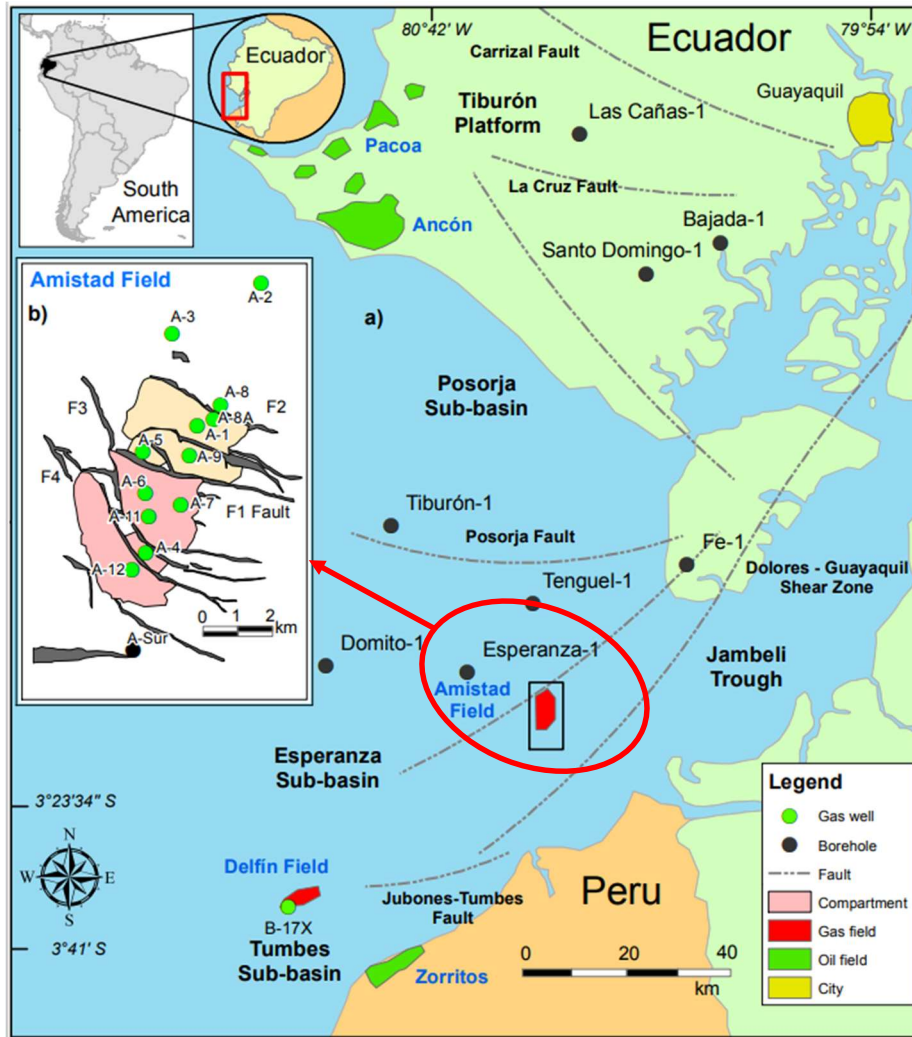


Figura 2 b. Campo Amistad. Tomado de Guzmán et al., 2022.

Sobre la base de las litofacias, la cronoestratigrafía, el estilo estructural y la evolución tectónica, se puede afirmar que la Cuenca Progreso ha experimentado una historia evolutiva compleja (Goossens y Rose, 1973; Feininger y Bristow, 1980; Lebrat et al. 1987; Jaillard et al., 1995; entre otros).

Al norte, limita con la Cordillera Chongón-Colonche y el Bloque Santa Elena; hacia el oeste, esta cuenca está limitada por un prisma acrecionario neógeno relacionado con la subducción de la placa de Nazca a lo largo del surco Perú-Chile; hacia el noreste y sudeste, la cuenca está bordeada por los Andes ecuatorianos más allá de un área tectónicamente tranquila (denominada Plataforma Tiburón) y las montañas Amotape en Perú; y hacia el sur por los Pilares de Zorritos, un alto granítico que separa esta cuenca de la Cuenca Talara en Perú (Fildani et al., 2005; Deckelman et al., 2008).

La presencia de reservorios siliciclásticos, rocas madre, mecanismo de entrapamiento y gradiente térmico anormal en el Golfo de Guayaquil creó las condiciones para formar una provincia petrolífera.

La aparición de petróleo en la Península de Santa Elena ha sido reconocida desde los tiempos del Paleolítico (Higley, 2004). Sin embargo, la información es demasiado vaga para evaluar la verdadera importancia de las manifestaciones de hidrocarburos y su correlación con cualquier roca madre conocida.

Así, se han producido alrededor de 300 millones de barriles de petróleo (MMBO) desde la costa sur de Ecuador (Evangelista, 2019). Travis y sus colegas (1976) estimaron los recursos petroleros medios no descubiertos para la Cuenca Progreso (más de 300 MMBO). Alrededor de 8 mil millones de m<sup>3</sup> de gas natural se han producido en la costa sur de Ecuador, con el campo Amistad presentando una producción anual promedio de aproximadamente 40 millones de pies cúbicos de gas.

Las reservas recuperables se estiman en el orden de un billón de pies cúbicos de gas (Evangelista, 2019). Sin embargo, el campo Amistad carece de análisis de gases para determinar su origen, generación y correlación con posibles rocas madre. Estudios anteriores solo mostraron una composición de gas con cerca del 97% de metano en algunos de los pozos de Amistad (Encalada, 2017).

Las evaluaciones geoquímicas del presente trabajo se realizaron en un conjunto de 83 crudos producidos en la península de Santa Elena (Pacoa, Ancón, Santa Paula y otros campos) y costa afuera (pozo del Golfo de Guayaquil-1) en el sur de Ecuador.

Adicionalmente, dos muestras representativas de petróleo (campos Albacora y Zorritos) son de areniscas de cuarzo de la Formación Zorritos a unos 4000 m de profundidad en el área de Tumbes (Perú).



Se tomaron además muestras de once gases producidos del campo Amistad. También se ha considerado información geoquímica sobre el gas del pozo actualmente no productor Amistad-9. También se tomaron cinco muestras de condensado.

Por último, se seleccionaron más de 100 muestras de rocas que se analizaron para investigar las correlaciones crudo-roca madre.

### **1.2 Antecedentes históricos y bibliográficos.**

#### **1.2.1. Antecedentes históricos**

El primer descubrimiento comercial de petróleo (campo Ancón) por Anglo Ecuadorian Oilfield Limited en 1915 desencadenó la exploración de SW Ecuador por una empresa subsidiaria de EXXON a principios de la década de 1920, lo que resultó en dos pozos secos (Sheppard, 1937).

Desde finales de los años treinta hasta finales de los cuarenta, se realizó un segundo esfuerzo de exploración debido a la proximidad de la prolífica cuenca de Talara en el noroeste de Perú y el campo Ancón en la península de Santa Elena (Stainforth, 1948).

Desde finales de la década de 1950 hasta principios de los años sesenta, las filiales de Richmond Oil Company (ahora CHEVRON) y Tenneco perforaron varios pozos en la cuenca del Progreso sin éxito (Small, 1962; Marchant, 1965).

A principios de los años setenta, Phillips (ahora CONOCO-PHILLIPS) realizó un extenso programa de exploración en alta mar en el Golfo de Guayaquil y la Isla Puná.

En la década de 1970, cerca de la frontera entre Perú y Ecuador (latitud 3°23'34 "S; Jiménez, 1985), Tenneco y Petroecuador también llevaron a cabo agresivos esfuerzos de exploración en el Golfo de Guayaquil con el descubrimiento del campo petrolífero peruano Albacora y pozos no comerciales como Golfo de Guayaquil-1 (Bristow, 1975; Evans y Whittaker, 1982).

La exploración en la costa sur de Ecuador continuó durante la década de 1980 por una sucursal de Petroecuador sin resultados positivos, excluyendo los campos petroleros Pacoa y Mata Chivato al norte de la Península de Santa Elena (Kronman et al., 1995). Desde entonces, se han realizado descubrimientos insignificantes de petróleo en alta mar y en tierra en la Cuenca Progreso (Higley, 2004).

El enigma principal en el área petrolífera del suroeste de Ecuador ha sido correlacionar los crudos del campo Ancón con una o varias rocas fuente conocidas. En tal sentido, se han postulado varias rocas madre potenciales para explicar el origen de los crudos y emanaciones en la Cuenca Progreso. Sin embargo, estudios previos no han podido establecer la fuente de los crudos del Campo Ancón y otros lugares en el Golfo de Guayaquil.

### **1.2.2. Antecedentes bibliográficos**

Las posibles rocas madre terciarias deben ser investigadas. Marchant (1965) describió unas lutitas aparentemente ricas en materia orgánica en el Grupo Ancón del Eoceno (intervalo Socorro) y en el Grupo Azúcar del Paleoceno (formaciones Estancia y Engabao).

También se han reportado lutitas carbonosas en la Formación Punta Ancón (Jiménez, 1985), con valores de TOC de alrededor del 28%, así como datos de Rock-Eval S1 y S2 sobre 0,77 y 18,8 mg HC/g de roca.

Con respecto a las muestras de la Formación San Eduardo del Eoceno, en general han mostrado un bajo potencial de roca madre, aunque una muestra mostró un valor de TOC superior al 10% y un alto valor de S<sub>2</sub> de 188,2 mg de HC/g de roca. Además, la madurez térmica y otros datos indican que la formación Dos Bocas del Mioceno temprano puede ser una roca madre en el Golfo de Guayaquil (Jiménez, 1985).

Estratigráficamente hacia arriba, las muestras de la Formación Cretácica Guayaquil son magras (TOC promedio por debajo del 0.5%); además, su alto grado de silicificación y la presencia de abundantes tobas intercaladas hacen que esta unidad no sea adecuada como roca madre (Jaillard et al., 1995).

La Formación Calentura del Cretácico es una roca madre de clase mundial (Montenegro y Benítez, 1991); sin embargo, las formaciones Calentura y Cayo se han descartado debido a la falta de disponibilidad de vías de migración (Benítez, 2005).

Uno de los trabajos más recientes, propone dos tipos genéticos de crudo, los crudos onshore de la Península y el crudo del Golfo de Guayaquil (Lorenzo et al, 2018).

La roca generadora de los crudos de la Península de Santa Elena, se postula como una roca madre marina/transicional. Con esas condiciones los candidatos disponibles corresponden a depósitos del Mioceno temprano, Dos Bocas/Villingota; sin embargo, las muestras analizadas de la misma presentan inmadurez, por lo que se presenta la posibilidad de que esta formación haya alcanzado niveles de madurez mayor hacia el centro del Golfo y por migración los yacimientos se localizan onshore. (Lorenzo et al, 2018)

No se puede descartar que la roca madre provenga de otros intervalos de la columna estratigráfica ausentes en los pozos analizados o del Cretácico. (Lorenzo et al, 2018), o que incluso una roca madre no identificada hasta el momento que haya generado los

crudos de la Península de Santa Elena (Lorenzo et al, 2018), por lo que no queda definida con seguridad la roca madre de estos crudos.

Respecto a los crudos del Golfo de Guayaquil la roca madre se presenta como una roca clástica de origen marino o transicional (Lorenzo et al, 2018), con aporte de materia orgánica continental, posiblemente de tipo estuarino, que respondería a las condiciones subóxicas (Lorenzo et al, 2018). En concordancia con ello la posible roca madre puede estar conformada por los depósitos del intervalo Mioceno medio, siendo propuesta la Formación Subibaja o su equivalente lateral en Golfo de Guayaquil. (Lorenzo et al, 2018).

### **1.3 Objetivos y alcance**

A continuación, se indican el objetivo general y los objetivos específicos, para llevar a cabo la investigación:

El objetivo general de este trabajo es realizar una evaluación geoquímica de los petróleos producidos en la región costera SW Ecuador-NW Perú, enfocándose en la identificación de tipos de petróleo y la determinación del nivel de madurez térmica y biodegradación de los crudos muestreados en el Bloque Santa Elena y en el Golfo de Guayaquil.

Para el desarrollo del objetivo general los objetivos específicos son los siguientes:

- Identificar los tipos de petróleo muestreados en el Bloque Santa Elena y en el Golfo de Guayaquil.
  
- Determinar el nivel de madurez térmica de los crudos muestreados en el Bloque Santa Elena y en el Golfo de Guayaquil.

## Introducción

---

- Determinar el nivel de biodegradación de los crudos muestreados en el Bloque Santa Elena y en el Golfo de Guayaquil.
- Definir los posibles sistemas petroleros en la cuenca a través de la investigación de correlaciones crudo-roca madre.
- Determinar el origen de los gases naturales del campo Amistad en el sur del Golfo de Guayaquil.

Toda la información que ha sido procesada será valiosa para llevar a cabo futuras actividades exploratorias y evaluar el potencial petrolero de la Cuenca Progreso a nivel de los objetivos del pre-Paleoceno y en la subcuenca Jambelí, poco explorada hasta la fecha.

# **MARCO GEOLÓGICO**

### 2.1. Evolución tectónica y geología estructural.

Ecuador se localiza en la costa pacífica de América del Sur, entre 1° N y 4° S, tal y como se observa en la figura 3. El elemento principal y más representativo de la geología ecuatoriana es la Cordillera de los Andes, que divide al país en tres regiones geográficas (Cobos, 2010): Región Litoral (antearco), Región Sierra (arco magmático) y Cuenca Oriente (tras-arco, situada entre los Andes y el cratón brasileño) (Gossens, 1977; Roca, 2017).

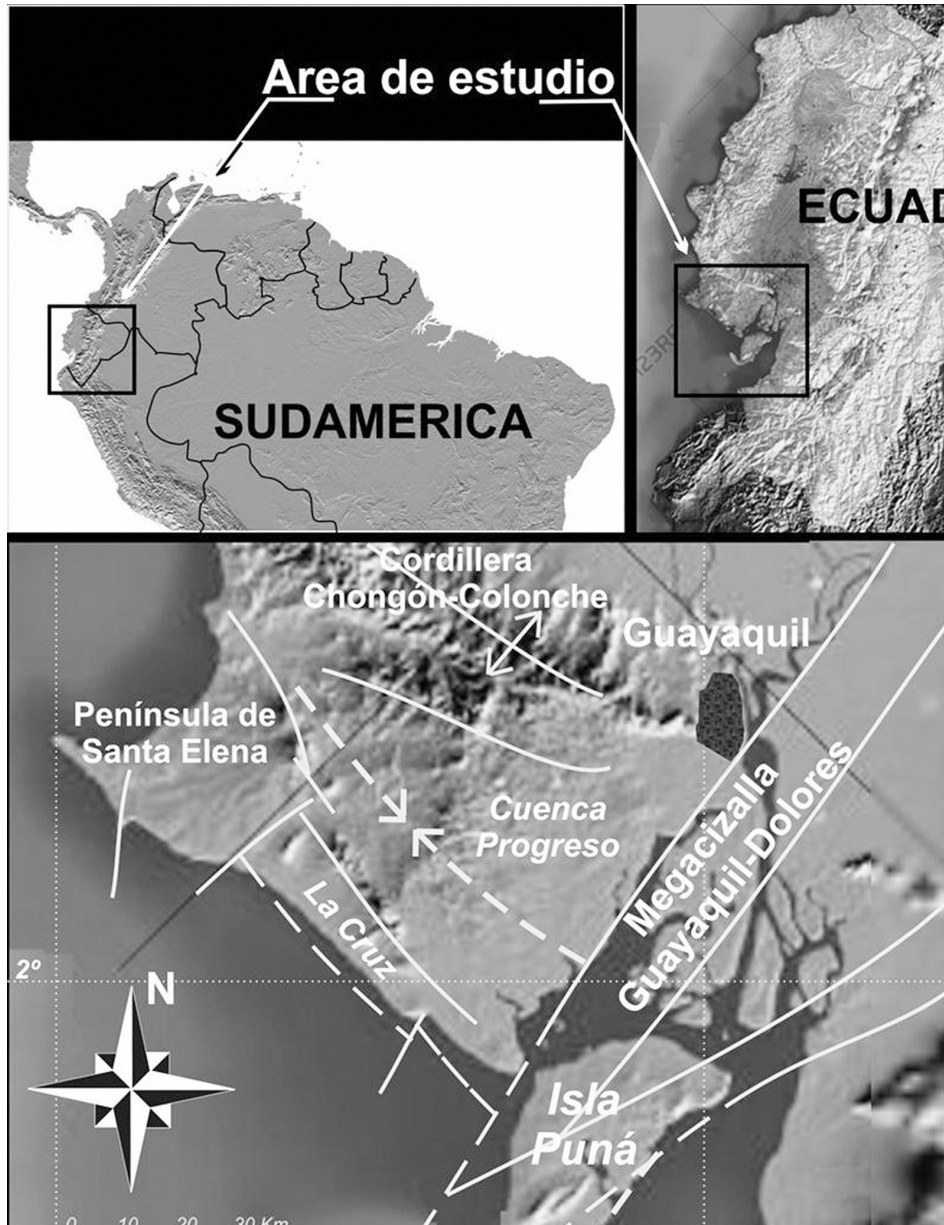


Figura 3 Área de estudio. (Lorenzo et al, 2018)

El sur de la costa ecuatoriana ha sufrido compresión, deslizamiento por gravedad, extensión y deformación por deslizamiento desde el Cretácico tardío hasta el Neógeno



(Goossens y Rose, 1973; Feininger y Bristow, 1980; Lebrat et al. 1987; entre otros). Su diversidad estructural refleja la interacción entre las placas de Nazca y la Sudamericana, la subducción de la cresta Carnegie y una fuerte división tensional (Egbue y Kellog, 2010; Alvarado et al., 2016; Yepes et al., 2016).

El antearco ecuatoriano de la zona suroeste se formó después de la acreción de terrenos oceánicos procedentes de plumas y/o arco de islas, como los terrenos Pallatanga y Piñón y sus cubiertas volcánicas relacionadas (Feininger, 1987; Hughes y Pilatasig, 2002; Kerr et al., 2002; Jaillard et al., 2009; Vallejo et al., 2009, Witt et al., 2019).

Los principales episodios tectónicos crearon acomodaciones de la placa de Nazca y la placa sudamericana que superan la subducción de la corteza oceánica. La cuenca antearco de Progreso incluye las subcuencas Esperanza y Jambeli, así como otros grabens (Witt et al., 2006; Witt y Bourgois, 2010). El flanco noreste de la Cuenca Progreso se caracteriza por un colapso significativo del pie y la pared colgante del sistema de fallas de Carrizal (Jaillard et al., 1995).

La cuenca Progreso queda limitada por la cordillera Chongón-Colonche, que representa un fragmento de un antiguo arco paleovolcánico, en el norte; por un prisma acrecionario neógeno formado durante la compleja imbricación de la corteza oceánica a lo largo de la trinchera Perú-Chile en el oeste (el levantamiento de Santa Elena comprendería la zona emergida del prisma acrecionario, comprendido entre la falla La Cruz de dirección general NO-SE y la Falla Posorja de dirección NO-SE, ubicada costa afuera en el Golfo de Guayaquil, constituyendo el margen sur de la Cuenca Progreso (Benítez, 1995) ); en el sur por los Pilares de Zorritos, un basamento cristalino noreste-suroeste que separa las cuencas de Progreso y Talara; y en el este por el terreno alóctono de Piñón, que representa un arco volcánico paleógeno acrecido al cratón sudamericano durante la fase incaica de la orogenia andina (Marocco et al., 1995), como se observa en la Figura 4.

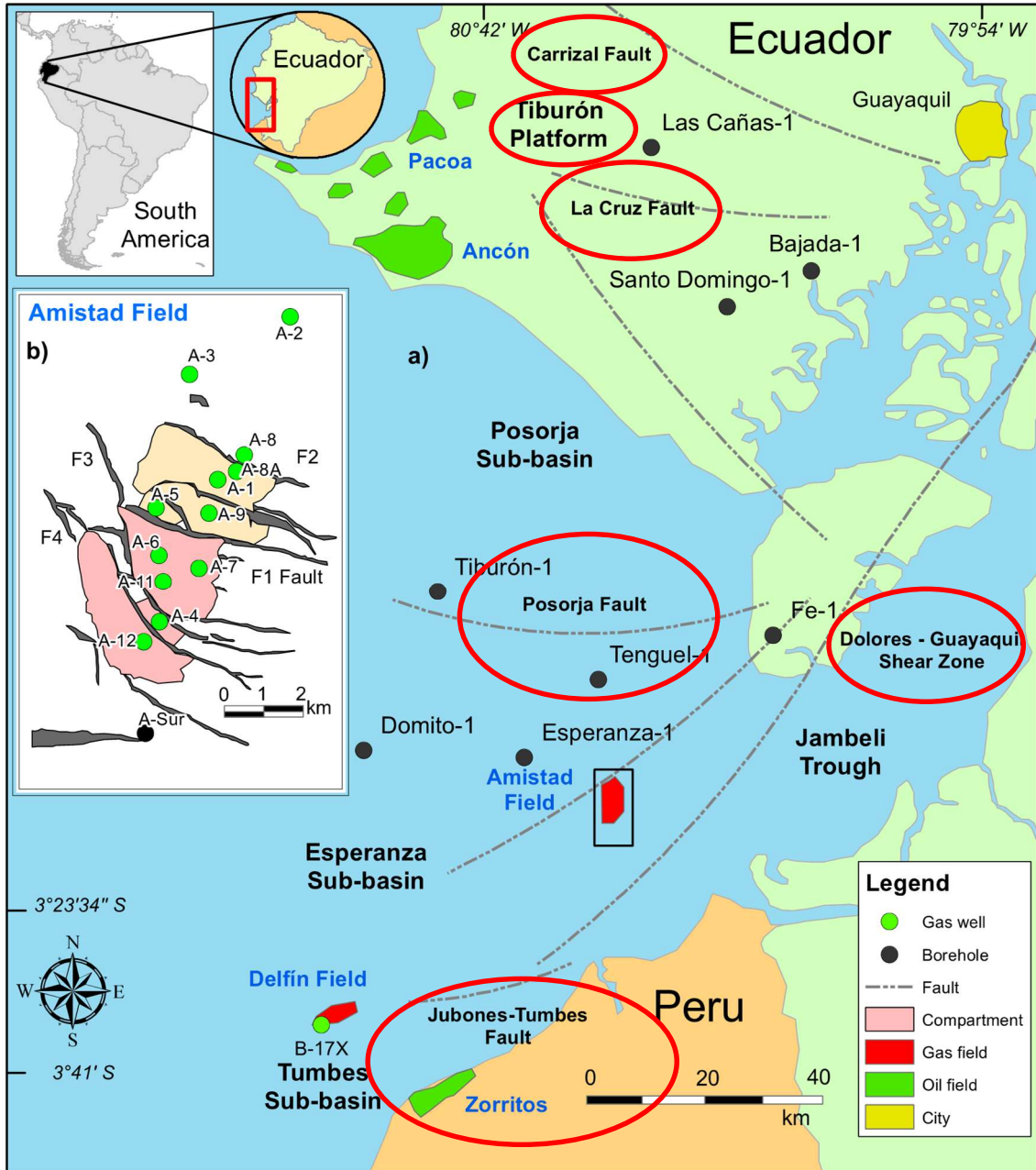


Figura 4. Campo Amistad. Tomado de Guzmán et al., 2022.

La compleja evolución de la cuenca Progreso implicó la aparición del pliegue de la península de Santa Elena y el cinturón de cabalgamientos de sedimentos flysch del Paleoceno al Eoceno medio.

La península de Santa Elena consiste en una antefosa plegada y comprimida que se formó antes de la apertura de la cuenca del Progreso (Marocco et al., 1995). En el Eoceno, la península de Santa Elena sufrió deformación por compresión. Esta deformación compresiva tuvo lugar durante la convergencia ortogonal entre las placas

de Nazca y Sudamericana y puede estar relacionada con el salto de subducción hacia el oeste con deformación concomitante de la secuencia de flysch anterior (Benítez, 1995).

La colisión y acreción producida en el periodo comprendido desde el Cretácico tardío a mediados del Eoceno del terreno oceánico Piñón contra la Placa Sudamericana saltó hacia el oeste y se produjo un empuje al oeste de la falla de La Cruz (Daly, 1989). Por lo tanto, un sistema de compresión imbricado arraiga por debajo del sistema de fallas de La Cruz que forma los cerros de Estancia, que es la expresión superficial del pliegue y el cinturón de cabalgamientos de Santa Elena (Benítez, 1995). La compresión también está presente a lo largo de la Cordillera Chongón-Colonche, donde las formaciones Cayo y Piñón han sido imbricadas por un conjunto de pliegues y cabalgamientos (Luzieux et al., 2006).

La cuenca antearco de Progreso se habría formado por procesos transtensionales durante la rotación de Chongón-Colonche (Roperch et al., 1987). Tanto la falla de Carrizal como un cinturón de pliegues y cabalgamientos bien desarrollado respaldaron el origen de la rotación del bloque de esta cuenca profundamente hundida (Higley, 2004). En este sentido, la apertura y extensión de la cuenca de Progreso tuvo lugar cuando se produjo la rotación en sentido antihorario de la Cordillera Chongón-Colonche en el periodo comprendido entre el Oligoceno y el Mioceno temprano. Esta rotación e inclinación de los bloques dentro de la nueva cuenca Progreso refleja una extensión penetrante asociada con el hundimiento generalizado de la cuenca (Sheperd y Moberly, 1981). Esta interpretación es similar a la propuesta para la Cuenca de Los Ángeles (Luyendyk et al., 1985).

Más tarde, una segunda etapa tectónica del Mioceno medio a tardío implicó una elevación renovada de las montañas andinas y la deposición de la sección del Neógeno del sudoeste ecuatoriano, que tiene más de 10 km de espesor en el Golfo de Guayaquil (Jaillard et al., 1995; Deckelman et al., 2008).

Por último, la inversión tectónica refleja un cambio en el patrón de esfuerzos de la cuenca en relación con los procesos transtensionales asociados a la megafalla transcontinental Dolores-Guayaquil (Lebrat et al., 1987), que es una zona de llave

tectónica que comienza en alta mar al NW de la cuenca de Talara y se extiende a lo largo de la costa a través de la Cuenca Progreso hasta atravesar el continente de América del Sur (Dumont et al., 2005).

La transtensión posterior al Mioceno a lo largo de esta zona de cizalla formó el canal Jambelí, un semi graben con una punta monoclinal hacia el noroeste que representa la extensión más al sur de la cuenca Progreso, que ha sido desplazada y vuelta a deformar por la megafalla lateral derecha Dolores-Guayaquil (Moberly et al., 1982).

Se ha descrito el desarrollo de varios semi grabens separados por altos estructurales hacia el sudoeste del canal Jambelí en la costa del Golfo de Guayaquil del Plioceno al Pleistoceno (Witt y Bourgois, 2010). Este estilo estructural parece continuar hacia la frontera Perú-Ecuador. Estas incipientes subcuencas de separación también pueden estar relacionadas con esfuerzos transtensionales a lo largo de la megafalla Dolores-Guayaquil (también denominada zona de cizalladura de Pallatanga en SW Ecuador) y fueron invertidas por procesos de transpresión tardía (Dumont et al., 2005). Sin embargo, las curvaturas a lo largo de esta zona de cizalladura transcontinental y los pasos a la derecha causaron la inversión tectónica y la formación de pliegues en escalones (Kraemer et al., 2001). De hecho, la nueva cuenca Progreso también podría interpretarse como una superposición de semi grabens con zona de alojamiento de bajo relieve en el centro de la cuenca (Witt y Bourgois, 2010). Además, la isla de Puna fue originalmente una cuenca transtensional que ha sido invertida por procesos transpresivos formando una serie de estructuras en flor (Witt et al., 2006). El campo Amistad también es otro ejemplo cercano de estructura positiva en flor (Kraemer et al., 2001).

El origen y la evolución de la Cuenca Progreso estuvieron dominados por fallas extensionales. La sobreimpresión de esta cuenca se llevó a cabo mediante fallas de deslizamiento lateral derecho desde el Mioceno tardío en adelante. En consecuencia, se produjo una falla normal a gran escala durante la rotación en sentido antihorario de la Cordillera Chongón-Colonche a lo largo del sistema de fallas de La Cruz (Luzieux et al., 2006).

Esta estructura evolucionó de una falla inversa profundamente enraizada a una falla de deslizamiento lateral derecho con un componente de deslizamiento por inmersión normal, mientras que la falla de Carrizal formó el sistema de contrafallas en abanico al este.

La Cuenca Progreso, definida por estas dos fallas, es asimétrica. Los impulsos imbricados también se enraizaron a lo largo de la falla de La Cruz, que luego retrocedió durante la extensión del Oligoceno al Mioceno (Feininger y Bristow, 1980). En la plataforma de Santa Elena y Tiburón hacia el este, se produjeron fallas de deslizamiento de tendencia NW-SE desde el Oligoceno hasta la mitad del Mioceno. En contraste, el sur del Golfo de Guayaquil ha sufrido fallas de deslizamiento de tendencia NE-SW desde el Mioceno tardío. Este cambio de orientación puede estar relacionado con variaciones en el movimiento relativo entre las placas de Nazca y Sudamérica (Pardo Casas y Molnar, 1987).

Las fallas de Carrizal y Chongón-Colonche son lítricas en profundidad y se separaron en la parte superior del Grupo Azúcar (Jaillard et al., 1995). Las fallas antitéticas a la estructura de La Cruz también están presentes, aunque tienen saltos de falla más pequeños. Estas últimas fallas se invirtieron durante el Neógeno debido a la incisión de la zona de corte de Pallatanga (Luyendyk et al, 1985). Además, los sistemas de fallas Posorja y La Cruz separan, respectivamente, el Bloque Santa Elena de la subcuenca Posorja y la Plataforma Tiburón (Jiménez, 1985).

Finalmente, el deslizamiento por gravedad puede estar relacionado con el último colapso orogénico extensional del pliegue y el cinturón de cabalgamientos de Santa Elena. La rotación del oligoceno en sentido antihorario de la Cordillera Chongón-Colonche puede haber desencadenado el hundimiento regresivo y el deslizamiento por gravedad de grandes láminas de rocas más antiguas. En este sentido, las fallas de Carrizal y Chongón-Colonche fueron precursoras de estas láminas deslizantes por gravedad. La rotación antes mencionada también estuvo acompañada de fallas lítricas al oeste del sistema de fallas de La Cruz (Sheperd y Moberly, 1981). Cabe señalar también que las fallas normales en la cuenca Progreso se han mantenido activas desde el plioceno hasta el holoceno, como lo demuestra la deformación de los sedimentos del fondo marino (Jaillard et al, 1995).

Los sistemas de desprendimiento de Posorja y Jambelí son desde el punto de vista tectónico características muy importantes de la Cuenca Progreso y ambos representan semi grabens con desprendimientos por inmersión opuestos.

El sistema de fallas de transferencia Puná-Amistad con tendencia NE-SW limita las subcuencas de Esperanza y Jambelí, lo que denota que la evolución de ambas subcuencas está estrechamente controlada por los dos despegues mencionados anteriormente en profundidad (Witt y Bourgois, 2010).

El mayor período de deformación tectónica en el Golfo de Guayaquil tuvo lugar durante la época del Pleistoceno. Los esfuerzos tensionales de tendencia N-S caracterizan al Pleistoceno en todo momento. El sistema de fallas más occidental Domito, con tendencia N-S, marca el límite de la subcuenca Esperanza (Calahorrano et al., 2008).

En el Pleistoceno temprano y medio, tuvo lugar el hundimiento de las subcuencas de Esperanza y Jambelí. Desde el Pleistoceno tardío hasta la actualidad, la actividad tectónica está restringida a lo largo de las fallas normales que delimitan la subcuenca de Esperanza (Witt et al., 2006).

La estructura de Amistad tiene una orientación N-S y consiste en un gran anticlinal con falla diferencial que parece haber sido, parcial o totalmente, elevado como resultado de la tectónica del basamento, el flujo de lutitas o ambos. Esta elevación tectónica del basamento puede estar asociada con la proximidad de la zona de subducción. Además, la estructura en flor asociada tiene la apariencia de fallas causadas por la elevación y el diapirismo.

El campo Amistad está situado en el lado este de la zona de falla Amistad-Puná. El mecanismo de captura lateral se produce mediante un cierre simple por inmersión en todas las direcciones, excepto en la parte NO de la estructura donde el cierre se produce por la zona de falla de tendencia NE-SW. Se desconoce si existe comunicación a través de la zona de falla o lateralmente en la parte sur de la estructura donde la zona de falla termina dentro del contorno de cierre representativo del contacto hidrocarburo / agua. Las fallas locales también pueden haber afectado la comunicación en todo el reservorio y, de hecho,

pueden haber causado la separación en compartimentos más pequeños (Barzallo y Bermúdez, 2016), como se observa de nuevo en la Figura 5.

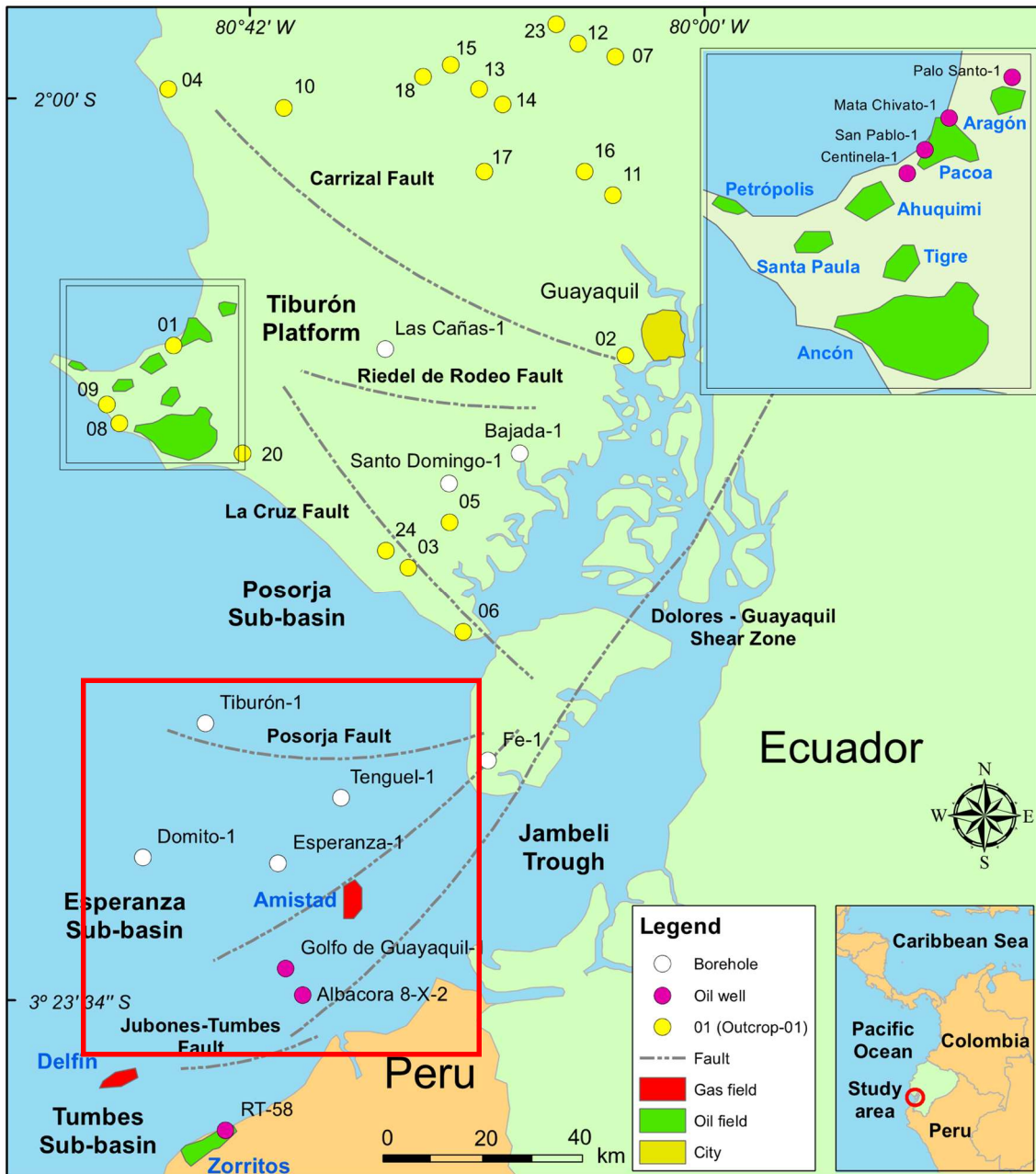


Figura 5. Santa Elena. Tomado de Márquez et al., 2022.

## 2.2. Marco estratigráfico

La columna estratigráfica generalizada que es representativa de la costa sur de Ecuador comprende rocas sedimentarias del Cretácico y Cenozoico, tal y como se observa en la Figura 4, al final del presente capítulo.

El registro sedimentario del suroeste de Ecuador comienza durante el Cretácico tardío con los depósitos volcánicos de aguas profundas de las formaciones Cayo, Santa Elena y Guayaquil en un entorno de arco insular. Se cree que después, SW Ecuador fue acrecionado hace aproximadamente 58 Ma. Este proceso dio lugar a los depósitos turbidíticos ricos en cuarzo de la Formación Azúcar, lo que constituye el relleno de una cuenca de pendiente de talud temprana (Benítez, 1995; Jaillard et al. 1995, Witt et al 2019).

Los pozos de Delfín tienen una estratigrafía que comprende las secuencias del Mioceno temprano al Pleistoceno temprano, incluidas las formaciones Heath, Zorritos, Cardalitos, Tumbes, Mal Pelo y La Cruz (desde la base hasta la parte superior). La determinación de las deposiciones y la edad de cada formación se realizó mediante datación radiométrica y métodos bioestratigráficos (Olsson, 1939; Thalman, 1946; Stainforth, 1948; Keller et al., 1997; entre otros).

El basamento (formación Piñón del Cretácico temprano) tiene más de 1000 m de espesor y consta de lavas almohadilladas, wehrlitas, flujos de pórfidos toleíticos de basalto-andesita asociados con brechas hialoclásticas y acumula gabros intruidos por doleritas masivas que forman una densa red de diques y sills (Lebrat et al., 1987; Luzieux et al., 2006). La base de la Formación Piñón es desconocida y en la parte superior está superpuesta de manera discordante la Formación Calentura. Esta unidad documenta el desarrollo temprano de un arco volcánico subacuático intraoceánico (Jaillard et al., 1995).



## **2.2.1 Cretácico**

### **Cretácico Superior**

#### **Cenomaniense-Coniaciense/Santoniense-Campaniense:**

La sección estratigráfica del Cretácico Superior comprende el Grupo Chongón (Bristow, 1976). Este grupo incluye las unidades Calentura, Cayo y Guayaquil desde la base hasta la cima, respectivamente (Moreno, 1983).

**La Formación Calentura** consta de casi 200 m de lutitas, calizas y turbiditas de color gris oscuro a negro, ricas en materia orgánica, intercaladas con tobas y brechas de lapilli de grano fino a medio. Los foraminíferos de esta unidad se reemplazan al menos parcialmente por sílice derivada de la desvitrificación del vidrio volcánico en lugar de los organismos silíceos (Benítez, 1995). La Formación Calentura es una secuencia de plataforma depositada en condiciones anóxicas marinas (Arthur y Schlanger, 1979).

**La Formación Cayo** puede describirse como una secuencia gruesa (al menos 2000 m) de conglomerados, areniscas volcánicas y brechas interestratificadas con lutitas tufáceas y tobas de lapilli de color gris oscuro a gris verdoso, rítmicamente depositadas en capas (Luzieux et al., 2006). La base y la parte superior de esta formación son de transición a las formaciones de Calentura y Guayaquil, respectivamente (Jaillard et al., 1995).

#### **Maastrichtiense-Paleoceno Temprano**

**La Formación Guayaquil** comprende una secuencia de tobas silicificadas entremezcladas con cherts finos, limo duro y areniscas volcánicas, y finas divisiones de lutitas duras. El grosor de esta unidad varía de 270 a 465 m. Se interpreta que esta unidad se deposita en un ambiente de pendiente superior suave durante una disminución de la actividad volcánica (Bristow y Hoffstetter, 1977; Keller et al., 1997). En el Bloque de Santa Elena, la denominada Formación de Santa Elena es de edad equivalente a la Formación de Guayaquil en la Plataforma Tiburón y otras áreas en la costa sur de

Ecuador. Por lo tanto, la litología de estas dos últimas unidades es muy similar (Jaillard et al., 1995).

### **2.2.2 Paleógeno**

#### **Paleoceno Tardío-Eoceno Inferior**

El registro correspondiente al Cenozoico temprano en el montículo marino del Bloque Santa Elena y el Banco de Perú está representado por los grupos Azúcar y Ancón de edad Paleoceno y el Eoceno, respectivamente (Higley, 2004).

El Grupo Azúcar (~ 1500 m de espesor) ha sido reportado como una facies conglomerática que separa dos facies areno-arcillosa, características de ambientes de abanico submarino (Lorenzo et al, 2018).

Está constituido por las formaciones Estancia, Chanduy y Engabao, que representan rocas de yacimientos importantes (valores de porosidad de 4 a 14% y permeabilidad promedio de 5 mD) en los campos Ancón, Tigre y Santo Tomás. (Moreno, 1983).

**La Formación Estancia** consiste en arenisca micácea verde a gris verdoso intercalada con lutitas duras que contienen pequeñas concreciones calcáreas y finas capas de conglomerados (Jaillard et al., 1995). La unidad Estancia se superpone discordantemente a la Formación Guayaquil y la Formación Chanduy la superpone concordantemente (Bristow y Hoffstetter, 1977).

**La Formación Chanduy** es una secuencia de aproximadamente 1200 m de conglomerados bien redondeados y de capas gruesas que se inclinan hacia arriba dentro de una secuencia de areniscas de estratos gruesos intercaladas con capas de lutitas delgadas. Sus facies representan depósitos de relleno de canales y valles submarinos (Lowe, 1982). Esta unidad se distingue de la Formación Estancia por la presencia de gruesas capas de arenisca y por un mayor endurecimiento (Moreno, 1983). También

denominada Formación Atlanta, constituye el principal reservorio de la región (Benítez, 1995).

**La Formación Engabao** comprende capas delgadas de lutitas de color gris oscuro, areniscas y conglomerados de cuarcita (Bristow y Hoffstetter, 1977). Esta unidad se superpone transicionalmente a la Formación Chanduy y está discordantemente debajo de la secuencia del Eoceno. La Formación Engabao carece de fósiles y se interpreta como una pendiente o un talud hacia la plataforma exterior (Benítez, 1995).

### **Eoceno**

La sedimentación eocena en la zona de estudio está representada por el Grupo Ancón, de aproximadamente 1000 m de espesor, el cual se compone de las siguientes formaciones; Formación Passage Beds, la Formación Clay Pebble Beds, la Formación Socorro, la Formación Seca y la Formación Punta Ancón (Jaillard et al., 1995). Adicionalmente se presenta la Formación San Eduardo, como elemento de transición de este grupo.

**La Formación Passage Beds** está compuesta por intercalaciones de arenisca calcárea de grano grueso y areniscas que se dispone discordante sobre el Grupo Azúcar (Lorenzo et al, 2018). Subyace transicionalmente a la unidad Clay Pebble Beds y comprenden una secuencia batial de areniscas intercaladas con lutitas y arcillas (Benítez, 1995).

**La Formación Clay Pebble Beds** consiste principalmente en lutitas y lutitas gruesas, sin estructura, con clastos embebidos con un tamaño máximo de hasta 8 cm, correspondiente a sedimentos turbídicos característicos de corrientes submarinas de alta densidad (Lorenzo et al, 2018). Esta formación tiene un espesor máximo de 750 m y se interpreta que se depositó en un entorno de pendiente (Benítez, 1995). Esta formación incluye un banco de areniscas aislado denominado Formación Santo Tomas, el cual está considerado como nivel productor en el campo Ancón. (Lorenzo et al, 2018). La Formación Clay Pebble es el principal reservorio en el campo petrolífero de Santa Paula en la Península de Santa Elena (Higley, 2004).

**La Formación Socorro** es una secuencia clásica de lutitas, y limolitas intercaladas con areniscas. Las lutitas no son calcáreas, y existen perforaciones horizontales significativas en sus bases por algunos lentejones de limolitas y areniscas. En general, está concordantemente cubierta por la Formación Seca y su base está en transición con la Formación Clay Pebble Beds (Jaillard et al., 1995). Se interpreta que estas lutitas y areniscas son de carácter turbidítico, características de zona de transición entre abanicos de talud y canales de plataforma continental (Lorenzo et al, 2018), por lo tanto la Formación Socorro ha sido depositada en un entorno de plataforma exterior de aguas profundas. Las corrientes turbidíticas podrían haber sido el principal agente que transportaba los clastos gruesos a la Cuenca Progreso (Benítez, 1995). El reservorio de Socorro tiene buenas porosidades (15 a 20%) y permeabilidades, lo que representa casi un tercio de la producción en el campo petrolífero de Ancón (Higley, 2004).

**La Formación Seca** comprende lutitas yesíferas grises a marrones (Dickinson y Suczek, 1979), características de depósitos de plataforma y abanicos submarinos, intercaladas con lutitas limosas y areniscas finas, con base erosiva de la Formación Punta Ancón que corresponden a depósitos marinos próximos al (Lorenzo et al, 2018),. Las rocas arcillosas de las formaciones Seca y Clay Pebble Beds actúan como sellos superiores (Jaillard et al., 1995).

**La Formación Punta Ancón** consta de areniscas tobosas gruesas con finas capas intercaladas de lutitas, que se depositaron en un entorno de plataforma exterior (Benítez, 1995). La base de la formación también es un contacto de falla con la Formación Seca (Dickinson y Suczek, 1979).

**La Formación San Eduardo** consiste en una secuencia de calizas fosilíferas de color crema a amarillo (Bristow y Hoffstetter, 1977). Estas calizas se depositaron en un ambiente de batial a plataforma exterior y el contacto superior de esta unidad parece ser de transición con el Grupo Ancón (Benítez, 1995).

En la Península de Santa Elena, tras las formaciones eocenas hay una discordancia erosiva que indica la pérdida de las formaciones de edad más temprana, hasta llegar al Pleistoceno

con la Formación Tablazo, la cual son niveles calcáreos marinos aterrazados. (Lorenzo et al, 2018)

### **Oligoceno**

En el Oligoceno se depositó una serie terrígena compuesta por areniscas, conglomerados, limolitas y arcillas, con una alta variabilidad lateral y pobremente clasificadas. (Lorenzo et al, 2018).

**La Formación Zapotal** consiste en una secuencia de conglomerados imbricados, areniscas de textura guijarrosa con fósiles marinos, tobas y lutitas de carbón o capas delgadas de carbón (Bristow y Hoffstetter, 1977). La Formación Zapotal marca la transición del sistema acumulativo y post-acumulativo al depocentro (lugar de máxima deposición) de la cuenca de antearco. Los afloramientos de la Formación Zapotal se encuentran en el borde occidental de la Cuenca del Progreso (incluida su extensión más meridional a través de la Isla Puná) y están delimitados al oeste por las Colinas Estancia (Witt, 2019) La presencia de tobas de ceniza sugiere vulcanismo contemporáneo a la deposición de esta unidad. La Formación Zapotal está en contacto de transición con las unidades superpuestas Villingota / Dos Bocas y es discordante con el Grupo Ancón subyacente. Su espesor máximo (1000 m o más) está en Daular en la Plataforma Tiburón, decreciendo hasta los 220 m en el borde de la cuenca (Benítez, 1995; Jaillard et al., 1995, Witt et al., 2019). La asociación de fauna reportada cerca del pueblo de Zapotal es muy similar a la reportada en la Formación Máncora en Perú (Olsson, 1931). La Formación Zapotal fue depositada por abanicos aluviales que tenían su frente cerca de la costa (Dickinson y Suczek, 1979). La Formación Zapotal también es una unidad de depósito importante en la Cuenca Progreso (Higley, 2004).

### **2.2.3 Neógeno**

El registro del Neógeno en el Golfo de Guayaquil se superpone a un basamento Cretácico de corteza oceánica acrecionada al norte de la megafalla Dolores-Guayaquil, y a corteza continental del Paleozoico al sur de la falla Jubones-Tumbes (Alvarado et al., 2016).

Recordamos que la secuencia del Mioceno está ausente en la Península de Santa Elena (Benítez, 1995).

## **Mioceno**

### **Mioceno Inferior**

El Mioceno inferior está representado por dos formaciones compuestas por arcillolitas grises correspondiente a un máximo transgresivo en el área Dos Bocas y Villingota. (Lorenzo et al, 2018).

**La Formación Dos Bocas** comprende una secuencia de lutitas grises oscuras, resistentes, ricas en foraminíferos y diatomeas intercaladas con areniscas y conglomerados (Bristow y Hoffstetter, 1977). Las areniscas intercaladas documentan pulsos de extensión durante la apertura de la Cuenca del Progreso o la presencia de masas de tierra cercanas. Se puede interpretar que la Formación Dos Bocas se deposita en la plataforma exterior en entornos de pendiente, con circulación oceánica relativamente restringida (Benítez, 1995).

**La Formación Villingota** se compone principalmente de lutitas diatomáceas ligeramente tobáceas (Bristow y Hoffstetter, 1977). En esta última unidad las facies laterales parecen ser equivalentes a la Formación Dos Bocas y ambas subyacen concordantemente a la Formación Subibaja y se correlacionan con la Formación Heath peruana. Se interpreta que la Formación Villingota se deposita en un ambiente de plataforma durante el afloramiento costero (Benítez, 1995).

### **Mioceno medio**

Los depósitos correspondientes al Mioceno medio son interestratificaciones de arcillolitas oscuras y areniscas gruesas mal seleccionadas. (Lorenzo et al, 2018).

**La Formación Subibaja** es una secuencia de areniscas, limolitas y lutitas (Bristow y Hoffstetter, 1977). Esta unidad marina de transicional representa la progradación de lóbulos ricos en arena en una plataforma fangosa durante un ciclo regresivo (Benítez,

1995). Las lutitas de las formaciones de Villingota, Dos Bocas y Subibaja actúan como sellos superiores para depósitos arenosos intercalados (Higley, 2004; Deckelman et al., 2008).

**La Formación San Antonio** es una secuencia de ciclos ascendentes de algas coralinas y packstones foraminíferas y rocas carbonatadas intercalados con limolitas calizas y wakestones ricas en algas (Bristow y Hoffstetter, 1977). Dichos ciclos representan variaciones laterales de energía desde lagoon a ambientes perimareales.

La distribución de esta unidad puede estar restringida al oeste del Golfo de Guayaquil, y mientras que su contacto inferior se interpreta que se superpone discordantemente a la Formación Subibaja, el contacto superior subyace de forma concordante a la Formación Progreso (Benítez, 1995). La unidad Subibaja, a su vez, consta de areniscas productoras de petróleo cementadas con calcita y de lutitas y conglomerados limosos (Bristow y Hoffstetter, 1977; Deckelman et al., 2008).

### **Mioceno superior**

En el Mioceno superior se depositó la Formación Progreso, que se compone de interestratificaciones de areniscas y lutitas marrones, calcáreas y ricas en fósiles características de medios marinos poco profundos o de transición.

**La Formación Progreso** comprende lutitas interestratificadas con areniscas limosas. Se estima que su grosor máximo es de 1400 m o más y se superpone y subyace transicionalmente a las unidades Subibaja y Puná. La base de la Formación Progreso se depositó en un ambiente marino poco profundo, mientras que la parte superior (conocida como Miembro de Cerro Mala) representa sedimentación fluvio-deltaica (Benítez, 1995). Al sur de la cuenca Progreso, en el campo Amistad, la Formación Progreso contiene lutitas relativamente gruesas, que pueden comportarse como sellos de presión importantes (Higley, 2004) y areniscas productoras de gas con porosidad y permeabilidad de hasta 30% y 20 mD (Deckelman et al., 2008).

## **Plioceno**

Esta edad está representada por la Formación Puná, compuesta por intercalaciones de lutitas con limolitas y areniscas depositadas en ambiente estuarino.

**La Formación Puná** representa sedimentación superficial poco profunda. En la base, esta unidad es una secuencia de areniscas de transición de 115 a más de 1000 m de espesor, intercaladas con limolitas y conglomerados masivos (Benítez, 1995) El Miembro Placer superpuesto comprende areniscas blandas, arcósicas y endurecidas entremezcladas con limolitas masivas y tobas volcánicas (Bristow y Hoffstetter, 1977)., El Miembro Lechuza es el más alto en la Formación Puná y se compone principalmente de limolitas grises y verdes con lentejones de areniscas. Ambas formaciones fueron depositadas en ambientes deltaicos y estuarinos con un aporte significativo de sedimentos siliciclásticos por ríos con meandros (Benítez, 1995). Estos dos últimos miembros están discordantemente limitados por los horizontes sedimentarios subyacentes y suprayacentes. La secuencia del Plioceno no está presente en la Península de Santa Elena (Deckelman et al., 2008).

### **2.2.4 Cuaternario**

#### **Pleistoceno**

Por último, está **la Formación Tablazo**, del Pleistoceno, (Benítez, 1995). Esta formación tiene un marco cronoestratigráfico complejo y aún no completamente resuelto. (Cadena et al., 2017). Alcanza un espesor de hasta 40 m y está compuesta de

areniscas calcáreas, arenas, calizas arenosas y conglomerados finos. Los depósitos están cortados por numerosos lechos fluviales, habitualmente secos (Spillmann, 1940, Lindey et al 2015). La formación Tablazo se superpone discordantemente a depósitos terciarios (Eoceno y Mioceno) de calizas, lutitas, areniscas y conglomerados, principalmente (Sheppard, 1937; IGM, 1974). Estos depósitos incluyen la formación Zapotal (Eoceno superior-Oligoceno inferior), el grupo Ancón (medio eoceno superior) y el grupo Azúcar (Paleoceno inferior y Eoceno medio). (Lindey et al 2015).



System	Series	Stages	Santa Elena Peninsula	Progreso Basin	Tumbes Sub-basin		
Cenozoic	Neogene	Pleistocene	Tablazo	Tablazo	Tablazo		
		Pliocene	Piacenzian			La Cruz	
			Zanclean		Lechuza	Mal Pelo ■	
		Messinian	Placer		Tumbes ■		
		Miocene	Tortonian		Puna	Cardalitos	
			Serravallian		Cerro Mala ■	Zorritos ■	
			Langhian		Progreso ■		
			Burdigalian		San Antonio	Heath ●	
			Aquitanian		Subibaja ■		
			Paleogene		Oligocene	Chattian	
	Rupelian	Zapotal					
	Eocene	Priabonian					
		Bartonian		San Eduardo ●		San Eduardo ●	
				Punta Ancón		Punta Ancón	
				Seca		Seca	
		Lutetian		Socorro ● ■		Socorro ●	
	Ypresian	Clay Pebble ■		Clay Pebble			
	Paleocene	Thanetian		Engabao	Engabao		
		Selandian		Chanduy ■	Chanduy		
		Danian	Estancia	Estancia			
Cretaceous	Late	Maestrichtian	Guayaquil	Guayaquil			
		Campanian	Cayo	Cayo			
		Santonian	Calentura	Calentura			
	Early	Coniacian					
		Turonian					
		Cenomanian					
		Albian	Piñón	Piñón			

Figura 6. Secuencia estratigráfica.

# **MARCO TEÓRICO**

### **3.1 Definición de sistema petrolero.**

Se puede definir un sistema petrolero como un sistema natural que incluye una serie de elementos y procesos geológicos que van a permitir la existencia de un yacimiento de petróleo o de gas. (Lorenzo y Morato, 2018). Puede incluir la totalidad de una cuenca o solo alguna parte de ésta (Lorenzo, 2014).

Para definir este sistema hay que tener en cuenta varias consideraciones, siendo las más importantes las siguientes:

- Los elementos (materia orgánica y sedimentos principalmente) que entran en la cuenca de depósito.
- Cuándo empieza la transformación de estos elementos y bajo qué condiciones se lleva a cabo dicha transformación.
- Cuándo y dónde se generan el petróleo y/o el gas
- Cómo se produce la acumulación del petróleo y/o el gas y dónde se acumulan.

### **Partes del sistema petrolero**

Según afirmó Huc en 2004, los elementos de un sistema petrolero son: roca madre, roca almacén, roca sello y trampa (Lorenzo, 2014).

### **3.2 Roca madre**

La roca madre, o la roca fuente de hidrocarburos, es la secuencia sedimentaria de grano fino, que puede ser o que puede haber sido capaz de generar hidrocarburos en algún momento de su historia geológica (Lorenzo y Morato, 2018).

Sabiendo que las partículas orgánicas van a ser de tamaño muy fino, y que esto implica que sedimenten en ambientes tranquilos, las rocas madres van a ser en su gran mayoría

alguna de las siguientes: lutitas, rocas calcáreas, margas y carbón (Lorenzo y Morato, 2018).

La materia orgánica que se puede encontrar en una roca sedimentaria se puede dividir en dos fracciones, según la etapa de maduración en la que se encuentre (Lorenzo, 2014):

Querógeno: es un sólido amorfo de color oscuro. Es el producto final de la diagénesis de la materia orgánica que está diseminada por las rocas sedimentarias. Proviene de las huminas, material insoluble de los sedimentos recientes. La principal diferencia radica en que en las huminas existe importante fracción hidrolizable, que desaparece con la diagénesis (Tissot y Welte, 1984).

Desde el punto de vista químico, constituye la fracción de la materia orgánica insoluble en medios ácidos, alcalinos o en solventes orgánicos (Lorenzo, 2014).

Bitumen: Son sustancias naturales, producto de las transformaciones que sufre el querógeno durante la catagénesis. Están compuestas principalmente por carbono e hidrógeno y casi siempre asociadas con materia mineral, en la cual la fracción no mineral es soluble en disulfuro de carbono. El petróleo es una forma de bitumen (Hunt, 1996).

Porcentualmente, a nivel mundial, cada tipo de roca madre representa los siguientes valores:

Lutitas 65 %

Carbonatos 21 %

Margas 12 %

Carbón 2 %

Se pueden seguir dos criterios para la clasificación de las rocas madre, en función de la génesis de hidrocarburos y en función de la expulsión de hidrocarburos (Lorenzo y Morato, 2018)

**En función de la génesis de hidrocarburos, se tienen los siguientes tipos:**

Rocas generadoras efectivas, cuando han alcanzado las condiciones de presión y temperatura (madurez térmica) para generar y expulsar hidrocarburos.

Rocas generadoras posibles, que son aquellas que probablemente hayan generado y expulsado hidrocarburos, pero su potencial generador no ha sido evaluado.

Rocas generadoras potenciales, que son las rocas con la cantidad y calidad de materia orgánica idóneas para generar hidrocarburos. (Lorenzo, 2014; Roca, 2017)

**En función de la expulsión de hidrocarburos, se tienen los siguientes tipos:**

Roca generadora activa. Se define como la roca que está generando y expulsando hidrocarburos en el momento crítico del sistema petrolero.

Roca generadora inactiva. Es una roca que, aunque ha detenido la generación y la expulsión de hidrocarburos, todavía mantiene potencial generador.

Roca generadora agotada. Es una roca que ya se encuentra en una fase postmadura, ha parado de generar petróleo, aunque todavía puede generar agua y/o gas seco.

Los principales factores para evaluar una roca, para comprobar si puede ser una fuente de hidrocarburos son los siguientes:

Contenido en materia orgánica. Debe contener un mínimo de materia orgánica de 0,5 a 1 %. La cantidad de materia orgánica se mide mediante el porcentaje de carbono total.

Tipo de materia orgánica. Va a estar representada por el tipo de querógeno presente en la roca sedimentaria (Hunt, 1996).

El querógeno puede considerarse como una mezcla de núcleos aromáticos que están enlazados químicamente por medio de una matriz parafínica rica en hidrógeno (Durand, 1980).

Existen varios tipos de querógeno, tal y como se observa en la Tabla 1.

Tipo	H/C	O/C	Ambiente sedimentario	Características
I	1.5	<0.1	Lacustre. Ambiente reductor. Material de origen algal	Mucho material lipídico. Hidrocarburos lineales de cadena larga. Bajo contenido en anillos poliaromáticos y en compuestos heteroatómicos. Oxígeno se presenta formando enlaces tipo éster.
II	1.2-1.5	0	Mixto marino-terrestre. Condiciones reductoras	Los núcleos poliaromáticos son más abundantes. Hay una gran cantidad de anillos nafténicos. El oxígeno se presenta en forma de cetonas, ésteres y ácidos carboxílicos.
III	0.7-1.2	0.2-0.3	Terrestre	Proporción muy alta de núcleos poliaromáticos, cetonas y ácidos carboxílicos. Pocas cadenas alifáticas. Se genera gas principalmente.
IV	0.5	0.25	Materia orgánica retrabajada o muy oxidada.	Muchos núcleos aromáticos y grupos oxigenados. Ausencia de cadenas alifáticas. Poca generación de gas.

Tabla 1. Clasificación básica de los querógenos. Modificada de Lorenzo y Morato, 2018

Madurez térmica de la materia orgánica. Este factor se refiere al estado evolutivo que presenta el querógeno. Se relaciona con la transformación del querógeno en petróleo a través de diferentes etapas de soterramiento y de evolución térmica que va a sufrir la materia orgánica (Lorenzo, 2014).

Las etapas son las siguientes (Roca, 2017):

Diagénesis. Comienza la formación del querógeno, mediante transformaciones químicas y microbiológicas de la materia orgánica. Transcurre en condiciones de soterramiento

somero (100 m aproximadamente) y con una temperatura alrededor de 50°C (Rodríguez, 2008). Los procesos bacterianos son activos, y principalmente van a formar geopolímeros como consecuencia de las alteraciones físicas, químicas y biológicas a las que van a ser sometidos los biopolímeros presentes en la materia orgánica. Los geopolímeros que se forman van a ser los precursores del querógeno. En esta etapa el querógeno que se genera es inmaduro, y existe una mínima generación de hidrocarburos en la roca madre, siendo el principal componente de estos hidrocarburos el metano biogénico (Escobar, 2008).

Catagénesis. La materia orgánica va a sufrir transformaciones debido al incremento de la temperatura y de la presión que se produce como consecuencia de un aumento del nivel de soterramiento. La temperatura asciende de 50°C hasta 150°C y la presión se mantiene entre 300 hasta 1500 bares. Estos cambios fomentan que se produzcan reacciones de craqueo térmico del querógeno y la génesis del bitumen (Tissot y Welte, 1984). En esta etapa, en términos de madurez térmica se localiza la denominada región de la Ventana de petróleo. La ventana de petróleo es el intervalo de profundidad dentro del cual la roca fuente genera y expulsa la mayor parte del crudo (Hunt, 1996). Esta región corresponde al intervalo de temperatura (80°C-140°C) En estas condiciones el querógeno se craquea y se originan moléculas más ligeras, que serán las constituyentes los hidrocarburos líquidos y gaseosos. Estos hidrocarburos posteriormente serán expulsados desde la roca madre hacia la roca almacén por diferencias en los gradientes de presión (Rodríguez, 2008).

Metagénesis. Es la fase final de la alteración de materia orgánica. Tras el proceso de catagénesis, cualquier resto de querógeno en la roca madre puede ser craqueado a gas si la temperatura sube por encima de los 150°C (Lorenzo y Morato, 2018; Rodríguez, 2008; Tissot y Welte, 1984). Por lo tanto, en esta fase se generan principalmente hidrocarburos de bajo peso molecular como el metano termogénico (gas seco), sin formación de hidrocarburos líquidos, pues por encima de la isoterma de 160°C, no existe de manera natural crudo, sino gas. Como se genera grafito (Escobar, 2008)

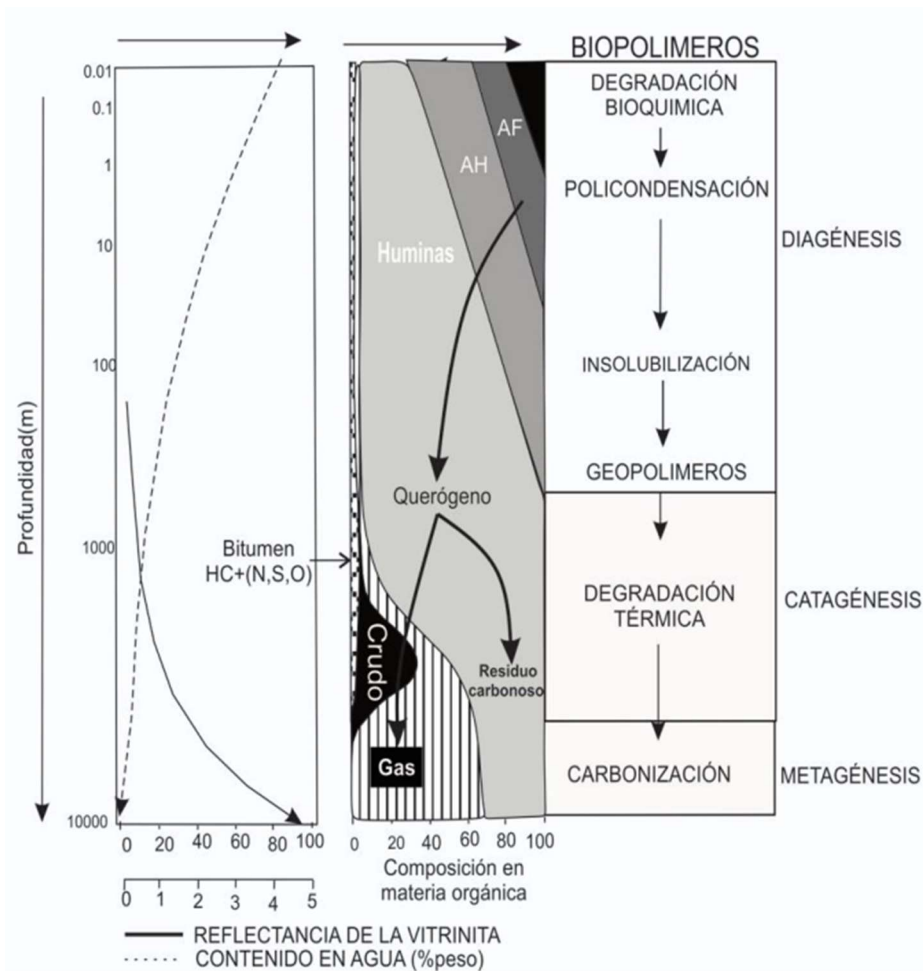


Figura 7. Diagrama de evolución de la materia orgánica con profundidad y temperatura (modificado de Peter y Moldowan (1993) tomado de Lorenzo y Morato, 2018)

### Ambientes de sedimentación

Según afirmaron Tissot y Welte en 1984, la acumulación de materia orgánica está prácticamente restringida a ambientes reductores (Lorenzo, 2014)

En función de la cantidad de oxígeno disuelto en agua, medido en ml de oxígeno molecular por litro de agua, los ambientes marinos y lacustres se pueden clasificar en (Tyson y Pearson, 1991):

- Óxicos, con 2-8 ml de O<sub>2</sub>/l de agua
- Dióxicos, con 2-0,2 ml de O<sub>2</sub>/l de agua
- Subóxicos, con menos de 0,2 ml de O<sub>2</sub>/l de agua
- Anóxicos, con 0 ml de O<sub>2</sub>/l de agua



La mayor parte de la preservación del carbono orgánico en la corteza terrestre ocurre en los sedimentos marinos (Killops y Killops, 1993). Además de un bajo contenido en oxígeno, para la preservación de la materia orgánica se tienen que dar otras dos condiciones. Primera, la concentración de materia orgánica depositada debe ser suficiente y segunda, la deposición de materia orgánica debe llevarse a cabo en medios de baja energía para que sea efectiva (Hunt, 1979).

La situación energética ideal para que se deposite materia orgánica es un balance entre un régimen de baja energía que permita la deposición simultánea de partículas de sedimento del tamaño de arcilla y materia orgánica, y una velocidad de sedimentación no muy alta, que evite la dilución de la materia orgánica por sedimentos inorgánicos (Tissot y Welte, 1984).

### **3.3 Constituyentes del bitumen**

El bitumen está compuesto por una mezcla de hidrocarburos saturados, aromáticos y polares, ligados a átomos de azufre, nitrógeno, níquel y vanadio (Roca, 2017; Lorenzo, 2014).

Se divide en cuatro grupos funcionales: hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA) que van a proporcionar información acerca del origen y condiciones fisicoquímicas del ambiente sedimentario donde se depositó la materia orgánica precursora (Escobar, 2008). Estos grupos funcionales se diferencian entre sí en función de la solubilidad que presentan en distintos solventes orgánicos.

#### **Fracción insoluble en *n*-heptano. Asfaltenos.**

Los asfaltenos constituyen la fracción pesada del crudo. Es la fracción del crudo que es soluble en tolueno o benceno y es insoluble en un exceso de *n*-heptano. Los asfaltenos están constituidos por anillos aromáticos policíclicos complejos unidos a cadenas de cicloalcanos, alquílicas y heterocíclicos (Roca, 2017). Porcentualmente, el carbono aromático constituye cerca del 50% de los asfaltenos, y por elementos, el carbono

comprende entre el 80-85%, el hidrogeno entre el 6-7%, y el heteroátomo más común es el azufre, cuyo contenido es del 4 % (Acevedo et al., 1982)

### **Fracciones solubles en *n*-heptano**

#### **Hidrocarburos saturados: lineales, ramificados y cíclicos**

Constituyen el rango de los alcanos desde C<sub>1</sub> hasta C<sub>40</sub>, abarcando las estructuras isoprenoides (isoalcanos), alifáticas y nafténicas (cicloalcanos) (Tissot y Welte, 1984).

La cantidad de hidrocarburos saturados en el crudo depende de la materia orgánica que fue precursora del bitumen, y también de los procesos que afecten al bitumen. Por ejemplo, si hay un incremento de la madurez, aumentará la cantidad de *n*-alcanos y si hay un proceso de biodegradación se va a reducir la cantidad de ellos (Lorenzo, 2014).

#### **Compuestos aromáticos**

Son compuestos que pueden tener hasta cinco anillos aromáticos (Lorenzo, 2014). Esta fracción se utiliza para obtener información sobre la madurez térmica o la litología de la roca madre (Tissot y Welte, 1984).

#### **Resinas**

Esta fracción está constituida por compuestos policíclicos de un alto peso molecular asociados a oxígeno, nitrógeno, azufre y por compuestos metal-orgánicos que contienen metales como por ejemplo vanadio y níquel (Hunt, 1996).

## Otros constituyentes

### Vanadio y Níquel

Los metales traza más comunes son el vanadio y níquel. La relación entre las concentraciones de ambos son indicadores de ambientes en los que se depositó la materia orgánica precursora (Roca, 2017).

### Azufre

Es el tercer elemento atómico más importante del petróleo. Se puede encontrar formando parte de compuestos heteroatómicos orgánicos (aromáticos, resinas y asfaltenos) y fases inorgánicas (sulfuros, sulfatos) (Roca, 2017). Se pueden originar durante procesos de diagénesis y degradación de la materia orgánica, ligados a la actividad microbiana. La concentración de azufre es útil para determinar el ambiente deposicional de crudos en el yacimiento, siempre que sean crudos no alterados (Lorenzo, 2014).

### 3.4 Gas natural

El término “gas natural” se aplica sobre todas las variedades de los gases obtenidos de estratos subterráneos, en los cuales predominan los alcanos. El gas natural es una mezcla homogénea de alcanos en proporciones variables, con cantidades menores de gases inorgánicos como el nitrógeno, dióxido de carbono, helio y sulfuro de hidrógeno. El componente principal del gas natural es el metano, en concentraciones entre 60 y 90% en volumen, aunque también contiene etano, propano, butano y otros componentes más pesados.

En muy pocas oportunidades se ha reportado la presencia de alquenos en el gas natural (Prinzhofer y Pernaton, 1997).

Se ha definido como **gas húmedo** aquel que posee pequeñas cantidades de alcanos que se presentan en estado líquido a condiciones de laboratorio, como pentano, hexano y heptano.

En la naturaleza, se han establecido tres tipos de acumulaciones de gas natural:

**Yacimientos de gas seco**, sin crudo asociado, donde los gases contienen cantidades muy pequeñas de hidrocarburos líquidos al ser llevados a las condiciones de presión y temperatura atmosférica.

**Yacimientos de gas condensado**, en los cuales el gas está acompañado de concentraciones importantes de hidrocarburos líquidos a condiciones ambientales.

**Yacimientos de crudo donde el gas se encuentra atrapado estructuralmente bien sobre la superficie del crudo**, bien gas que es separado del crudo original al reducir la presión como consecuencia de la extracción de este último del pozo (Fuex, 1980).

Operacionalmente, las dos últimas categorías se conocen como “gas asociado”, por su ocurrencia conjunta con hidrocarburos líquidos. El primer tipo se identifica como gas no asociado o “gas libre”, y sus partes líquidas son insignificantes. La abundancia de alcanos superiores en relación con el metano se puede utilizar para describir la humedad del gas natural. Existen varias definiciones de humedad, aquí se emplea la relación de hidrocarburos de los rangos  $C_2-C_4$  a  $C_1-C_4$ , y el gas húmedo corresponde a un valor de humedad superior a 0.05 (5%). Los valores más bajos de humedad indican un “gas seco”. El gas seco tiene una fuente biogénica durante la diagénesis, o una fuente termogénica durante la metagénesis del querógeno propenso a generar gas natural, mientras que el gas húmedo está asociado con la catagénesis de un querógeno propenso a generar petróleo crudo (Prinzhofer y Lorant, 1997).

Asimismo, el estudio geoquímico del gas metano, como constituyente mayoritario del gas natural, requiere del conocimiento preciso del origen de este hidrocarburo.

El metano biótico, más abundante que el metano abiótico en ocasiones, se puede formar de la descomposición de materia orgánica en ambientes superficiales, por intermedio de bacterias metanogénicas. Este metano recibe el nombre de “gas biogénico”, para diferenciarlo del metano producido por los procesos de formación del petróleo a mayores temperaturas, el cual se denomina “metano termogénico” (Clayton, 1991).

Recientemente se ha demostrado que la geoquímica del gas natural aumenta la información sobre la historia geológica de los hidrocarburos. En este apartado, se describen las representaciones gráficas de los procesos fisicoquímicos que afectan las huellas químicas e isotópicas de los gases naturales. Estos diagramas se basan en estudios experimentales y en el uso de estadísticas básicas para extraer parámetros significativos de los datos geoquímicos. La geoquímica del gas natural se ha convertido en una herramienta cada vez más sofisticada para comprender la historia geológica de los hidrocarburos desde su generación en rocas madres hasta su acumulación en yacimientos.

La interpretación de la composición del gas natural es un factor importante en las operaciones de exploración. Si bien es difícil de descifrar con los pocos indicadores disponibles en el análisis rutinario de gases, se ha hecho un esfuerzo para comprender mejor la química del gas natural. Durante décadas, los dos principales indicadores fueron la humedad del gas y la composición isotópica de carbono del metano.

La facies generadoras, la madurez térmica y la posible contaminación bacteriana se evidenciaron a partir de sus respectivas variaciones (Mattavelli et al., 1983). La adición de otros parámetros, como el  $\delta^{13}\text{C}$  de etano y propano (James, 1983; Faber, 1987; Berner et al., 1992), así como la composición isotópica de hidrógeno del metano (Schoell, 1980) o de etano y propano (Barker y Pollock, 1984), permiten una mejor caracterización de la historia del gas. No obstante, solo recientemente se desarrolló un control sistemático sobre estos parámetros a partir de estudios experimentales y modelos asociados (Berner et al., 1995; Lorant et al., 1998), aunque pocos estudios disponibles utilizan el rango completo de parámetros.

La génesis en la roca madre, expulsión, migración, entrapamiento, alteración y remigración son los procesos potenciales que conducen a evoluciones químicas e isotópicas de gases específicos que varían de una ocurrencia a otra.

Se pueden prever tres posibles orígenes para los gases termogénicos generados en la roca madre (Behar et al., 1992):

- gas proveniente del querógeno en asociación con la génesis del petróleo crudo;
- generación tardía de gas seco a partir del querógeno tras la primera generación de petróleo;
- gas húmedo generado por la degradación térmica del petróleo que queda en la roca madre.

Aunque estos gases son expulsados de la roca madre, una parte de ellos puede permanecer adsorbida en la materia orgánica (Friedrich y Juntgen, 1972), lo que induce un primer proceso de segregación. La migración de hidrocarburos desde la roca madre a los yacimientos también puede inducir diferentes segregaciones (Bondar, 1987). En el yacimiento se puede encontrar una cuarta fracción de gas proveniente de la descomposición térmica in situ del petróleo. La mezcla de gas acumulado puede verse afectada por la pérdida segregativa a través del sello de las rocas sello o por contacto con el agua, y además puede existir contaminación por una afluencia de gas biogénico si el depósito es poco profundo.

Actualmente, el principal inconveniente para la interpretación geoquímica del gas natural es la poca cantidad de parámetros medibles. Al observar la fracción del gas de rango C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hay nueve parámetros independientes disponibles. Varios estudios de casos, de hecho, han tratado los orígenes y la acumulación de gas natural utilizando estos nueve parámetros. James (1990) sugirió usar la diferencia isotópica de carbono entre cada hidrocarburo gaseoso para determinar una madurez equivalente de sus rocas madres.

### 3.5 Migración y acumulación

La migración engloba a todos los eventos que transcurren desde que se generan fluidos orgánicos a partir del querógeno hasta que se forma un yacimiento de crudo o de gas. Por lo tanto, comprende el transporte del crudo desde la roca madre hasta la zona en la que se acumula (Tissot y Welte, 1984).

Existen varias evidencias que demuestran la existencia de este fenómeno, tanto a nivel de yacimiento como de indicios superficiales (Lorenzo y Morato, 2018):

- a) La existencia de los yacimientos es muy localizada y debe ser el resultado del drenaje de una cantidad de sedimentos mayor a la que esté impregnada de crudo.
- b) La existencia de emanaciones superficiales activas y continuas indican una alimentación constante desde el subsuelo.
- c) Los pozos de petróleo se basan en una migración de fluido desde el yacimiento hasta el punto productivo.

Podemos distinguir dentro de la migración dos tipos, con migración y dismigración. (Lorenzo y Morato, 2018):

La con migración se refiere a los movimientos de los hidrocarburos a través de la roca reservorio hasta la trampa y la dismigración son los desplazamientos de los hidrocarburos hasta la superficie, los cuáles van a dar lugar a indicios superficiales y a la degradación de estos hidrocarburos.

Dentro de la con migración se distinguen la migración primaria, ocasionada por el desplazamiento del hidrocarburo desde la roca madre hasta la roca almacén y la migración secundaria, que se origina por el desplazamiento de los hidrocarburos en el interior de una serie permeable hacia las trampas donde se produce la acumulación.

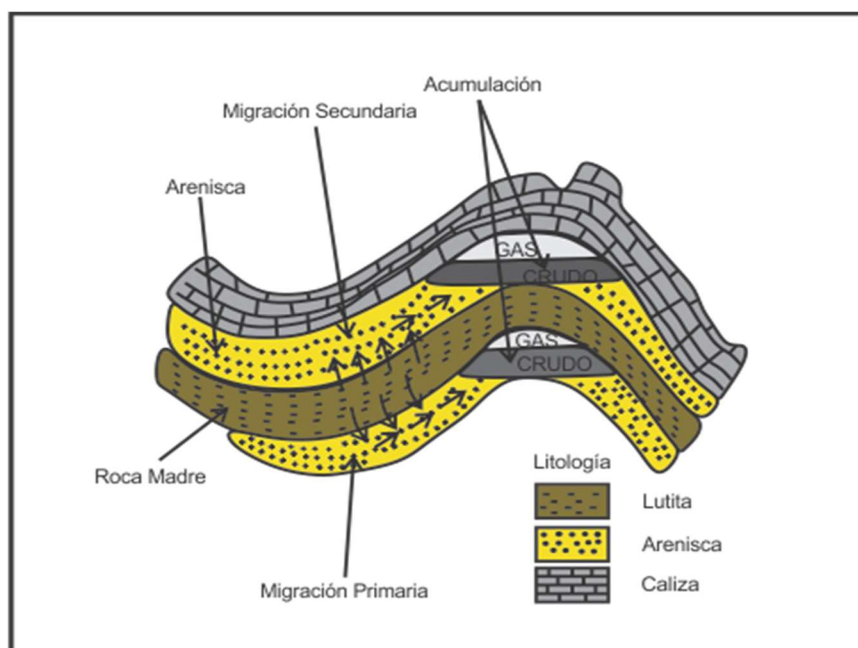


Figura 8. Etapas de migración de hidrocarburos, modificado de Gluyas & Richard, 2004

### 3.6. Biomarcadores

Los biomarcadores son compuestos orgánicos que desde el punto de vista químico son muy estables. Esta alta estabilidad química hace que no se alteren durante los procesos de sedimentación y soterramiento de la materia orgánica, lo cual permite asociarlos a algún compuesto presente en los restos de seres vivos. Esta asociación se basa en la similitud estructural existente entre el biomarcador y el compuesto biológico precursor (Peters et al., 2005; Lorenzo, 2014; Roca, 2017)

Treibs en 1934 fue el primer investigador en estudiar los biomarcadores del petróleo. Tras conseguir aislar porfirinas, planteó que podían proceder de la clorofila de las plantas (Hunt, 1996; Lorenzo, 2014; Roca, 2017).

Calvin en 1969 los llamó fósiles moleculares, y en 1981 Seifert y Moldowan ya los denominaron biomarcadores (Lorenzo, 2014).

Los marcadores biológicos pueden ser medidos tanto en crudos como en bitúmenes de rocas madre, por lo que estos compuestos se configuran como una herramienta muy importante en correlaciones geoquímicas. Asimismo, pueden ser usados como



trazadores para interpretar las características de la roca madre de petróleo cuando sólo se dispone del crudo.

Los biomarcadores son útiles para obtener información de varios parámetros, como el tipo de materia orgánica en la roca madre, las condiciones ambientales durante su deposición y su soterramiento, la madurez térmica de la roca o el crudo, el grado de biodegradación, la litología de la roca madre y la edad de la misma y sobre la migración de petróleo y las posibles áreas de exploración (Hunt, 1996; Lorenzo, 2014).

Los biomarcadores que más se utilizan en las correlaciones geoquímicas crudo-crudo, crudo- roca madre para determinar la evaluación del potencial generador de hidrocarburos de una roca sedimentaria son las *n*-parafinas, los hidrocarburos isoprenoides, triterpanos y esteranos, los hidrocarburos aromáticos y un grupo de compuestos que ha sido estudiado con mucha intensidad durante los últimos 30 años (Wingert, 1992; Schulz et al., 2001), denominados diamondoides.

### **3.6.1. Alcanos lineales**

Los compuestos orgánicos saturados de cadenas lineales también se llaman *n*-alcanos o *n*-parafinas. La distribución de estos compuestos puede averiguarse mediante cromatografía de gases. Estos biomarcadores van a aportar información acerca del ambiente sedimentario en el que depositó la roca madre y de su madurez (Leythaeuser y Welte, 1969; Tissot y Welte, 1984).

Para hacer una diferenciación entre los distintos ambientes deposicionales se debe revisar en qué regiones del cromatograma abundan las *n*-parafinas: una distribución de alcanos con predominio de parafinas lineales en la región del cromatograma de C<sub>25</sub> a C<sub>35</sub> y que tiene un máximo frecuentemente en C<sub>27</sub> y C<sub>29</sub>, es indicativo de materia orgánica de tipo continental derivada de plantas superiores. Sin embargo, las *n*-parafinas están vinculadas a la materia orgánica marina con presencia de fitoplancton y algas marrones, cuando son predominantes en el intervalo C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>, y con un máximo en C<sub>15</sub> y C<sub>17</sub> (Philp, 1985; Lorenzo, 2014).

Mientras más evolucionado sea un organismo, más complejas serán las moléculas que lo componen, por lo que tendrán un mayor peso molecular. Este aspecto se refleja en el patrón de las parafinas.

En la Tabla 2 se muestra la distribución de *n*-parafinas en algunos organismos de diferentes ambientes.

<b>Organismos</b>	<b>Paleoambiente</b>	<b>Máximos</b>	<b>IPC</b>	<b>Carbonos</b>
Bacteria fotosintética	Marino (pelágico)	C <sub>17</sub> C <sub>26</sub>	Bajo	14-29
Bacteria no fotosintética	Marino (béntico)	C <sub>17</sub> C <sub>20</sub>	Bajo	15-28
Cianobacteria	Marino (béntico)	C <sub>17</sub>	Alto	14-19
Algas	Marino (pelágico)	C <sub>17</sub>	Alto	15-21
Algas marrones	Marino (béntico)	C <sub>15</sub>	Bajo	13-26
Algas rojas	Marino (béntico)	C <sub>17</sub>	Bajo	15-24
Zooplancton	Marino (pelágico)	C <sub>18</sub> C <sub>24</sub>	Bajo	18-34
Plantas superiores	Terrestre	C <sub>17</sub> C <sub>31</sub>	Alto	15-37

Tabla 2. Distribución de *n*-parafinas en varios organismos (modificado de Lorenzo, 2014)

A medida que aumenta la madurez, la distribución de alcanos lineales se modifica y el tamaño de los *n*-alcanos dominantes tienden a cambiar hacia alcanos de más bajo número de carbono, hasta el punto en que solo se producen condensados de hidrocarburos ligeros y/o metano (Philp, 1985; Lorenzo, 2014).

Para identificar el grado de madurez térmica de la roca madre precursora del crudo se utiliza el Índice Preferencial de Carbono (IPC). Este método se fundamenta en la variación progresiva de la distribución de *n*-alcanos de cadena larga durante el proceso de madurez térmica de la materia orgánica (Tissot y Welte, 1984; Roca, 2017). En muestras de baja madurez, de manera general, van a predominar los *n*-alcanos con número impar de átomos de carbono sobre las parafinas lineales con un número par de átomos de carbono.

Para el cálculo del IPC se utilizan fundamentalmente dos ecuaciones matemáticas; la primera de ellas, y la más compleja, es la desarrollada por Bray y Evans (1969). Para el cálculo utiliza alcanos lineales en el intervalo de C<sub>24</sub>-C<sub>34</sub>. La segunda, propuesta por Philippi, es una ecuación más sencilla, que sólo emplea las n-parafinas de C<sub>28</sub> hasta C<sub>30</sub>, (Tissot y Welte, 1984). Lorenzo, 2014; Roca, 2017).

Ecuación de Bray y Evans (C<sub>24</sub>-C<sub>34</sub>)

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

Ecuación de Philippi (C<sub>28</sub>-C<sub>30</sub>)

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

Los valores de IPC mayores a uno indican crudos derivados de rocas madres inmaduras. Como caso excepcional, para rocas madres carbonáticas, se han reportado valores menores a la unidad (Peters et al., 2005). Los valores cercanos a uno indican materia orgánica madura. (Lorenzo, 2014; Roca 2017).

El proceso de biodegradación también puede influenciar la distribución de *n*-alcanos en los combustibles fósiles. En las etapas iniciales se van perdiendo los *n*-alcanos de bajo peso molecular, seguidas por los alcanos lineales en el intervalo C<sub>16</sub> a C<sub>25</sub> y, por último, los superiores a C<sub>25</sub>. Este fenómeno de remoción de *n*-alcanos tiene como consecuencia que se reduce su utilidad como herramienta de correlación (Nakasone, 1999).

### 3.6.2 Isoprenoides

Los isoprenoides son moléculas de hidrocarburos saturados con estructura ramificada y están formados por combinaciones de unidades de isopreno (Powell y Mckirdy, 1973). El isopreno está formado por 5 átomos de carbono, y los isoprenoides van a estar en el rango de C<sub>10</sub> hasta C<sub>31</sub>. El isopreno es, por tanto, una molécula precursora de una gran variedad de compuestos ramificados y cíclicos (Roca, 2017)

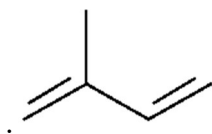


Figura 9. Unidad de isopreno, modificada de Roca, 2017.

Existen tres tipos de combinaciones o arreglos de isoprenoides (Lorenzo, 2014):

- Cabeza-cabeza: han sido encontrados en crudos producto de la degradación del querógeno y estructuras celulares de determinadas bacterias.
- Cabeza-cola: son los más abundantes, por lo que son denominados también regulares. En este grupo se encuentran norpristano, pristano, fitano, y otros de la serie homóloga superior a C<sub>40</sub>.
- Cola-cola: en este grupo se incluye el escualano o licopano, junto a los precursores insaturados de creación natural.

Los isoprenoides regulares están presentes en altas concentraciones en los crudos y carbones.

A continuación, se presentan los más importantes en la Tabla 3.

Nombre del isoprenoide	Nomenclatura química
norpristano	2,6,10-trimetilpentadecano
pristano	2,6,10,14-tetrametilpentadecano
fitano	2,6,10,14-tetrametilhexadecano

Tabla 3. Principales isoprenoides regulares

Respecto al origen de estos biomarcadores Didyk y sus colaboradores en 1978 propusieron que provienen de la diagénesis de la cadena fitol de la clorofila, aunque otros autores también proponen otras fuentes alternativas para la génesis del fitano y el pristano (Goossen et al., 1984; Frimmel et al., 2004).

Los isoprenoides pristano y fitano han sido utilizados en numerosos estudios para establecer la correlación de crudos y extractos de roca madre, pues la relación entre ambos ha sido empleada como indicador del ambiente deposicional (Philp, 1985; Lorenzo, 2014). Por lo tanto, el pristano y el fitano son utilizados para obtener información sobre las condiciones del ambiente de deposición (Roca, 2017). Estos dos biomarcadores se generan de la diagénesis de la cadena fitol de la clorofila (Lorenzo, 2014; Roca 2017).

En función del tipo de ambiente, se obtendrá uno u otro:

En ambientes reductores de tipo marino, el fitol es hidrogenado produciéndose hidrofitol. Tras ser sometido a un proceso de reducción, se produce el fitano.

Fitol → Hidrofitol → Fitano

En ambientes oxidantes (pantanos), el fitol es oxidado a ácido pristénico, que tras sufrir una descarboxilación oxidativa se transforma en pristano (Lorenzo, 2014).

Fitol → Ácido pristénico → Pristano

Por lo tanto, en función de la proporción o la ratio de cada uno de estos biomarcadores (relación pristano/fitano -Pr/F-), se pueden averiguar las condiciones oxidantes o reductoras del medio de sedimentación. En ambientes donde predomina el pristano, la acumulación de materia orgánica se dio en un ambiente oxidante. En ambientes donde predomina el fitano, indica ambiente reductor.

Hunt (1996) presenta una gráfica de pristano/ $n$ -C<sub>17</sub> vs. fitano/ $n$ -C<sub>18</sub> mediante la cual se pueden clasificar crudos y extractos de rocas de acuerdo a su origen, incluyendo el nivel de oxido-reducción de su paleoambiente deposicional (Escobar, 2008).

La relación de isoprenoides varía debido a la madurez, durante la diagénesis térmica, presentándose más recalcitrante el pristano frente al fitano. (Moustafa y Morsi, 2012)

Las relaciones entre isoprenoides y *n*-parafinas (pristano/*n*-C<sub>17</sub> y fitano/*n*-C<sub>18</sub>) son válidas como indicador de madurez, biodegradación y ambiente de deposición, (Peters et al., 2005).

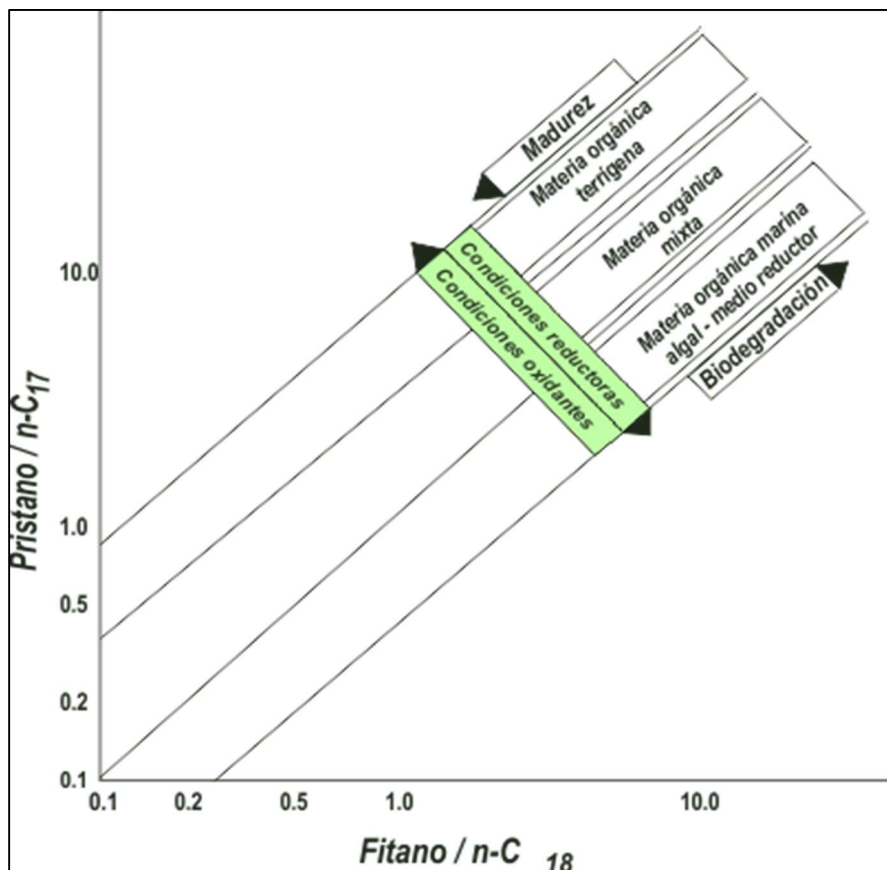


Figura 10. Relación pristano/*n*-C<sub>17</sub> vs Fitano/*n*-C<sub>18</sub>, modificado de Hunt, 1996

### 3.6.3 Terpanos

Estos biomarcadores son importantes para establecer el tipo de materia orgánica, grado de madurez, biodegradación, etc. Se clasifican en función de las unidades isoprenicas en monoterpenoides (1 unidad), sesquiterpenoides (3 unidades), diterpenoides (4 unidades), seterpenoides (5 unidades) y triterpenoides (6 unidades). La mayoría de los terpanos encontrados en el petróleo proceden de lípidos de membranas celulares, e incluyen diversas series homologas. La distribución de las diversas series de terpanos se muestra en el fragmentograma correspondiente al ión 191, y puede usarse para fines de correlación geoquímica, pues los terpanos están presentes en la gran mayoría de crudos

y las rocas madres depositadas en condiciones similares presentan una distribución de terpanos muy parecidas (Peters et al., 2005; Lorenzo, 2014).

Las series de terpanos más importantes son las siguientes:

### **Triciclopiliprenanos o terpanos tricíclicos**

Sus compuestos precursores son los constituyentes de las membranas de procariotas y algas (Ourisson et al., 1982; Lorenzo, 2014). Esta serie aparece en la mayoría de los casos en el intervalo C<sub>19</sub> a C<sub>30</sub>. Se ha propuesto un precursor C<sub>30</sub> para estas series que podría ser el triciclohexaprenol, que se forma anaeróbicamente a partir del hexaprenol (Philp, 1985; Lorenzo; 2014). Los triciclopiliprenanos presentan una resistencia muy alta a la biodegradación (Peters et al., 1990), por lo que son unos óptimos indicadores de madurez y de gran utilidad para determinar crudos marinos biodegradados dada la procedencia marina de estos (Aquino Neto et al., 1983; Lorenzo, 2014).

### **Triterpanos tetracíclicos**

Se generan a partir de la alteración biológica o térmica del anillo terminal de triterpanos pentacíclicos hopanoides (Philp, 1985; Lorenzo, 2014). Varios terpanos tetracíclicos en el intervalo C<sub>24</sub>-C<sub>27</sub> están asociados a ambientes con aporte de materia orgánica terrestre en ambientes oxidantes (Philp y Gilbert, 1986; Clark y Philp, 19891, Lorenzo, 2014).

### **Triterpanos pentacíclicos**

Son posiblemente los biomarcadores más extendidos en la biosfera, pues proceden de compuestos que forman organismos procariotas, bacterias, cianobacterias, líquenes y plantas superiores. Estos compuestos de alta complejidad molecular han sido ampliamente utilizados como indicadores de para determinar el origen, la madurez, la migración y la biodegradación. Se dividen en dos grupos: hopanoides y aquellos otros que no tienen una estructura tipo hopano (Hunt, 1996; Lorenzo, 2014).

### **Hopanoïdes:**

Los triterpanos hopanoïdes son marcadores biológicos que se encuentran en los combustibles fósiles. Sus compuestos precursores están ampliamente distribuidos en bacterias y cianobacterias (algas verdeazuladas). También han sido encontrados en árboles tropicales, líquenes y helechos.

Los precursores más aceptados para los hopanoïdes son el diplopteno y el C<sub>25</sub> tetrahidroxihopano (Philp, 1985; Lorenzo, 2014). Los compuestos hopanoïdes precursores que existen en los organismos vivos tienen la configuración biológica 17 $\beta$  (H) 21 $\beta$  (H), que es menos estable que su isómero estereoquímico 17 $\alpha$  (H) 21 $\beta$  (H), que es la propia de los hopanos normales.

La diagénesis del material orgánico que contienen dichos precursores da lugar a altas concentraciones de hopanos del tipo 17 $\beta$  (H) 21 $\beta$  (H) en el caso de las muestras menos maduras. Pero la distribución de hopanos cambia con el incremento en la madurez, siendo predominante la configuración geológica 17 $\alpha$  (H) 21 $\beta$  (H) en la mayoría de crudos y rocas madre maduras, pues desde el punto de vista termodinámico esta configuración es más estable (Peters et al., 2005; Lorenzo, 2014).

Al mismo tiempo, se forma otra serie análoga a la de los hopanos normales, y que presenta la configuración 17 $\beta$  (H) 21 $\alpha$  (H). Esta serie se conoce como moretanos. El principal uso que presentan como bioindicadores es la determinación de madurez en ambientes no hipersalinos (Hunt, 1996; Lorenzo, 2014).

A medida que el nivel de madurez aumenta, los epímeros 22S y 22R de los homohopanos o hopanos normales extendidos van aproximándose a una relación de equilibrio correspondiente a una mezcla 3:2 de 22S frente a 22R (Philp, 1985; Lorenzo, 2014). Por ello, las proporciones de 22R y 22S pueden ser determinadas para todos los homohopanos C<sub>31</sub> a C<sub>35</sub> o para alguno específico. El isómero 22S es más estable térmicamente que el 22R, por lo que la relación 22R/22S se incrementa desde 0 hasta 0,6 durante la maduración.



El valor de equilibrio de la isomerización 22R/22S se alcanza en una etapa temprana de generación de petróleo, por lo que este parámetro no puede ser usado en muestras que ya sean muy maduras. Los cambios en la distribución de hopanos con la madurez han sido usados para indicar si una roca madre es lo suficientemente madura para generar petróleo (Farrimond et al., 1998; Lorenzo, 2014).

Para que una roca madre sea o haya sido efectiva, la distribución de hopanos necesita ser similar a la que presenta un crudo. Si los extractos de roca contienen grandes cantidades de 17 $\beta$ (H) 21 $\beta$ (H) hopano y un predominio del epímero 22R, es improbable que la roca haya alcanzado suficiente madurez para haber generado petróleo (Seifert y Moldowan, 1978; Lorenzo, 2014).

La distribución de homohopanos se usa también como marcador del paleoambiente deposicional. En ambientes reductores, se conserva el precursor C<sub>35</sub> bacteriopanetrol, mientras que en ambientes oxidantes se reduce, disminuyendo la longitud de su estructura (Hunt, 1996; Lorenzo, 2014). La distribución relativa de los homohopanos normales en petróleos es usada como indicador del potencial redox durante e inmediatamente después de la deposición de los sedimentos de la roca madre. El índice de homohopanos se define como la relación C<sub>35</sub>/ (C<sub>31</sub> a C<sub>35</sub>) y se suele expresar en porcentaje. Petróleos y bitúmenes de madurez similar que muestran alta concentración de homohopanos C<sub>35</sub>, comparada con sus homólogos más bajos indican ambientes marinos altamente reductores (bajo Eh) con poco oxígeno libre disponible. Este índice puede verse afectado por cambios en la madurez (Peters et al., 2005; Lorenzo, 2014).

En esta familia hay más biomarcadores importantes. Dos de ellos 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), que es más estable térmicamente que el anterior. La relación entre ambos, Ts/Tm, es utilizada como indicador de madurez siempre y cuando se establezca una correlación entre crudos de una roca madre común y el mismo tipo de facies orgánicas. Dicha ratio presenta anomalías en rocas carbonáticas y ambientes hipersalinos (Peters et al., 2005; Lorenzo, 2014).

### **No hopanoides**

En este grupo destacan el oleanano y el gammacerano.

El oleanano se asocia a materia orgánica terrestre (angiospermas) del Cretácico Tardío o posterior (Hunt, 1996; Lorenzo, 2014). Presenta dos isómeros ( $\beta$  y  $\alpha$ ), siendo el  $18\alpha$  (H)-olenano más significativo, puesto que es más estable (Alberdi y López, 1996).

El gammacerano es típico de ambientes hipersalinos por estratificación de la columna de agua. Se piensa que deriva del tetrahimanol (Hunt, 1996; Lorenzo, 2014).

La biodegradación también afecta a los hopanos, pudiendo conducir a la formación de hopanos desmetilados o 25-norhopanos si el grupo metil se elimina del anillo A o B del sistema hopano (Seifert y Moldowan, 1978). El ión de  $m/z$  177 puede ser usado para monitorear la presencia de 25-norhopanos (Peters et al., 2005).

#### **3.6.4. Esteranos**

Los esteranos derivan de los esteroides que son compuestos característicos de las células eucariotas (plantas y animales). Los esteranos de mayor utilidad son los siguientes (Moustafa y Morsi, 2012; Roca, 2017):

$C_{27}$  (colesterol), abundante en algas rojas.

$C_{28}$  (ergosterol), presente en algas verdes.

$C_{29}$  (fucosterol), se encuentra en plantas superiores

Los esteroides presentes en los organismos vivos usualmente tienen un enlace doble y se presentan como epímeros  $20R$  con la configuración biológica  $14\alpha(H)$   $17\alpha(H)$ , que es la característica de los esteranos regulares. Conforme avanza el proceso de diagénesis el doble enlace es hidrogenado, lo que conlleva la formación de un nuevo carbono anomérico y la mezcla de dos isómeros  $5\alpha(H)$  y  $5\beta(H)$ . La configuración  $14\beta(H)$   $17\beta(H)$ , que va a ser la propia de la serie los isosteranos, va a adquirir una mayor importancia con la madurez (Philp, 1985). En ambas series existe un predominio de la estereoquímica  $5\alpha(H)$  debido a su mayor estabilidad térmica, de manera que los

epímeros  $5\beta(H)$  están presentes en menores cantidades y generalmente están enmascarados (Hunt, 1996).

Los esteranos regulares presentan dos isómeros, el 20R, isómero biológico estable durante la diagénesis y el 20S, que es el isómero geológico. La relación  $20S/(20S+20R)$  aumenta desde 0 hasta 0,5 con el aumento de la madurez pues la estabilidad térmica del isómero 20S es mayor que la del 20R (Lorenzo, 2014)

Los esteroides precursores sólo presentan la configuración biológica, pero conforme aumenta la madurez los epímeros 20S y 20R de los esteranos regulares van aproximándose a una relación de equilibrio correspondiente a una mezcla 1:1 (Philp, 1985). Las proporciones de 20R y 20S pueden ser afectadas por factores diferentes a la madurez, como la facies orgánica y la biodegradación. La biodegradación se ve reflejada en valores de la relación  $20S/(20S+20R)$  por encima de 0,55 debido a la remoción selectiva del epímero 20R, que es el isómero biológico (Seifert y Moldowan, 1986).

Los esteranos  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  y  $C_{29}$  son utilizados para determinar la materia orgánica precursora del crudo.

Una concentración elevada de  $C_{29}$  sobre los esteranos  $C_{27}$  y  $C_{28}$  indica la presencia de materia orgánica terrestre.

Si el que predomina es el esterano  $C_{27}$  sobre sus homólogos  $C_{28}$  y  $C_{29}$  se puede relacionar con materia orgánica de origen marino.

Por último, una alta concentración de  $C_{28}$  es indicador de materia orgánica de origen lacustre (Moustafa y Morsi, 2012; Roca, 2017).

Las diferentes concentraciones relativas de estos esteranos ( $C_{27}$ ,  $C_{28}$  y  $C_{29}$ ) se puede representar en un diagrama de triple entrada, y así poder clasificar las muestras en función de su origen (Montero, 2006).

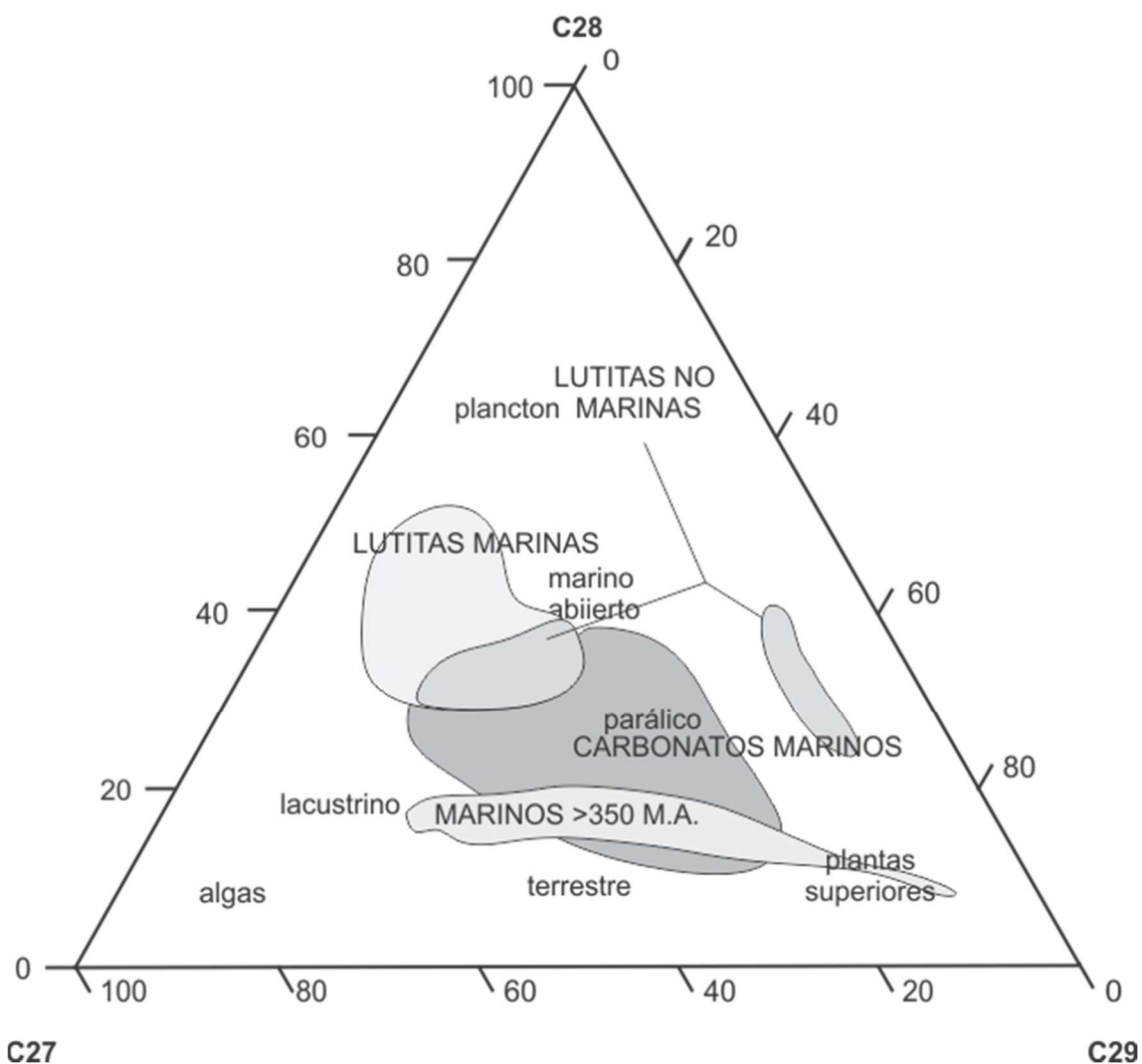


Figura 11. Diagrama triangular de esteranos regulares, modificado de Montero (2006), tomado de Roca (2017)

### 3.6.5. Biomarcadores aromáticos

Estos biomarcadores son utilizados fundamentalmente para determinar la litología de la roca madre y el tipo de materia orgánica precursora, y para averiguar la madurez térmica de crudos y bitúmenes extraídos de rocas madres. Los precursores naturales de estos compuestos aromáticos son los naftenos y olefinas (Peters et al., 2005; Lorenzo, 2014).

Dentro de este grupo, los biomarcadores más importantes son los siguientes:

Esteranos aromáticos, divididos en monoaromáticos y triaromáticos

Los esteranos monoaromáticos se pueden generar a partir de los esteroides durante la diagénesis temprana. Se estudian en el fragmentograma  $m/z$  253, (Moustafa y Morsi, 2012; Roca, 2017).

Los esteranos triaromáticos se generan por aromatización y desfuncionalización de los esteroides monoaromáticos en el proceso de maduración térmica. El ratio TA, definido por la expresión:

$$TA = C_{20} / (C_{20} + C_{28} + 20R)$$

proporciona valores de madurez válidos si son cercanos al pico de la ventana de petróleo (Montero, 2006; Roca, 2017).

Fenantrenos

Los fenantrenos se generan a partir de esteranos y triterpanos presentes en el material orgánico de partida. Se usan principalmente como indicadores de la evolución térmica de la materia orgánica que genera el crudo.

En crudos de origen marino existe una abundancia relativa de 9-metilfenantreno frente a los demás fenantrenos metilados.

Los crudos con una procedencia terrígena están relacionados con la abundancia relativa de 1-metilfenantreno frente al resto, (Peters et al., 2005; Roca, 2017).

Como indicador principal de madurez térmica se usa el índice de metilfenantrenos (MPI1). Esta relación se fundamenta en la concentración del fenantreno y sus homólogos metilados. Al aumentar la madurez, ocurre un incremento de los metilfenantrenos isómeros 2 y 3 frente a los isómeros 1 y 9, dada la configuración energética menos estable con la madurez térmica de estos últimos (Lorenzo, 2014). El

índice de metilfenantreno (MPII) exhibe buena correlación lineal con la reflectancia de la vitrinita en crudos y bitúmenes derivados de querógenos tipo III a cualquier temperatura, pero no sucede igual para otros tipos de querógenos (Cassani et al., 1988b; Lorenzo, 2014). Siendo la ratio 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 (MPII).

Radke y Welte (1983) postularon dos ecuaciones para calcular valores de la reflectancia de la vitrinita ( $R_c$ ) a partir de datos de MPII:

$$R_c = 0,6 MPII + 0,4 \quad (0,65 < R_c < 1,35)$$

$$R_c = - 0,6 MPII + 2,3 \quad (1,35 < R_c < 2,00)$$

Un parámetro similar al MPII es el “ratio de metilfenantrenos” (MPR), referido a la relación entre los metilfenantrenos 2 y 1y a partir de los datos de MPR Radke y sus colaboradores postularon una ecuación para calcular valores de la reflectancia de la vitrinita.

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

### **Dibenzotiofenos**

Son compuestos aromáticos formados por dos anillos bencénicos unidos a un heterociclo con átomo de azufre. La abundancia de estos compuestos varía con la madurez, siendo el isómero 1 el menos estable desde el punto de vista térmico (Santamaría et al., 1998; Lorenzo, 2014).

La distribución de los dibenzotiofenos metilados puede ser empleada como un indicador de la litología de la roca madre:

- Para una roca siliciclástica, la distribución sería del tipo “escalera” (4-metil > 2,3-metil > 1-metil).
- Para una roca rica en carbonatos sería una distribución del tipo “valle” (4-metil > 2,3-metil < 1-metil) (Hughes, 1984).

Sin embargo, hay que tener en consideración que los dibenzotiofenos son susceptibles a procesos de biodegradación, siendo el 1-metildibenzotiofeno (1MDTF) es el más sensible. Esto implica que puede verse afectada la distribución anteriormente descrita en el fragmentograma  $m/z$  198. Por consiguiente, un crudo maduro puede presentar una disminución en la señal del 1MDTF, sin embargo, cualquier litología puede presentar un patrón tipo escalera, con valores de la madurez térmicas por encima de 0,8, (Cornford et al., 2004; Roca, 2017).

Los valores mayores a la unidad indican roca carbonatada, mientras que los valores menores a uno indican lutitas.

La representación gráfica de las relaciones benzotiofeno/fenantreno (DBT/P) frente a pristano/fitano (Pr/Fi), es utilizada para averiguar el ambiente deposicional de la roca madre. Según este criterio se pueden clasificar las muestras en cinco grupos:

- (1A) Carbonato marino
- (1B) Carbonato marino/margas/lacustrino rico en sulfatos
- (2) Lacustrino pobre en sulfato
- (3) Lutitas marinas/lacustrinas
- (4) Fluvio-deltáico.

Estas relaciones reflejan los regímenes de Eh-pH que resultan de los procesos microbiológicos y químicos que ocurren durante la deposición y la diagénesis de los sedimentos. Los diferentes grupos se presentan en la figura (Lorenzo, 2014).

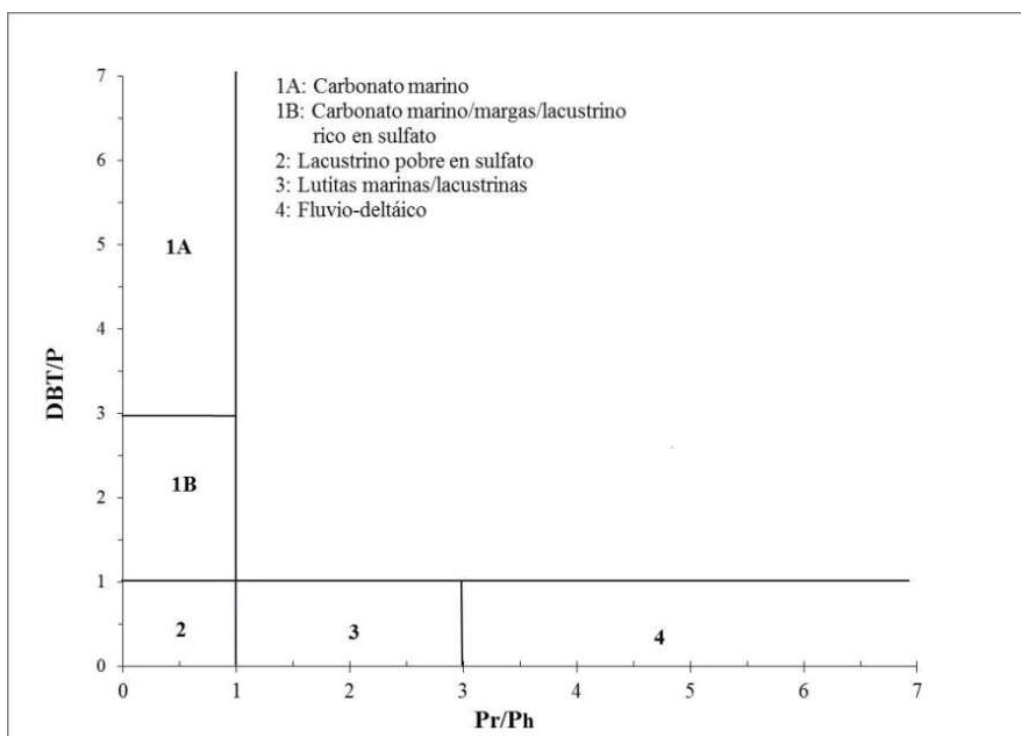


Figura 12. Medios de depósitos y sedimentos, gráfica de dibenzotiofeno/fenantreno vs. pristano/fitano (Hunt, 1996)

### 3.6.6 Isótopos estables del carbono

#### Crudos

El análisis isotópico es una herramienta muy eficaz para el estudio de correlaciones. La isotopía del carbono se fundamenta en el estudio de fracciones de crudos y compuestos específicos tales como los biomarcadores (Whiticar, 1996). El porcentaje isotópico del carbono en la naturaleza es aproximadamente el 98,894 %  $^{12}\text{C}$  y el 1,106 % de  $^{13}\text{C}$ . Ambos isótopos son estables y reaccionan químicamente del mismo modo, pero con velocidades diferentes.

Los compuestos de carbono de origen biológico están enriquecidos relativamente en el isótopo más liviano, mientras que el isótopo pesado es retenido en las formas principales del carbono inorgánico (carbonatos, bicarbonatos, dióxido de carbono) (Galimov, 2006; Lorenzo, 2014).



En las plantas terrestres la distribución isotópica del carbono se relaciona a los procesos de transporte, fijación y difusión en el aire del dióxido de carbono, permitiendo que durante el transcurso del tiempo geológico no cambie significativamente la composición isotópica del  $^{13}\text{C}$  (Alberdi y Toro, 1993).

Sin embargo, la materia orgánica marina si sufre cambios importantes a lo largo del tiempo geológico, causados por los cambios climáticos globales que ha sufrido la Tierra da lo largo de su historia.

Por lo tanto, los isotopos de carbono informarán sobre el origen y los procesos sufridos durante la maduración de la materia orgánica soterrada.

Con el aumento de la madurez se favorece al  $^{13}\text{C}$  (Peters et al., 2005), siendo los cambios más evidentes en hidrocarburos ligeros que en querógenos y crudos (Whiticar, 1996). Para la determinación de la materia orgánica precursora mediante los isotopos de carbono se usa un parámetro estadístico denominado “variable canónica” (VC), pudiéndose diferenciar entre crudos procedentes de materia orgánica marina o terrestre. Según Sofer (1984), la relación isotópica para crudos terrestres y marinos se determina mediante las relaciones siguientes:

$$\begin{aligned}\delta 13\text{C}_{\text{ARO}} &= 1,12 \delta 13\text{C}_{\text{SAT}} + 5,45 \text{ (para crudos terrestres)} \\ \delta 13\text{C}_{\text{ARO}} &= 1,10 \delta 13\text{C}_{\text{SAT}} + 3,75 \text{ (para crudos marinos)}\end{aligned}$$

La fórmula de la variable canónica quedaría de la siguiente forma:

$$\text{VC} = - 2,53 \delta 13\text{C}_{\text{SAT}} + 2,22 \delta 13\text{C}_{\text{ARO}} - 11,65$$

Un valor de VC menor o igual a 0,47 va a indicar crudos marinos y un valor superior a 0,47 corresponde a un crudo terrestre.

Peters y sus colaboradores en 2005 propusieron una serie de reglas para fundamentar la correlación del crudo total, bitumen y querógeno. Eso se debe a que las curvas isotópicas

se pueden ver afectadas por la madurez, procesos de migración o por contaminantes en el yacimiento (Whiticar, 1996).

Las reglas van a ser las siguientes:

- Pueden estar relacionados genéticamente crudos de madurez similar si sus  $\delta^{13}\text{C}$  difieren en menos de un 1 ‰.
- Para una madurez distinta se admite una diferencia entre  $\delta^{13}\text{C}$  en crudos de 2-3 ‰.
- Si la diferencia de  $\delta^{13}\text{C}$  es mayor a 2-3 ‰, los crudos proceden generalmente de rocas madres distintas.
- El bitumen en comparación con el querógeno está generalmente empobrecido alrededor de 0,5-1,5 ‰ en  $^{13}\text{C}$
- El crudo comparado con el bitumen en roca madre está empobrecido en  $^{13}\text{C}$  en una cantidad inferior al 1,5 ‰.

## Gases

La relación isotópica de carbono del metano, enriquecida en  $^{13}\text{C}$  cuando aumenta la madurez, se ha calibrado a través de varios trabajos en términos de estrés térmico (Chung y Sackett, 1979; Schoell, 1983). La información isotópica de carbono en la fracción  $\text{C}_2\text{-C}_4$  (cualquier  $\delta^{13}\text{C}$  se vuelve menos negativa con el aumento de la madurez) también se ha utilizado con el fin de caracterizar la relación de transformación de la fuente de gas (Faber, 1987; Rooney et al., 1995). El modelado del fraccionamiento isotópico se realizó suponiendo un equilibrio termodinámico (Galimov, 1975).

Diferentes evidencias naturales (Friedrich y Juntgen, 1972) y experimentales (Pernaton et al., 1996; Krooss et al., 1998) sugieren que el gas natural podría verse afectado por varios cambios secundarios en su composición química y en sus proporciones isotópicas (contaminación bacteriana, migración segregativa), de manera que debe usarse principalmente la fracción  $\text{C}_2^+$  para caracterizar los procesos genéticos. Utilizando las proporciones químicas e isotópicas de etano y propano, Lorant et al. (1998) señalaron la importancia de otra variable, el grado de apertura del sistema. Esta variable caracteriza

dos fenómenos distintos: la capacidad de las moléculas generadas para reaccionar y transformarse después de ser generadas (como alteración térmica secundaria), y el hecho de que el gas actualmente existente en un depósito puede corresponder a un intermedio entre el gas generado recientemente y la suma de todo el gas generado desde el comienzo de la ventana de petróleo hasta el momento presente. El primer intento de describir la dinámica de la acumulación de gas en un sistema semiabierto fue realizado por Galimov (1988). Un modelo matemático, basado en datos de experimentos de pirólisis de sistema cerrado, describe diferentes áreas de génesis para condiciones térmicas correspondientes a la zona principal de craqueo primario del querógeno, el craqueo secundario de compuestos pesados (moléculas heteroatómicas), o las etapas posteriores de degradación térmica correspondientes al craqueo secundario de la fracción  $C_2^+$  del gas natural.

La fracción de gas  $C_2^+$  contiene información sobre la génesis de los hidrocarburos. La firma isotópica del metano, sin embargo, distingue los procesos de segregación durante la migración de una posible contaminación por gas bacteriano o de una simple tendencia de madurez.

Existen dos representaciones útiles para reconocer gases biogénicos de gases termogénicos. Bernard (1978) representa el valor  $\delta^{13}C$  del metano respecto a las concentraciones de metano sobre etano más propano. Se reporta una buena diferenciación entre gas bacteriano y gas termogénico. El diagrama de Schoell (Schoell, 1980), por otro lado, grafica los valores de isótopos estables de carbono versus los del hidrógeno, discriminando inclusive entre gas termogénico con crudo, gas termogénico con condensado (antes denominado gas húmedo) y gas termogénico seco o biogénico (aproximadamente un 100% de metano).

Los intervalos de valores de  $\delta^{13}C$  y  $\delta D$  para distintos tipos de gases naturales (biogénico, termogénico húmedo y termogénico seco) son, respectivamente, para el parámetro  $\delta^{13}C$ , -110 a -60‰, -60 a -30‰ y -40 a -15‰; mientras que en el caso del parámetro  $\delta D$  son entre -250 y -150‰, -300 a -120‰ y -150 a -70‰ (Prinzhofer y Huc, 1995).

El primer problema que resolver es la elección de los parámetros geoquímicos que evolucionan de manera bien caracterizada (si no monótona) para los tres procesos definidos principales (madurez, eficiencia de acumulación y grado de segregación). Respecto al primer proceso, los gases se enriquecen en metano con el aumento de la madurez térmica (Stahl, 1977); Sin embargo, otros fenómenos (contaminación bacteriana, migración segregativa) pueden afectar la humedad de los gases. En lugar de usar la humedad de los gases, la relación simple  $C_1/C_2$  proporciona información equivalente y se correlaciona fácilmente con las otras relaciones químicas, como  $C_2/C_3$  o  $iC_4/nC_4$ . Las huellas isotópicas de carbono de los hidrocarburos individuales, como el metano, el etano y el propano, se vuelven isotópicamente más pesadas a medida que aumenta la madurez (Chung et al., 1988). Lorant et al. (1998) mostraron que la diferencia de  $\delta^{13}C$  entre metano y etano, y entre etano y propano, aumentan con la madurez, al menos para la generación de gas que se comporta como un sistema relativamente confinado. Los ejemplos experimentales y naturales presentaron evidencia de que la relación  $C_2/C_3$  aumentó con la madurez (Prinzhofer y Huc, 1995). En resumen, podemos definir 9 parámetros geoquímicos, todos los cuales están vinculados positivamente con la madurez:  $C_1/C_2$ ,  $C_2/C_3$ ,  $iC_4/nC_4$ ,  $\delta^{13}C_1$ ,  $\delta^{13}C_2$ ,  $\delta^{13}C_3$ ,  $\delta^{13}C_4$ ,  $\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_1$  y  $\delta^{13}C_3 - \delta^{13}C_2$ . Claramente, otros procesos, como la biodegradación, la contaminación bacteriana o la migración segregativa, pueden afectar en cierta medida algunos de estos parámetros.

En cuanto a los parámetros relacionados con la eficiencia de acumulación, se ha observado (Lorant et al., 1998) que la diferencia de  $\delta^{13}C$  entre dos componentes consecutivos exhibe un mayor fraccionamiento para un sistema completamente cerrado (acumulación total de gas y posibilidad de alteración térmica secundaria) que para un sistema abierto (aislamiento de las moléculas producidas de su fuente). Se observa el mismo tipo de divergencia entre los datos de  $\delta^{13}C$  para  $iC_4$  y  $nC_4$ . Por lo tanto, dos de los parámetros previamente definidos,  $\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_1$  y  $\delta^{13}C_3 - \delta^{13}C_2$ , se interpretan como positivamente correlacionados con la eficiencia de la acumulación, además de correlacionarse positivamente con la madurez.

Por último, respecto a los parámetros relativos a los procesos de segregación durante la migración, la migración segregativa puede afectar los parámetros que involucran

metano con fraccionamiento insignificante para hidrocarburos más pesados (Syngayevsky et al., 1978). Considerando un sistema de gas que migra a través de rocas porosas, este se enriquecerá en metano, y este metano a su vez se enriquecerá en  $^{12}\text{C}$  (Galimov, 1975). Teniendo esto en cuenta, podemos decir que  $\delta^{13}\text{C}_1$ ,  $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$  y  $\text{C}_1/\text{C}_2$  pueden verse fuertemente afectados por la migración. Como resultado, la distancia de migración se correlacionará negativamente con el primero de estos tres parámetros, y positivamente con los dos últimos.

En base a lo anterior, se ha adaptado los análisis de gas natural al diagrama de estrella de gas (Prinzhofer y Huc, 1995), al igual que se usa comúnmente para la fracción  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$  para la toma de huellas dactilares de petróleo crudo (Kaufman et al., 1990). Debido a que los muy diferentes rangos de variación para los distintos parámetros, es imperativo que los análisis de gases se normalicen usando la variable centrada reducida (restando a cada dato de cualquier variable el valor promedio y luego dividiendo por la correspondiente desviación estándar).

Los parámetros se clasificaron según su comportamiento frente a los tres procesos definidos (madurez, eficiencia de acumulación y migración segregativa). El diagrama de estrellas para gases (diagrama Gstar) permite distinguir diferentes gases e interpretar los procesos fisicoquímicos que afectaron el gas analizado. Estos diagramas en estrella son solo una forma descriptiva de distinguir las heterogeneidades del gas a través de diferentes huellas.

### 3.6.7 Diamondoides

Para completar el capítulo correspondiente a los biomarcadores, se hará a continuación una breve mención de un grupo de compuestos que ha sido estudiado con mucha intensidad durante los últimos 30 años (Wingert, 1992; Schulz et al., 2001). Los hidrocarburos diamondoides, también llamados polimantanos, corresponden a compuestos orgánicos policíclicos saturados 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; Jingui et al., 2000). El representante más simple de los hidrocarburos diamondoides es el triciclododecano

simétrico ( $C_{10}H_{16}$ ) o “adamantano”, que se aisló en 1933 del petróleo crudo (Landa et al., 1933). Los diamondoides son hidrocarburos saturados, muy estables, 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 y 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, triamantano, y así sucesivamente para todos los polimantanos superiores o de alto peso molecular. Los hidrocarburos adamantano y diamantano son generalmente los diamondoides dominantes en el petróleo crudo (Vázquez y Mansoori, 2000). Los adamantanos, diamantanos y triamantanos eluirán en los rangos  $nC_{10}$ - $nC_{11}$ ,  $nC_{15}$ - $nC_{16}$  y  $nC_{19}$ - $nC_{20}$  (Stout y 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 (tetramantanos, pentamantanos y hexamantanos) 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 y Wilk, 1995).

Una de las primeras menciones de estos compuestos en la literatura de geoquímica orgánica (Fort y 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 y 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 solo ocurre durante la diagénesis, sino que continúa a lo largo de la catagénesis junto con la liberación de otros hidrocarburos de y biomarcadores. Así, los diamondoides inferiores (adamantanos y diamantanos) han sido utilizados en geoquímica como parámetros para evaluar madurez térmica. Dentro del grupo de los adamantos, 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 basados en dimetildiamantanos son prácticamente independientes de la madurez térmica. Asimismo, los adamantanos han sido utilizados como parámetro indicador del grado de biodegradación (Wingert, 1992). La ratio 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 di- o polimantanos, pero aún se pueden detectar cantidades relativamente altas de ambos tipos de 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 alquildiamantanos 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.

### **3.7. Pirolisis Rock-Eval**

El analizador de pirólisis Rock-Eval es una herramienta para la evaluación y caracterización de rocas madres. En este equipo se realiza un calentamiento progresivo a muestras pulverizadas de roca para reproducir artificialmente el proceso de maduración de una roca madre (Roca, 2017). Las muestras se calientan en una atmósfera inerte a 300°C de temperatura, elevando la temperatura progresivamente hasta 650°C (Rodríguez, 2008). Los resultados se representan en un pirograma. Hay varios indicadores representativos, los cuales se numeran a continuación:

**S1:** indica la volatilización de los hidrocarburos retenidos en los poros de la muestra de la roca. La separación de las diferentes fracciones ocurre a una temperatura de unos 300°C. S1 se mide con un detector FID, siendo las unidades miligramos de hidrocarburos destilados por cada gramo de roca analizada. (Escobar, 2008).

**S2:** indica la cantidad de hidrocarburos que son liberados de la muestra como consecuencia de una segunda fase de suministro de calor con una rampa programada de temperatura, la cual se aumenta progresivamente hasta llegar a 500°C. Las unidades son mg de HC residuales contenidos en un gramo de roca seca. Este valor va a estimar la cantidad de HC que produciría la roca madre si continúa con su evolución térmica. Una cantidad mínima de S2 de 5,0 es indicador de roca madre buena, (Lorenzo, 2014).

**S3:** Este pico registra el oxígeno liberado en forma de óxidos de carbono por medio del craqueo térmico del querógeno a temperatura de 500°C. Las unidades son mg de CO y CO<sub>2</sub> por cada gramo de roca seca. Se mide utilizando un detector de infrarrojos, limitando las medidas mediante un rango de temperatura adecuada para incluir solo los óxidos de carbono generados a partir del querógeno (Montero, 2006; Roca, 2017).

**Temperatura máxima de pirolisis (T<sub>max</sub>):** Este valor registra la temperatura dentro del horno de pirolisis Rock-Eval durante la fase máxima de generación de hidrocarburos. Se alcanza en la segunda etapa de la pirólisis, concretamente durante el craqueo del querógeno. El valor de T<sub>max</sub> de 435-445 °C corresponde al inicio de la ventana de petróleo y el final corresponde a un T<sub>max</sub> de 470 °C. El parámetro es de utilidad para caracterizar la madurez de la materia orgánica presente en la roca, (Rodríguez, 2008).

**Carbono orgánico total (COT):** es el resultado de sumar el carbono generado en la pirólisis y CO y CO<sub>2</sub> producto del carbono residual oxidado hasta 650°C. El carbono por pirólisis se suma a los hidrocarburos S1 y S2 resultante de la pirólisis a 500°C más CO y CO<sub>2</sub> producido por pirólisis a 400°C. Este parámetro tiene limitaciones, ya que la combustión del carbono orgánico es incompleta en rocas maduras (R<sub>O</sub> >1), (Escobar, 2008; Roca, 2017).

A partir de los parámetros medidos durante la pirólisis Rock-Eval se generan diversos indicadores. Se enumeran los más importantes:

**Índice de hidrogeno (IH):** se obtiene de la relación entre el hidrogeno y COT. Queda definido por la siguiente expresión:

$$IH = 100 \times S2/COT$$

El IH es proporcional a la concentración de hidrogeno en el querógeno, equivalente a la relación atómica H/C. Un valor alto de IH es indicador de un mayor potencial para la generación de petróleo, el índice puede variar dependiendo del tipo de querógeno, (Montero, 2006; Roca, 2017).

<b>Hidrocarburos generados</b>	<b>IH (mg HC/g COT)</b>
Gaseosos	200
Gas y crudo	200-300
Crudo	>300

Tabla 4. Tipos de hidrocarburos generados de acuerdo al índice de hidrogeno, modificado de Montero (2006)

**Índice de Oxígeno (IO):** es producto de la relación de entre CO<sub>2</sub> y el COT. Queda definido por la expresión:

$$IO = 100 \times S3/COT.$$

Es proporcional a la concentración de oxígeno elemental presente en el querógeno, equivalente con la ratio atómica O/C. La materia orgánica inmadura tiene valores altos de IO (>50 mg de CO<sub>2</sub>/g COT). A partir de la gráfica IH vs IO, se puede determinar los tipos de querógeno y el nivel de madurez térmica, (Lorenzo, 2014; Roca, 2017).

**Índice de producción (IP):** Se obtiene de la relación entre los hidrocarburos producidos con el crudo potencial que puede ser generado. Se calcula con la siguiente expresión:

$$IP = [S1/ (S1+S2)]$$

Esta relación se emplea para determinar la evolución de la materia orgánica. El IP debe ser estudiado de acuerdo a la profundidad del intervalo examinado, para disminuir valores alterados por efectos de micro acumulaciones de bitumen en las rocas madres.

Valores de IP entre 0,1 y 0,4 corresponden al inicio y final de la ventana de petróleo y valores altos >0,4 infieren el máximo de la ventana de petróleo, sin embargo, puede también ser indicador de contaminación de petróleo migrado o aditivos del lodo de perforación, (Tissot y Welte, 1984; Roca, 2017).

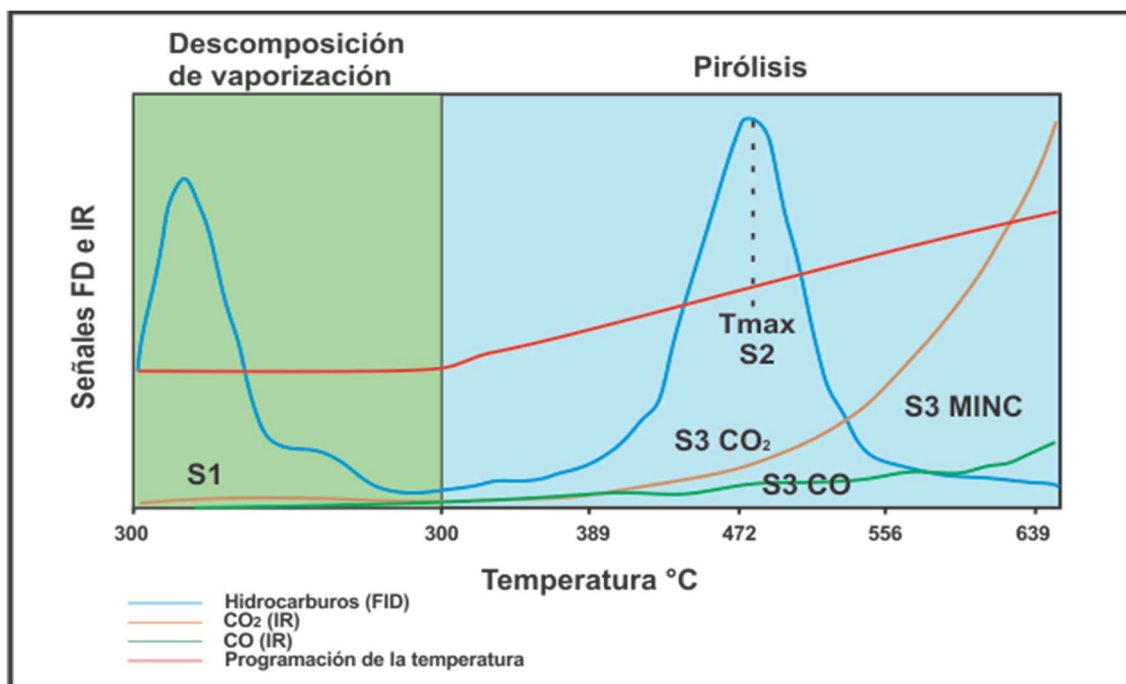


Figura 13. Proceso programado de pirólisis, modificado de Mc Carthy (2011), tomado de Roca (2017)

A modo de resumen de los métodos presentados para determinar el nivel de evolución térmica de una roca madre de petróleo, se expone en la Tabla 5 la correlación entre el tipo de querógeno, su nivel evolutivo y su paleoambiente depositacional.

Tipo de Kerógeno	Composición Maceral		Propiedades de Fluorescencia	Variación de IH (Rock-Eval) mgHC/gCOT	Pico de generación (% Ro)	Tipos de hidrocarburos generados	Relación atómica H/C	Ambiente depositacional
	Mayoritarios	Minoritarios						
I	Alginita Algodetrinita Sapropelinita I	Remanentes bacteriales Sapropelinita	Amarillo verdoso para alginita	> 700	0,6 - 0,9	Principalmente crudo	> 1,5	Lacustrino muy anóxico y lagunal marino somero
IIA	Sapropelinita II Liptodetrinita Resinita A + B	Liptinita particulada (A+B) Alginita	Naranja a marrón- Naranja para Sapropelinita II Amarillo para resinita	400 - 700	0,6 - 0,9 para resinita 0,3 - 0,7	Principalmente crudo	1,1 a 1,5	Laguna marina anóxica/cuenca profunda Lacustrino o de supramarea
IIB	Liptinita particulada Liptodetrinita	Alginita Sapropelinita II Desmocolinita Hemosapropelinita	Amarillo para esporinita, cretinita	150 - 400	0,7 a 1,1	Crudo y gas	0,8 a 1,3	Lagunas de anoxicidad baja a media, manglares pantanos y deltas
III	Vitrinita (Telocolinita Hemosapropelinita)	Resinita Inertinita Esporinita	Marrón Oscuro para resinita	25 - 150	0,8 - 1,0 (crudo) 1,0 - 1,5 (gas)	Principalmente crudo	0,5 a 0,8	Pantanos de agua dulce o salobre de baja anoxicidad a baja oxidación
IV	Inertinita	Vitrinita	-	225	No produce hidrocarburos	No produce hidrocarburos	0,5	Pantanos óxicos y cuencas marinas óxicas

Tabla 5. Clasificación de querógeno y su ambiente depositacional (modificada de Mukhopadhyay (1988) y tomada de Escobar (2008)).

### **3.8. Correlaciones geoquímicas**

Las correlaciones son indicadores de las relaciones genéticas entre crudo-crudo y crudo-roca madre a partir de distintos parámetros geológicos, geofísicos y geoquímicos. Las correlaciones geoquímicas son una herramienta fundamental para la evaluación del potencial petrolero de una cuenca sedimentaria (Cornford et al., 2004; Roca, 2017).

Los datos geoquímicos más exactos se obtienen a partir del análisis de los biomarcadores. El desarrollo de técnicas analíticas enfocadas al estudio de rocas y crudos, tal como pirólisis Rock-Eval y la cromatografía de gases-masas de la fracción de HC saturados y aromáticos, contribuyeron al estudio y determinación de los biomarcadores para generar datos específicos acerca de la fuente, ambiente deposicional y el grado de evolución térmica de la materia orgánica (Escobar, 2008).

Las principales correlaciones geoquímicas que pueden establecerse son las siguientes:

**Correlación crudo-crudo:** a fin de determinar los vínculos existentes entre diferentes muestras de crudos, para poder conocer si la totalidad de las muestras analizadas fueron generadas por la misma roca madre o por el contrario en el sistema intervinieron varias diferentes. Además, se van a identificar las características del ambiente deposicional de la roca mediante el análisis del material orgánico presente en la misma. Para esta correlación se utilizan los marcadores biológicos, ya que su distribución proporciona una huella característica e individual de cada crudo (Moustafa y Morsi, 2012).

**Correlación crudo-roca madre:** Esta correlación se establece a partir de los vínculos genéticos entre las muestras de crudo y los restos de la materia orgánica presentes en la roca madre. Este análisis se establece a partir de la distribución de biomarcadores, y va a proporcionar la información necesaria para determinar el origen y el patrón de migración del crudo (Peters et al., 2005; Roca, 2017).

# **MATERIALES Y MÉTODOS**

La caracterización geoquímica y petrográfica de los materiales orgánicos analizados en este trabajo de investigación, en concreto 83 crudos procedentes de los reservorios Socorro, Chanduy, Clay Pebble, Subibaja y Zorritos, 12 muestras de gas natural procedente de los reservorios Progreso, Zorritos y Cerro Mala, 6 muestras de condensado (Amistad-3, -6, -7, -8A, -12 y Delfín B-17X) y finalmente 102 muestras de roca, 62 de ellas procedentes del campo Amistad, se realiza a través de una serie de análisis, los cuales serán brevemente descritos en esta sección.

### **4.1. Preparación de las muestras**

Todas las muestras de crudos fueron recogidas en frascos de vidrio y conservadas a menos de 7 °C hasta su análisis. Dichas muestras fueron limpiadas por adición de benceno (relación muestra/solvente 1:1) y se centrifugaron hasta separación completa de agua y sedimentos.

Las muestras de rocas fueron lavadas varias veces con agua destilada y un cepillo de cerdas plásticas, garantizando la remoción de cualquier residuo orgánico o patina superficial; luego fueron lavadas con cloroformo, secadas al aire y almacenadas. A posteriori, se tomaron aproximadamente 50 g de material por muestra y se pulverizaron en equipo Shatterbox, siendo más tarde pasados por un tamiz de malla 150 (0,1 mm) para homogenizar granulométricamente el material pulverizado. Seguidamente, el material pulverizado fue desecado usando la técnica de liofilización al vacío. La técnica consistió en congelar el material pulverizado durante 24 horas y después introducirlo en una cámara de vacío durante 1 hora a fin de separar el agua por sublimación.

### **4.2. Análisis de muestras de rocas**

#### **4.2.1. Determinación de los porcentajes de carbono orgánico total**

Se procedió a tomar una alícuota de cada roca pulverizada (400 mg) y se trató con una disolución de ácido clorhídrico 2 N durante 3 horas a 60 °C. Luego, el residuo se lavó con agua destilada y se secó al aire. Finalmente, sobre dicho residuo, se realizó la determinación de carbono orgánico total en un analizador de carbono Leco EC-12.

### 4.2.2. Determinación de macerales y medida de la reflectancia de la vitrinita

Las medidas de la reflectancia de la vitrinita en las rocas objeto de estudio según norma ISO 7404-5, previa molienda de las mismas hasta un tamaño de partícula inferior de 3 mm y montaje en lámina delgada utilizando resina epoxi, se efectuó mediante un microscopio de luz polarizada Axio Imager 2. Adicionalmente, se realizó el análisis petrográfico según norma ISO 7404-3:2009, a nivel de macerales para las liptinitas y a nivel de grupo para las vitrinitas e inertinitas, de algunas muestras de testigos de perforación de las unidades del Neógeno en el campo Amistad (Tabla Z). La petrología orgánica fue estudiada usando un microscopio modelo Nikon UFX-DX Labophot complementando el uso de una lámpara de luz blanca con otra de mercurio para fluorescencia. Se observaron secciones pulidas utilizando una luz azul violeta con una longitud de onda de 395-440 nm.

### 4.2.3. Pirólisis Rock-Eval

Aproximadamente 100 mg de cada muestra de roca pulverizada fueron pesados en un crisol de aleación incoloy, siendo luego introducidos en un equipo Rock-Eval 6, marca Vinci Technology. En este equipo fueron sometidos a un periodo inicial de pirólisis a 300 °C durante 3 a 4 minutos, seguida a continuación por una pirólisis programada a razón de 25 °C/min hasta alcanzar 650 °C. La temperatura inicial del horno fue de unos 100 °C. Todo este proceso se realizó en una atmósfera de helio. Para la calibración se utilizó una lutita de edad Toarciense inferior y procedente de la Cuenca de París.

### 4.2.4. Obtención de extractos de roca

La extracción del bitumen en las muestras de roca analizadas se realizó mediante un sistema Dionex ACE 200 utilizando una mezcla diclorometano:metanol (3:1, v/v). Primero se pesaron 4 gramos de muestra de roca en cartuchos de celulosa (ALBET) y 5 gramos de tierra diatomea neutra en cápsulas de aluminio para posteriormente mezclar ambas cantidades en un mortero, hasta lograr una mezcla uniforme. Antes de realizar el procedimiento en el equipo, se verificó que la presión de nitrógeno fuese la adecuada en cada caso. Adicionalmente se realizaron pruebas de fugas y se verificó que existiese la cantidad suficiente de diclorometano y metanol en las botellas para extraer la totalidad de las rocas. El extracto obtenido se concentra usando rotaevaporador (Heidolph) y



luego se lleva a sequedad, en un vial previamente pesado, bajo corriente de nitrógeno (Lara-Gonzalo, 2015).

### 4.2.5. Maduración artificial

Se realizó además la maduración artificial de tres muestra de roca representativas durante 6 días a una temperatura 330°C, según el procedimiento establecido por Lijmbach et al. (1983).

## 4.3. Análisis de crudos y extractos

### 4.3.1. Separación SARA

Se realizó un fraccionamiento SARA en las muestras de crudos (y extractos de roca) consistente en obtener cuatro fracciones en función de la polaridad de los compuestos. Se obtienen cuatro fracciones: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. A partir de estas cuatro fracciones obtenidas se calcularon los porcentajes de cada una de ellas (composición SARA). Primeramente, cada muestra analizada se disuelve en *n*-hexano y se hace pasar la muestra por filtros de membrana de politetrafluoroetileno (PTFE) de 0.45 µm. El vial y el filtro se lavan varias veces con *n*-hexano, de esta manera se separan 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. A continuación, los asfaltenos fueron lavados con *n*-heptano hasta obtener una disolución incolora, garantizándose la separación total de restos de la fracción malténica. Luego, los asfaltenos fueron secados en atmósfera de nitrógeno durante 24 horas y luego fueron cuantificados.

Por último, los maltenos se dividen entre sí por cromatografía líquida utilizando pipetas serológicas de vidrio (PYREX) y, como soportes cromatográficos, sílica gel y alúmina en relación aproximada 1:6 (Bennett y Larter, 2000). La fracción de hidrocarburos saturados fue eluída utilizando *n*-hexano como fase móvil. Seguidamente, una vez se terminaron de extraer los hidrocarburos saturados, y añadiendo como fase móvil una mezcla diclorometano y *n*-hexano (7:3, v/v), se separó la fracción de aromáticos, continuando la adición de tolueno como eluyente hasta que la coloración naranja-amarilla característica de los aromáticos hubo desaparecido totalmente de la alúmina

activada. Por último, la fracción de resinas fue eluída con una mezcla de diclorometano: metanol (1: 1, v/v). Para finalizar, cada fracción (previa eliminación mediante rotaevaporación del eluyente correspondiente y secado final bajo corriente de nitrógeno) fue cuantificada.

### 4.3.2. Análisis de biomarcadores

El análisis de biomarcadores se realizó sobre las fracciones de saturados y aromáticos mediante la técnica analítica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS). En este sentido, se utilizó un espectrómetro de masas de alta resolución 5975C Inert XL MSD acoplado a un cromatógrafo de gases 7890A GC System (Agilent), equipado a su vez con sendas columnas (60 m × 0,25 mm × 0,1 mm) DB-5ms y DB-1ms, respectivamente, para aromáticos y saturados, ambas de la marca Agilent. El helio fue el gas portador. La temperatura inicial del horno fue de 50°C (durante 2 minutos); la rampa de temperatura aplicada fue de 2.5°C/min hasta alcanzar 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) mediante el procedimiento de ajuste “autotuning”, herramienta del software “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 empleados en el presente trabajo, para la fracción de hidrocarburos saturados se monitorearon los iones *m/z* 99 (*n*-alcanos e isoprenoides), 191 (tríciclopiliprenanos 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 se derivan de la integración manual de las áreas de los picos generados en los fragmentogramas respectivos mediante el software “GCMS Solution” (Agilent).

### 4.3.3. Análisis de la fracción de ligeros

La fracción ligera de los crudos, es decir, la distribución de los hidrocarburos en el rango de las gasolinas (C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>) se analiza con la técnica de cromatografía de gases en crudo total (“Whole-oil” GC), que consiste en analizar directamente (sin separación SARA previa) cada crudo mediante dicha técnica. Para el análisis, se utilizó un cromatógrafo de gases Delta Chrom Series 9980 equipado con una columna capilar J&W PONA (50 m × 0,2 mm × 0,25 μm), un detector de ionización a la llama (FID) y un programador lineal de temperatura. Como gas de arrastre se usó helio 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 minutos; velocidad del calentamiento, 2 °C/min; temperatura final, 320 °C durante 30 minutos; voltaje de ionización, 70 eV; temperatura de la fuente de ionización, 200 °C, y corriente del filamento, 200 microamperios. Los datos fueron adquiridos e interpretados usando el programa “GC ChemStation” de Agilent.

### 4.3.4. Contenido en azufre, vanadio y níquel

Los análisis de azufre total para todas las muestras de crudos se realizaron mediante la técnica de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (XRF), utilizando un equipo marca Panalytical modelo Axios. Por su parte, las concentraciones de vanadio y níquel se determinaron mediante espectroscopia de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) usando un espectrómetro secuencial Perkin Elmer modelo Optima 3000 (Márquez et al., 2016). Para ello, con carácter previo, cada muestra de petróleo crudo fue sometida a una digestión ácida asistida por energía de microondas. Para tal ataque se tomaron aproximadamente 0.2 gramos de cada muestra y se colocaron en viales de 100 mililitros. Posteriormente, se añadieron a estos viales 6 mililitros de HNO<sub>3</sub> al 70%, 2 mililitros de HCl al 37 % y 2 mililitros de HF al 48%. Luego, los viales fueron introducidos en un horno de microondas y se procedió a realizar el calentamiento, el cual se llevó a cabo en tres etapas: una primera consistente en un incremento desde la temperatura ambiente hasta 160°C en 9 minutos, con una potencia máxima de 1000 vatios; una segunda que supuso un aumento de temperatura desde 160 a 210°C en 4 minutos con la misma potencia máxima que en la etapa anterior; y una última a una temperatura constante de 210°C durante 25 minutos y con una potencia máxima de 700 vatios. Al finalizar el calentamiento, los viales se dejaron enfriar hasta temperatura

ambiente y luego fueron abiertos a fin de añadir a cada una de las muestras 10 ml de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (disolución al 5 % p/v) y 1 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30 %.

### 4.3.5. Análisis isotópicos del carbono

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 carbono o valor isotópico del  $^{13}\text{C}$  usando un analizador elemental Thermo Finnigan Series 1112 acoplado a un espectrómetro de masas Finnigan Delta C. Se utilizaron los siguientes materiales de referencia: USGS-24 grafito, IAEA-CH6 sacarosa, IAEA-CH7 polietileno y NBS-22 aceite. La determinación de las ratios  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , D/H y  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  para el cálculo de la desviación isotópica “ $\delta$ ” en cada caso se ha basado en los materiales de referencia V-PDB, SMOW y N-SVEC, respectivamente (Márquez et al., 2013).

### 4.3.6. Hidropirólisis de asfaltenos

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

### 4.3.7. Análisis de diamondoides superiores o extendidos

Finalmente, se realizó un análisis cuantitativo de diamondoides extendidos (QEDA) en las fracción de saturados de extractos de rocas y crudos representativos objeto de estudio (Moldowan et al., 2015). Además, y una vez realizada la hidropirólisis de asfaltenos de estas muestras de crudo, también se observaron huellas digitales QEDA en los respectivos asfaltenos hidropirólizados. Se usó la cromatografía de gases con espectrometría de masas de triple cuadrupolo (GC-MS/MS) para determinar la composición de los diamondoides superiores usando un equipo Thermo Scientific modelo TSQ8000 (Dahl et al., 1999; Pytlak et al., 2017). Se utilizaron cuatro patrones internos deuterados para cuantificar el triamantano y los diamondoides extendidos, a saber, triamantano-d4 y ciclohexamantano-

d8, así como tetramantano-d6 y pentamantano-d6 para las estructuras (T1, T2, T3, P1, P2, P3 y P4) correspondientes a isómeros no enantiomórficos (Moldowan et al., 2015).

### 4.3.8. Análisis de diamondoides inferiores

Se realizaron análisis de diamondoides inferiores en fracciones saturadas de condensados representativos y extractos de roca por isotopía de compuestos específicos (CSIA-D) y cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS). En ambos casos, las fracciones saturadas se trataron con zeolita ZSM-5 para eliminar *n*-parafinas (He et al., 2012). Las concentraciones absolutas de diamondoides se midieron agregando dos compuestos deuterados (1-metiladamantano-d3 y 1-metildiamantano-d3) como patrones internos a cada condensado o extracto antes de realizar el análisis por GC-MS (Dahl et al., 1999). Los análisis CSIA-D de las muestras seleccionadas se realizaron usando un cromatógrafo de gases TRACE<sup>TM</sup> acoplado a un espectrómetro de masas Delta V Advantage con interfase GC-isolink. La columna capilar utilizada fue una DB-1ms (60 m × 0.25 mm i.d. × 0.10 μm). La temperatura inicial fue 60°C mantenida durante 1 minuto, siendo después incrementada a razón de 25°C/min hasta 150°C; en una segunda rampa, se incrementó a razón de 6°C/min hasta 320°C, temperatura final que se mantuvo 20 minutos. El gas portador fue helio. La temperatura del inyector en modo “splitless” (1 minuto) se estableció en 250°C con una temperatura de combustión de 1000°C.

### 4.3.9. Análisis de gases

Los análisis de compuestos en muestras gaseosas se llevaron a cabo en un cromatógrafo de gases HP-5890 Serie II. El sistema de cromatografía de gases multidimensional incluye válvulas de conmutación, una columna HP-PLOT Q (30 m de longitud x 0.53 mm de diámetro interno y programa de temperatura del horno de 45°C durante 6 min a 220°C a 20°C/min) para separar los gases fijos y metano de los alcanos restantes; así como una segunda columna HP-PLOT MoleSieve 5A (30 m de longitud x 0.32 mm de diámetro interno y programa de temperatura del horno de 50°C durante 10 min a 120°C a 10°C/min) para la separación de gases fijos y metano. Se usó helio como gas portador. El etano y los alcanos superiores salen de la primera columna hacia un detector de ionización de llama. Asimismo, en el caso del metano y los gases fijos, se desvían a la segunda columna para su separación y, finalmente, se cuantifican en un detector de conductividad térmica.

#### **4.4. Tratamiento estadístico**

Debido a la dificultad para efectuar una clasificación de las muestras de petróleo crudo del Golfo de Guayaquil, y con el objetivo de establecer correlaciones crudo-crudo entre las mismas, se realizó un análisis estadístico multivariante tipo “cluster” basándose en 12 variables (Pr/Ph, 26/25T, 24/23T, Ts/Tm, 29/30H, DBT/P, %27ST, %29ST, ratio de diasteranos, 31R/30H,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{SAT}}$  y  $\delta^{13}\text{C}_{\text{ARO}}$ ). El análisis “cluster” ha sido realizado siguiendo el método de Ward (Everitt, 1993). Se utilizó el paquete informático SPSS 22.0 para Windows.

# **RESULTADOS**

## 5.1. Geoquímica de petróleos crudos en la Cuenca Progreso

### 5.1.1. Resultados Rock-Eval

La primera etapa del estudio considera la determinación del carbono orgánico total (TOC) en las muestras de potenciales rocas madre seleccionadas (con un cut-off de 0.5%) a lo largo de toda la columna estratigráfica para estudios geoquímicos adicionales. La Tabla 6 presenta los resultados de los análisis Rock-Eval 2 y las mediciones de la reflectancia de la vitrinita. Los mejores resultados como posibles rocas generadoras (valores de TOC superiores al 1,0%) se encuentran, de abajo hacia arriba, en las formaciones Calentura (entre 1.67 y 9.28%), Cayo (3,0% en promedio), San Eduardo (con un promedio de 4,66%), Socorro (1.55 a 2.75%), Dos Bocas (promedio de 1.75%), Subibaja (rango de 1.24 a 2.51%), Progreso (entre 1.83 y 2.30%) y Puná (1.29% en promedio).

El pseudo-diagrama de van Krevelen (Fig.14a) indica que las muestras representativas de las formaciones Calentura, Cayo y San Eduardo grafican en la tendencia de la materia orgánica tipo II (Tissot y Welte, 1984), mientras que las muestras de Dos Bocas, Socorro y Progreso corresponden al tipo II/III de materia orgánica depositada en condiciones de transición o marinas con notable aporte terrígeno. Estos resultados son confirmados por la gráfica de HI vs. Tmax (Fig. 14b), eludiendo cualquier incertidumbre relacionada con el índice de oxígeno (Cornford et al., 1998).

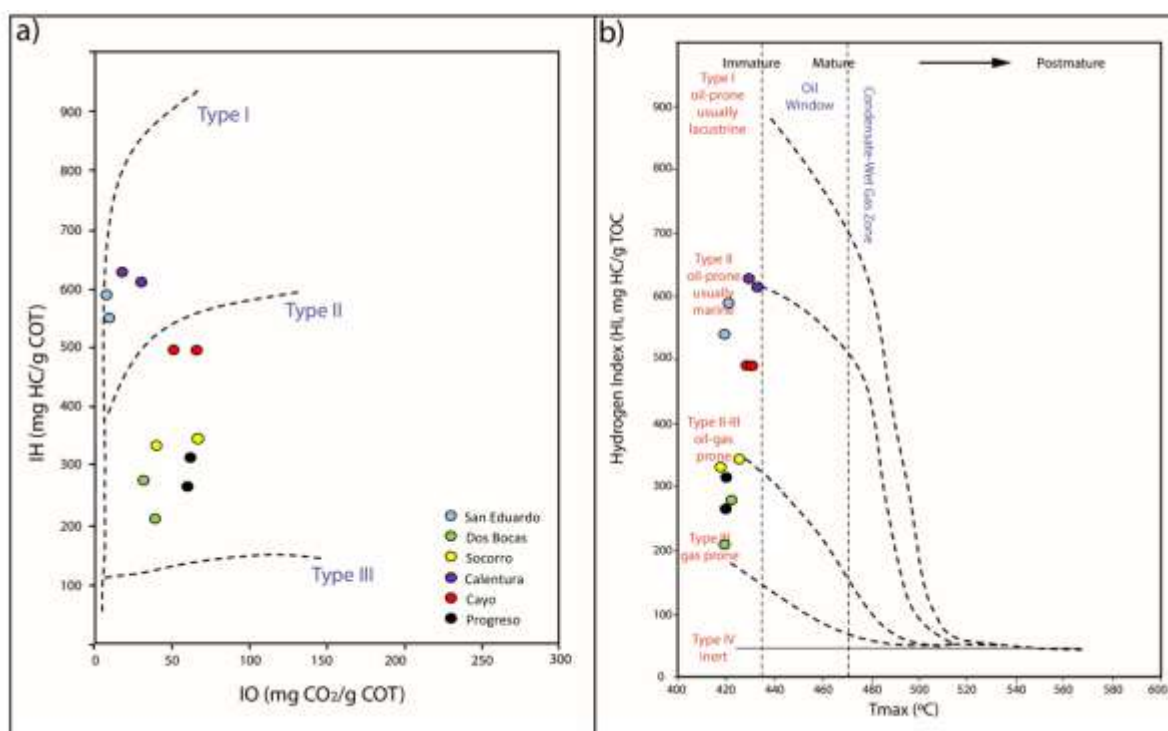


Figura 14: a) y b), respectivamente, diagrama Pseudo-Van Krevelen y gráfico HI-Tmax



## Resultados

Tabla 6: TOC y reflectancias de vitrinita (Ro),  $\delta^{13}\text{C}$  (‰), así como datos Rock-Eval para las rocas seleccionadas

Muestra	Unidad	TOC	Tmax	Ro	S1	S2	S3	HI	OI	PI	$\delta^{13}\text{C}_{\text{SAT}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{ARO}}$
O-01	San Eduardo	2.75	415	0.39%	0.77	14.01	0.27	509.4	9.7	0.05	-21.3	-20.8
O-02	San Eduardo	5.17	422	0.42%	1.22	28.68	0.55	554.7	10.6	0.04	---	---
O-03	San Eduardo	6.07	421	0.40%	1.09	35.56	0.57	585.7	9.4	0.03	-21.4	-21.0
O-04	Dos Bocas	1.09	424	0.47%	0.21	2.25	0.35	202.9	31.6	0.08	---	---
O-05	Dos Bocas	1.72	420	0.41%	0.28	3.59	0.66	208.6	38.6	0.07	-25.9	-25.0
O-06	Guayaquil	0.79	431	0.59%	0.05	0.41	0.61	52.4	77.2	0.11	---	---
O-07	Guayaquil	0.78	434	0.60%	0.06	0.57	0.63	72.1	80.5	0.10	---	---
O-08	Tablazo	0.69	297	---	0.03	0.29	0.37	42.0	58.1	0.09	---	---
O-09	Socorro	1.55	419	0.40%	1.61	5.10	0.59	329.0	38.0	0.07	-20.8	-20.5
O-10	Zapotal	0.52	393	---	0.01	0.10	0.68	19.2	76.5	0.09	---	---
O-11	Calentura	3.66	433	0.60%	2.15	21.63	0.46	591.0	13.2	0.09	-29.8	-28.8
O-12	Calentura	9.28	430	0.58%	1.79	79.19	2.25	645.1	18.0	0.02	-29.3	-28.3
O-13	Calentura	6.97	430	0.57%	1.81	43.49	1.16	629.8	17.2	0.04	---	---
O-14	Calentura	1.67	429	0.58%	0.37	10.47	0.34	626.2	20.3	0.03	---	---
O-15	Calentura	6.79	432	0.59%	0.82	41.73	2.21	614.3	33.1	0.02	-29.1	-28.2
O-16	Calentura	3.61	436	0.60%	0.41	21.17	0.60	587.2	17.4	0.02	---	---
O-17	Calentura	6.56	437	0.62%	0.92	49.09	0.90	748.0	14.2	0.02	---	---
O-18	Calentura	6.61	434	0.61%	3.19	40.15	0.41	608.3	6.15	0.07	-29.2	-28.1
O-19	Clay Pebble	0.79	426	0.51%	0.11	1.29	0.40	163.3	52.5	0.08	---	---
O-20	Dos Bocas	2.59	418	0.40%	0.70	7.09	1.17	274.1	45.3	0.09	-26.2	-25.7
O-21	Cayo	1.86	429	0.58%	0.21	9.21	0.68	495.1	36.6	0.02	-27.3	-26.4
O-22	Cayo	3.43	430	0.58%	0.47	17.04	1.73	496.8	50.4	0.03	-27.9	-27.2
O-23	Cayo	3.70	431	0.59%	0.94	18.39	2.32	497.0	62.7	0.04	-28.1	-27.4
O-24	Estancia	0.69	415	0.33%	0.27	3.03	0.72	171.7	40.9	0.06	-27.6	-27.0
C-01 (482 m)	Tablazo	1.17	417	0.33%	0.14	1.36	1.39	116.2	118.8	0.09	-27.1	-26.0
C-02 (1011 m)	Lechuza	0.89	418	0.37%	0.10	1.19	0.86	134.1	96.7	0.07	-26.6	-25.0
C-03 (1364 m)	Placer	1.32	419	0.38%	0.18	2.13	1.69	161.4	78.1	0.08	-27.5	-26.0
C-04 (1960 m)	Cerro Mala	1.83	421	0.40%	0.39	4.95	1.06	264.5	58.3	0.07	-27.0	-25.5
C-05 (2246 m)	Progreso s.s.	2.30	422	0.43%	0.62	7.17	1.42	312.4	61.5	0.08	-27.1	-26.3
C-06 (3514 m)	Subibaja	2.27	423	0.41%	0.11	1.35	1.97	59.8	87.3	0.07	-27.3	-26.2
C-07 (3674 m)	Subibaja	2.51	424	0.42%	0.18	2.70	3.00	108.4	120.2	0.06	-27.2	-26.1
C-08 (3624 m)	Puná s.s.	0.96	418	0.34%	0.05	0.56	2.05	58.7	214.4	0.08	-27.1	-26.8
C-09 (3802 m)	Puná s.s.	1.60	418	0.36%	0.07	0.66	3.50	41.9	219.1	0.10	-28.1	-27.7
C-10 (1978 m)	Seca	0.91	426	0.49%	0.09	0.92	2.53	101.8	278.2	0.09	-26.5	-25.8
C-11 (2123 m)	Socorro	2.75	426	0.52%	0.95	9.20	1.76	334.6	64.0	0.09	-20.9	-20.5
C-12 (3345 m)	Engabao	0.65	440	0.70%	0.10	1.08	0.36	181.6	55.4	0.05	-26.7	-26.0
C-13 (1958 m)	Subibaja	1.29	425	0.50%	0.14	1.47	1.98	114.0	153.3	0.08	-26.6	-25.8
C-14 (2238 m)	Subibaja	1.24	426	0.51%	0.07	0.70	3.53	56.6	285.4	0.09	-26.9	-26.1
C-15 (2713 m)	Dos Bocas	1.66	424	0.43%	0.25	4.51	0.57	271.7	34.3	0.05	-26.4	-25.5
C-16 (2723 m)	Dos Bocas	1.69	425	0.45%	0.28	4.98	0.63	294.7	37.2	0.06	-26.3	-25.1

Con base en los valores del índice de hidrógeno (HI) de las muestras de rocas en profundidad y afloramientos (Tabla 1), las formaciones Calentura y San Eduardo presentan valores superiores a 500 mg HC/g TOC y, por lo tanto, exhiben un excelente potencial generador de hidrocarburos líquidos. Las muestras de las formaciones Cayo (HI superiores a 330,1 mg HC/g TOC), Socorro (valores HI entre 329,0 y 334,6 mg HC/g TOC), Dos Bocas (HI en el rango de 202,9-294,7 mg HC/g TOC) y Progreso (HI superior a 290 mg HC/g TOC) también tienen potencial generador de hidrocarburos líquidos (Peters, 1986). En contraste, las otras muestras tienen valores HI inferiores a 200 mg HC/g TOC, sin mostrar atributos en cuanto a

## Resultados

generación de hidrocarburos líquidos. La Tabla 7 completa la información sobre las muestras de roca bajo estudio.

Tabla 7: Información sobre muestras de núcleos y afloramientos bajo estudio.

	<b>Latitud</b>	<b>Longitud</b>	<b>Unidad</b>	<b>Litología</b>	<b>Localización</b>
O-01	2°08'31''S	80°46'26''W	San Eduardo	Caliza	San Pablo
O-02	2°11'06''S	79°56'00''W	San Eduardo	Caliza	Cerro Blanco
O-03	2°34'34''S	80°23'03''W	San Eduardo	Caliza	San Antonio
O-04	1°58'59''S	80°43'59''W	Dos Bocas	Arcillolita	Ayangué Cliff
O-05	2°20'13''S	80°33'07''W	Dos Bocas	Arcillolita	Buenos Aires
O-06	2°41'38''S	80°20'08''W	Guayaquil	Lutita limosa	Bellavista Ciudad
O-07	1°51'01''S	80°04'59''W	Guayaquil	Lutita calcárea	Río Bachillero
O-08	2°19'50''S	80°53'24''W	Tablazo	Limolita	Anconcito
O-09	2°19'13''S	80°51'37''W	Socorro	Arcillolita	Ancón Cliff*
O-10	2°00'01''S	80°36'01''W	Zapotál	Limolita	Río Guangala
O-11	2°03'02''S	80°05'25''W	Calentura	Lutita calcárea	Estero las Minas
O-12	1°50'02''S	80°14'59''W	Calentura	Marga	Estero Zamoreño
O-13	1°58'47''S	80°21'57''W	Calentura	Marga	Río El Diablo
O-14	1°59'24''S	80°16'48''W	Calentura	Marga arcillosa	Río de la Derecha
O-15	1°52'13''S	80°22'48''W	Calentura	Marga	Estero La Naranja
O-16	2°01'48''S	80°08'25''W	Calentura	Marga arcillosa	Río Guaraguau**
O-17	2°01'30''S	80°20'13''W	Calentura	Marga arcillosa	Estero Paco
O-18	1°52'52''S	80°24'34''W	Calentura	Marga	Estero de Leche
O-19	2°19'13''S	80°51'37''W	Clay Pebble	Limonita	Ancón Cliff
O-20	2°18'43''S	80°30'11''W	Dos Bocas	Lutita	Dos Bocas Camp
O-21	2°01'48''S	80°08'25''W	Cayo	Chert	Río Guaraguau
O-22	2°01'48''S	80°08'25''W	Cayo	Caliza arcillosa	Río Guaraguau
O-23	1°47'28''S	80°15'14''W	Cayo	Caliza arcillosa	Estero El Arenoso
O-24	2°21'03''S	80°23'59''W	Estancia	Lutita	Punta Chapolla
C-01 (331 m)	3°08'06''S	80°51'11''W	Tablazo	Limolita	Domito-1
C-02 (1011 m)	3°08'06''S	80°51'11''W	Lechuza	Limolita	Domito-1
C-03 (1364 m)	3°08'06''S	80°51'11''W	Placer	Lutita limosa	Domito-1
C-04 (1960 m)	3°08'06''S	80°51'11''W	Cerro Mala	Limolita	Domito-1
C-05 (2246 m)	3°08'06''S	80°51'11''W	Progreso s.s.	Limolita	Domito-1
C-06 (3514 m)	3°23'24''S	80°35'17''W	Subibaja	Arcillita	Golfo Guayaquil-1
C-07 (3674 m)	3°23'24''S	80°35'17''W	Subibaja	Arcillita	Golfo Guayaquil-1
C-08 (3624 m)	3°10'55''S	80°36'04''W	Puná s.s.	Lutita	Esperanza-1
C-09 (3802 m)	3°10'55''S	80°36'04''W	Puná s.s.	Lutita	Esperanza-1
C-10 (1978 m)	2°54'28''S	80°43'34''W	Seca	Lutita	Tiburón-1
C-11 (2123 m)	2°54'28''S	80°43'34''W	Socorro	Lutita	Tiburón-1
C-12 (3345 m)	2°54'28''S	80°43'34''W	Engabao	Lutita	Tiburón-1
C-13 (1958 m)	2°29'53''S	80°17'28''W	Subibaja	Lutita	Santo Domingo-1
C-14 (2238 m)	2°29'53''S	80°17'28''W	Subibaja	Arcillolita	Santo Domingo-1
C-15 (2713 m)	2°29'53''S	80°17'28''W	Dos Bocas	Arcillolita	Santo Domingo-1

## Resultados

C-16 (2723 m)	2°29'53"S	80°17'28"W	Dos Bocas	Arcillolita	Santo Domingo-1
---------------	-----------	------------	-----------	-------------	-----------------

\*Outcrop-09 y -19 desde Ancón Cliff

\*\* Outcrop-16, -21 y -22 desde Río Guaraguau

Los datos de Tmax y %Ro para las muestras de las formaciones Calentura, Cayo y Guayaquil se aproximan a 435°C y 0,6% y corresponden a niveles de madurez térmica de la materia orgánica cercanos al inicio de la ventana de petróleo (Peters, 1986). Solo la muestra de núcleo de la Formación Engabao exhibe una reflectancia de vitrinita medida de 0,7%. En contraste, los datos de Tmax y %Ro de las restantes muestras de rocas se encuentran en los rangos de 415-427°C y 0.39-0.52%, lo que indica que son claramente inmaduros. Esta última característica se confirma con valores de PI inferiores a 0,1. Sin embargo, la información geológica a partir de algunos pozos perforados en la Cuenca Progreso (Tabla 6) sugiere que las formaciones Calentura, Cayo, San Eduardo, Socorro y Dos Bocas podrían clasificarse como rocas térmicamente maduras en áreas con probables cocinas ubicadas en las cercanías o la propia Isla Puná y también en la subcuenca Esperanza cerca del Banco Perú (Fig. 15; Gómez y Minchala, 2003; Evangelista, 2019). Al respecto, datos de reflectancia de vitrinita a partir de algunos de los pozos exploratorios en la parte costa afuera de la Cuenca Progreso (e.g., Esperanza-1 y Tenguel-1), sugirieron que las posibles rocas generadoras del Eoceno medio y Cretácico tardío alcanzaron las principales fases de generación de petróleo y gas, respectivamente, durante el Neógeno. En la actualidad, la Formación Dos Bocas del Mioceno temprano puede haber alcanzado la ventana de petróleo en la parte sur de la Cuenca Progreso.

Hacia el norte, en el pozo en tierra Fe-1, las posibles rocas generadoras de Dos Bocas y Socorro ingresaron en las ventanas de petróleo y gas, respectivamente. Evangelista (2019) también aplicó un modelo geoquímico 1D en algunos pozos en tierra (Bajada-1 y Santo Domingo-1) en la Cuenca Progreso, lo que indica una sedimentación continua durante el Cretácico Tardío; por el contrario, la sedimentación en el Terciaria fue interrumpida por eventos de no deposición o erosión en el Paleógeno (ver Fig. 16). Las rocas generadoras del Cretácico Tardío alcanzaron la ventana de gas en el Eoceno tardío, donde también se encuentran en la actualidad. Las posibles rocas generadoras del Eoceno medio entraron en la ventana petrolera durante el Mioceno, mientras que la Formación Dos Bocas pudo haber alcanzado el inicio de la ventana de petróleo durante el Plioceno. Sin embargo, un poco más al norte, las muestras de Dos Bocas del pozo costa adentro Las Cañas-1 aún son inmaduras (Gómez y Minchala, 2003).



Figura 15: Mapa mostrando las cocinas generadoras de petróleo en la Cuenca Progreso.

### 5.1.2. Características geoquímicas de crudos y extractos

#### 5.1.2.1. Propiedades geoquímicas generales

Las fracciones SARA, el contenido total de azufre y la gravedad API de las muestras de crudo se presentan en la Tabla 8. La mayoría de los crudos no cerosos de los yacimientos del Eoceno exhibieron valores API desde 23° a 35° y una composición relativamente similar: los saturados (SAT) oscilaron entre 59% y 71%, aromáticos (ARO) entre 21% y 28% y compuestos polares (POL) entre 8% y 14%. Sin embargo, los crudos Mata Chivato-1, Palosanto-1, Ahuquimi y Aragón procedentes del intervalo Socorro presentaron valores API inferiores a 20° y diferentes composiciones: resultados SAT que van del 46 al 52%, así como las más altas proporciones de ARO (> 28%) y POL (> 18%) en comparación con los otros crudos de los yacimientos del Eoceno.

Table 8: Lista of pozos estudiados; valores API y SARA,  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) en fracciones SARA, concentración de V (ppm), V/Ni y azufre total (wt.%) en muestras de crudo

Pozo	Área	Nivel	Latitud	Longitud	Reservorio	°API	V/Ni	V	St	SAT	ARO	POL	$\delta^{13}\text{C}_{\text{ARO}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{SAT}}$
PAC-01	Peninsula	1860	2°09'15"S	80°46'09"W	Ancón Group	28.9	1.83	7.8	0.05	66	24	10	-21.0	-21.6
PAC-02	Peninsula	695	2°09'31"S	80°45'58"W	Socorro	26.4	1.81	8.9	0.07	64	25	11	-20.6	-21.4
PAC-03	Peninsula	892	2°08'42"S	80°45'33"W	Ancón Group	32.5	--	--	0.06	67	24	9	-20.4	-21.3
PAC-04	Peninsula	670	2°08'52"S	80°45'54"W	Socorro	29.9	--	--	0.06	65	25	10	-20.5	-21.2
PAC-05	Peninsula	884	2°09'58"S	80°45'22"W	Ancón Group	33.4	--	--	0.04	69	22	9	-21.0	-21.6
PAC-09	Peninsula	897	2°10'03"S	80°45'40"W	Ancón Group	34.3	--	--	0.05	71	21	8	-20.8	-21.6
PAC-10	Peninsula	875	2°09'43"S	80°45'33"W	Ancón Group	35.1	--	--	0.04	70	22	8	-20.6	-21.7
PAC-12	Peninsula	642	2°08'35"S	80°45'50"W	Socorro	26.9	--	--	0.06	63	26	11	-20.5	-21.4
PAC-14	Peninsula	566	2°08'10"S	80°45'04"W	Socorro	25.1	--	--	0.06	63	27	10	-20.3	-21.1
PAC-15	Peninsula	505	2°07'52"S	80°45'15"W	Socorro	23.0	1.85	9.1	0.08	60	26	14	-20.6	-21.5
PAC-17	Peninsula	555	2°07'44"S	80°45'00"W	Socorro	23.8	--	--	0.08	61	25	14	-20.4	-21.4
PAC-18	Peninsula	646	2°07'55"S	80°45'01"W	Socorro	23.6	--	--	0.07	59	27	14	-21.1	-21.9
PAC-20	Peninsula	622	2°08'42"S	80°45'04"W	Socorro	25.3	1.84	9.0	0.08	64	26	10	-20.6	-21.3
PAC-21	Peninsula	693	2°08'02"S	80°44'43"W	Socorro	23.4	--	--	0.06	61	27	12	-20.2	-21.1
PAC-22	Peninsula	712	2°09'36"S	80°45'40"W	Socorro	25.0	1.89	9.3	0.06	64	25	11	-20.3	-21.3
PAC-23	Peninsula	697	2°07'30"S	80°44'39"W	Socorro	25.0	--	--	0.07	62	27	11	-20.4	-21.4
PAC-24	Peninsula	883	2°09'22"S	80°44'53"W	Ancón Group	28.3	1.91	8.5	0.05	64	26	10	-20.4	-21.5
PAC-25	Peninsula	700	2°07'59"S	80°45'11"W	Socorro	25.1	--	--	0.06	65	24	9	-20.2	-21.0
PAC-26	Peninsula	672	2°08'17"S	80°45'04"W	Socorro	25.8	--	--	0.06	65	25	10	-20.2	-20.9
PAC-30	Peninsula	654	2°08'19"S	80°44'53"W	Socorro	22.8	--	--	0.07	59	27	14	-20.7	-21.7
PAC-32	Peninsula	878	2°08'42"S	80°46'01"W	Ancón Group	29.7	1.82	8.0	0.05	66	25	9	-21.0	-21.8
PAC-33	Peninsula	530	2°08'03"S	80°45'14"W	Socorro	26.0	1.87	9.2	0.06	65	26	9	-20.7	-21.5
PAC-36	Peninsula	880	2°08'35"S	80°45'54"W	Ancón Group	29.0	--	--	0.05	65	25	10	-21.0	-21.7
PAC-37	Peninsula	859	2°07'45"S	80°45'22"W	Ancón Group	31.1	--	--	0.04	67	24	9	-21.0	-21.8
PAC-38	Peninsula	917	2°08'13"S	80°45'36"W	Ancón Group	28.6	--	--	0.04	66	25	9	-20.6	-21.6
PAC-39	Peninsula	907	2°08'21"S	80°45'50"W	Ancón Group	28.4	--	--	0.06	67	24	9	-21.0	-21.8
PAC-40	Peninsula	910	2°09'50"S	80°45'51"W	Ancón Group	35.1	--	--	0.04	71	21	8	-20.6	-21.4
PAC-41	Peninsula	905	2°10'01"S	80°45'50"W	Ancón Group	34.3	1.79	8.7	0.05	69	21	10	-20.6	-21.5
PAC-42	Peninsula	908	2°10'12"S	80°45'32"W	Ancón Group	35.2	--	--	0.04	71	21	8	-21.0	-21.6
PAC-43	Peninsula	896	2°09'54"S	80°45'36"W	Ancón Group	35.4	--	--	0.05	70	22	8	-20.8	-21.7
PAC-44	Peninsula	890	2°09'33"S	80°45'36"W	Ancón Group	30.2	--	--	0.04	66	23	11	-21.0	-21.6
PAC-46	Peninsula	902	2°09'11"S	80°45'58"W	Ancón Group	28.9	--	--	0.04	63	27	10	-20.6	-21.4

Resultados

Pozo	Área	Nivel	Latitud	Longitud	Reservorio	°API	V/Ni	V	St	SAT	ARO	POL	$\delta^{13}C_{ARO}$	$\delta^{13}C_{SAT}$
ANC-0004	Peninsula	710	2°18'35"S	80°51'37"W	Socorro	32.6	1.82	8.4	0.06	70	22	8	-21.0	-21.8
ANC-0115	Peninsula	684	2°19'24"S	80°50'10"W	Socorro	33.1	--	--	0.06	71	21	8	-21.3	-22.1
ANC-0147	Peninsula	695	2°19'25"S	80°50'00"W	Socorro	30.8	--	--	0.06	67	24	9	-21.0	-22.0
ANC-0173	Peninsula	1168	2°19'54"S	80°50'21"W	Chanduy	38.7	1.85	7.8	0.04	73	18	7	-21.1	-22.0
ANC-0424	Peninsula	1218	2°19'12"S	80°49'03"W	Chanduy	38.7	--	--	0.05	78	16	6	-21.6	-22.4
ANC-0504	Peninsula	1220	2°19'30"S	80°49'21"W	Chanduy	38.6	--	--	0.04	77	16	7	-21.1	-22.0
ANC-0507	Peninsula	1128	2°18'05"S	80°48'30"W	Chanduy	39.5	1.78	7.6	0.05	78	15	7	-21.0	-21.8
ANC-0556	Peninsula	1242	2°19'11"S	80°49'46"W	Chanduy	40.6	--	--	0.04	79	15	6	-21.2	-22.0
ANC-0585	Peninsula	701	2°19'04"S	80°49'02"W	Socorro	31.2	1.84	8.3	0.06	70	22	8	-21.0	-22.0
ANC-0659	Peninsula	1181	2°18'10"S	80°47'52"W	Chanduy	38.4	--	--	0.04	77	16	7	-20.8	-21.8
ANC-0662	Peninsula	1244	2°18'11"S	80°48'37"W	Chanduy	40.8	--	--	0.05	79	15	6	-21.0	-22.1
ANC-0709	Peninsula	1260	2°18'44"S	80°51'41"W	Chanduy	40.0	--	--	0.05	78	17	5	-21.0	-21.8
ANC-0775	Peninsula	1243	2°18'03"S	80°51'31"W	Chanduy	38.2	1.80	7.5	0.04	77	15	8	-20.7	-21.9
ANC-0776	Peninsula	1288	2°18'56"S	80°51'53"W	Chanduy	39.2	--	--	0.05	78	16	6	-20.8	-21.9
ANC-1224	Peninsula	916	2°20'11"S	80°48'55"W	Clay Pebble	40.4	1.86	7.7	0.04	79	16	5	-21.1	-22.0
ANC-1261	Peninsula	1257	2°19'34"S	80°48'08"W	Chanduy	37.4	--	--	0.05	74	18	8	-21.3	-22.1
ANC-1287	Peninsula	965	2°20'11"S	80°50'43"W	Clay Pebble	37.9	--	--	0.05	75	17	8	-21.2	-22.0
ANC-1622	Peninsula	1101	2°21'35"S	80°47'43"W	Chanduy	32.0	--	--	0.05	71	21	8	-21.0	-21.8
ANC-1657	Peninsula	1090	2°21'42"S	80°47'30"W	Chanduy	31.4	1.89	8.0	0.06	71	21	8	-21.0	-21.7
ANC-1668	Peninsula	1079	2°22'05"S	80°46'52"W	Chanduy	37.3	--	--	0.04	77	16	7	-20.6	-21.7
ANC-1680	Peninsula	1107	2°21'28"S	80°47'52"W	Chanduy	38.1	1.88	8.1	0.05	76	16	8	-20.8	-21.7
ANC-1729	Peninsula	1122	2°21'23"S	80°48'01"W	Chanduy	38.3	--	--	0.04	77	16	7	-21.0	-22.0
ANC-1890	Peninsula	988	2°18'18"S	80°48'33"W	Clay Pebble	39.8	1.87	7.9	0.05	78	17	5	-21.1	-21.8
ANC-1953	Peninsula	1262	2°19'43"S	80°47'58"W	Chanduy	39.2	--	--	0.04	78	14	6	-20.8	-21.9
ANC-2005	Peninsula	1129	2°21'16"S	80°48'06"W	Chanduy	38.8	--	--	0.05	77	15	8	-20.7	-21.7
SPA-0235	Peninsula	869	2°15'11"S	80°55'30"W	Clay Pebble	31.7	1.99	9.9	0.12	67	23	10	-21.2	-22.2
SPA-0238	Peninsula	902	2°15'19"S	80°55'22"W	Clay Pebble	29.6	--	--	0.12	69	21	10	-21.6	-22.3
SPA-0241	Peninsula	898	2°14'40"S	80°55'26"W	Clay Pebble	32.8	2.02	10.1	0.10	68	21	11	-21.5	-22.4
SPA-0245	Peninsula	905	2°14'34"S	80°55'17"W	Clay Pebble	30.5	--	--	0.13	66	23	11	-21.4	-22.3
SPA-0247	Peninsula	915	2°14'50"S	80°55'01"W	Clay Pebble	32.6	2.03	9.7	0.11	66	23	11	-21.3	-22.1
SPA-0249	Peninsula	862	2°14'41"S	80°54'52"W	Clay Pebble	31.0	--	--	0.11	67	22	11	-21.4	-22.5
SPA-0252	Peninsula	907	2°14'38"S	80°55'03"W	Clay Pebble	30.8	2.01	9.8	0.12	67	23	10	-21.3	-22.2
SPA-1006	Peninsula	892	2°14'45"S	80°55'05"W	Clay Pebble	29.3	--	--	0.11	68	22	10	-21.4	-22.4

Resultados

Pozo	Área	Nivel	Latitud	Longitud	Reservorio	°API	V/Ni	V	St	SAT	ARO	POL	$\delta^{13}C_{ARO}$	$\delta^{13}C_{SAT}$
PET-101	Peninsula	902	2°12'25"S	80°57'18"W	Clay Pebble	27.1	2.00	9.7	0.14	69	21	10	-21.2	-22.2
PET-109	Peninsula	881	2°12'29"S	80°57'16"W	Clay Pebble	29.9	1.98	10.2	0.13	71	21	8	-21.3	-22.3
PET-115	Peninsula	872	2°12'28"S	80°57'13"W	Clay Pebble	27.9	--	--	0.14	70	21	9	-21.1	-22.1
PET-120	Peninsula	908	2°12'35"S	80°57'18"W	Clay Pebble	30.4	--	--	0.12	70	22	8	-21.1	-22.0
PET-125	Peninsula	900	2°12'29"S	80°57'20"W	Clay Pebble	30.1	2.01	10.1	0.12	69	22	9	-21.2	-22.1
TIG-27	Peninsula	1141	2°17'22"S	80°48'53"W	Chanduy	38.4	1.77	7.5	0.04	76	18	6	-20.6	-21.4
TIG-55	Peninsula	889	2°17'10"S	80°48'14"W	Clay Pebble	28.4	1.85	8.4	0.06	68	22	10	-20.5	-21.5
AHU-49	Peninsula	586	2°13'57"S	80°53'32"W	Socorro	20.4	1.95	10.5	0.16	52	30	18	-20.7	-21.8
AHU-50	Peninsula	601	2°12'55"S	80°53'29"W	Socorro	19.8	--	--	0.15	52	29	19	-21.0	-21.9
Aragón-1	Peninsula	955	2°04'36"S	80°42'25"W	Socorro	17.7	3.05	52.5	0.62	46	32	22	-20.7	-21.8
Aragón-2	Peninsula	1402	2°04'37"S	80°42'22"W	Socorro	17.9	3.11	52.2	0.63	47	31	22	-21.0	-22.0
Mata Chivato-1	Peninsula	1723	2°08'21"S	80°44'39"W	Socorro	17.2	1.79	10.8	0.20	51	30	19	-22.0	-22.8
San Pablo-1	Peninsula	1765	2°08'55"S	80°45'19"W	Ancón Group	28.3	1.81	8.0	0.05	68	20	12	-21.0	-21.5
Centinela-1	Peninsula	1708	2°10'25"S	80°48'40"W	Clay Pebble	29.5	1.84	6.5	0.03	70	20	10	-20.6	-21.6
Palo Santo-1	Peninsula	1036	2°04'33"S	80°42'01"W	Socorro	18.7	1.89	11.3	0.10	50	30	20	-21.0	-21.8
Golfo Guayaquil-1	Offshore	3885	3°23'24"S	80°35'17"W	Subibaja	32.1	1.74	7.2	0.09	62	27	11	-24.8	-25.9
Albacora 8-X-2	Offshore	4515	3°24'32"S	80°34'52"W	Zorritos	34.2	1.75	7.0	0.10	63	28	9	-24.5	-25.5
Zorritos RT-58	Offshore	3657	3°40'59"S	80°40'27"W	Zorritos	31.0	1.80	7.4	0.11	65	25	10	-23.4	-24.2
Domito-1	Offshore	3689	3°08'06"S	80°51'11"W	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Fe-1	Puná Island	3664	2°58'46"S	80°13'47"W	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Esperanza-1	Offshore	4322	3°10'55"S	80°36'04"W	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Tiburón-1	Offshore	3688	2°54'28"S	80°43'34"W	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Santo Domingo-1	Peninsula	3074	2°29'54"S	80°17'47"W	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Bajada-1	Peninsula	3696	2°22'09"S	80°18'52"W	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Las Cañas-1	Peninsula	2134	2°11'09"S	80°24'16"W	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Tenguel-1	Offshore	4703	3°03'25"S	80°29'10"W	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Atacama-2	Peninsula	1060	2°13'20"S	80°55'45"W	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Las Juntas-1	Peninsula	920	2°11'19"S	80°14'44"W	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Notas: St = azufre total; profundidad en metros; SAT = saturados, ARO = aromaticos y POL = compuestos polares (resinas más asfaltenos)

La Figura 16 indica la ubicación de los pozos y campos petroleros objeto de estudio.



Figura 16: Mapa mostrando la localización of campos, hoyos, y afloramientos en el Golfo de Guayaquil.

Estos últimos hallazgos podrían atribuirse a la biodegradación (Hakimi et al., 2011), como se discute a continuación. Además, la mayor parte de las muestras cerosas del intervalo Chanduy presentaron los mayores valores API ( $> 37^\circ$ ) y proporciones SAT (73-79%), así como las proporciones más bajas de ARO ( $< 18\%$ ) y POL ( $< 8\%$ ). Estos últimos crudos de baja acidez y aquellas muestras con un índice de acidez total superior a 0,3 mg KOH/g del intervalo Socorro se conocen como crudos tipo HCT y LCT, respectivamente (Montenegro y Benitez, 1991). Como excepción a lo anterior, las muestras ANC-1622 y -1657 del área de Emporio



son crudos tipo LCT. Finalmente, los tres petróleos crudos de los yacimientos del Mioceno presentaron valores API desde 31° a 34°, así como proporciones SAT, ARO y POL en los rangos 62-65%, 25-28% y 9-11%. También se observaron contenidos bajos de azufre total (por debajo del 0,1%) en los crudos de la Península de Santa Elena, excepto en aquellos de los campos Mata Chivato-1, Ahuquimi y Aragón (Anexos 2 a 4). Los crudos del campo Aragón están enriquecidos en azufre (> 0,6%) en comparación con las otras muestras de crudo. Por último, los crudos Palosanto-1, Golfo de Guayaquil-1, Albacora y Zorritos de la parte sur de la Cuenca Progreso presentan contenidos totales de azufre cercanos al 0.1%.

### 5.1.2.2. Resultados isotópicos

Las composiciones isotópicas de carbono de las fracciones aromáticas y saturadas de los crudos analizados se presentan en la Tabla 8. Todas las muestras de la Península de Santa Elena presentaron valores de  $\delta^{13}\text{C}$  similares alrededor de -21‰, con diferencias que no excedieron un 1‰. Podrían atribuirse a una edad geológica similar (Peters et al., 2005). De hecho, las desviaciones estándar estuvieron cerca del error analítico (0,5 ‰). Los altos valores isotópicos de los crudos de la península de Santa Elena sugieren además un aporte de algas marinas (Chung et al., 1992). Sin embargo, estos 79 crudos difieren en valores de 3 a 4 por mil en los valores de isótopos de carbono para las fracciones saturadas y aromáticas respecto a los crudos de los pozos Golfo de Guayaquil-1, Albacora 8-X-2 y Zorritos RT-58. Por lo tanto, estos tres últimos crudos requieren una roca fuente diferente. Los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de estos últimos crudos estaban dentro de un rango de 2‰. Además, los crudos de los pozos Golfo de Guayaquil-1 y Albacora 8-X-2 presentaron una composición isotópica ligeramente diferente (alrededor de 1.5 ‰) en comparación con la muestra Zorritos RT-58. Por otro lado, los análisis de  $\delta^{13}\text{C}$  de querógeno extraído de algunas muestras de núcleos y afloramientos arrojan valores entre -29‰ y -21‰ (ver Tabla 6).

La composición isotópica de carbono estable de los extractos de rocas ( $\delta^{13}\text{C}$ ) posee una tendencia de enriquecimiento de  $^{13}\text{C}$  con una edad decreciente desde el Cretácico Tardío hasta el Eoceno medio. Por el contrario, los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  disminuyen con la edad durante el Eoceno medio. La razón de estos cambios isotópicos es que el balance global de carbono ocurrido en el área de estudio durante el Terciario no se comprende totalmente, pero se cree que se debe a variaciones repentinas y rápidas en la concentración de  $\text{CO}_2$  atmosférico (Andrusevich et al., 1998; Gómez y Minchala, 2003).

Como se observa en el diagrama de Sofer (Sofer, 1984; Fig. 17), todos los crudos presentan variables canónicas negativas (CV), lo que refleja un aporte marino predominante. En cuanto a los extractos de rocas, las muestras tienen valores de CV negativos o levemente positivos, lo que denota un origen marino con un aporte terrestre apreciable en los casos de las unidades Cerro Mala, Lechuza y Placer. Sin embargo, estos datos deben interpretarse con cuidado ya que los procesos de alteración en el yacimiento pueden alterar la signatura de  $\delta^{13}\text{C}$  (Mackenstock et al., 1999; Sun et al., 2005).

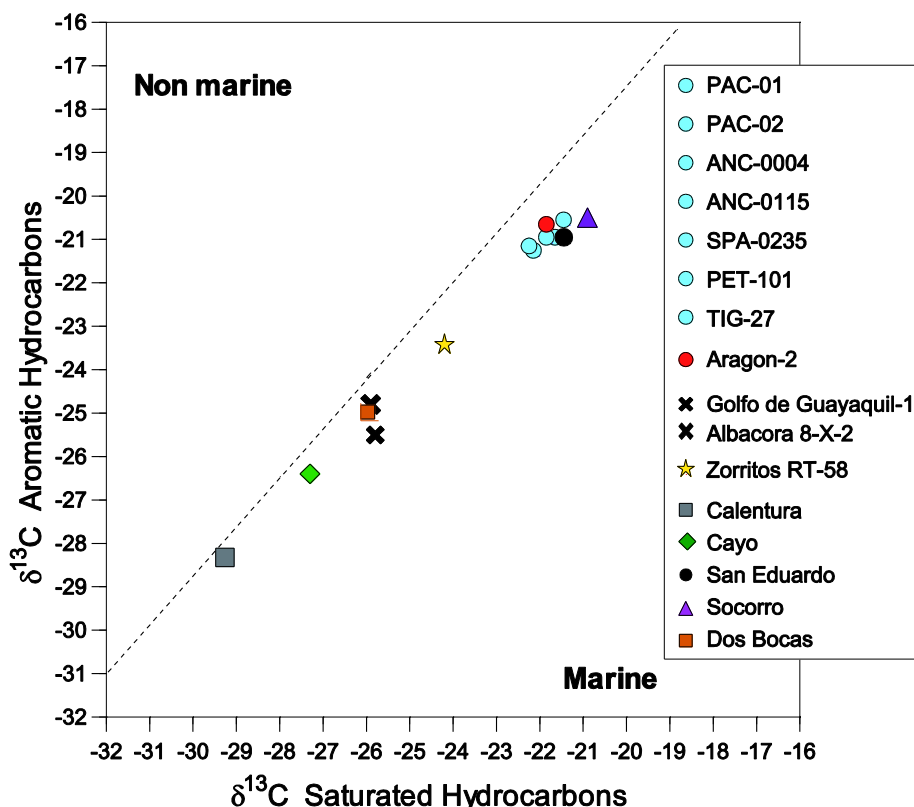


Figura 17: Diagrama Sofer para las fracciones aromáticas y saturadas de crudos y extractos representativos.

### 5.1.3. Biodegradación en reservorios

Los cromatogramas TIC de la fracción SAT para buena parte de las muestras de crudo (ver Fig. 18c) revelaron la presencia de una “joroba” apreciable (mezcla compleja no resuelta o UCM), lo que denota la presencia de compuestos nafténicos generados por biodegradación (Milner et al., 1977). En este sentido, los valores API de numerosas muestras de crudo ( $<26^\circ$ ) podrían indicar que el origen de los crudos muestreados en la Cuenca Progreso se explica por biodegradación (Head et al., 2003).

Los fragmentogramas  $m/z$  191 de la mayoría de las muestras de crudo contienen 25-norhopanos (Figs. 19a y 19c; las identificaciones de los picos se encuentran en el Anexo 1).

## Resultados

Sin embargo, estos biomarcadores están ausentes en los crudos Santa Paula, Petrópolis y Centinela-1. La presencia de 25-norhopanos en la mayoría de las muestras de crudo es consistente con procesos de biodegradación severos y parece ser el resultado de la alteración del grupo metilo C<sub>10</sub> en los hopanos regulares (Bennett et al., 2006). La coexistencia de 10-demetilhopanos y *n*-parafinas/isoprenoides en numerosas muestras de crudo sugiere que son mezclas de un primer pulso que fue paleo-biodegradado con una o más cargas posteriores de crudo con o sin alteración por biodegradación (Peters et al., 2005).

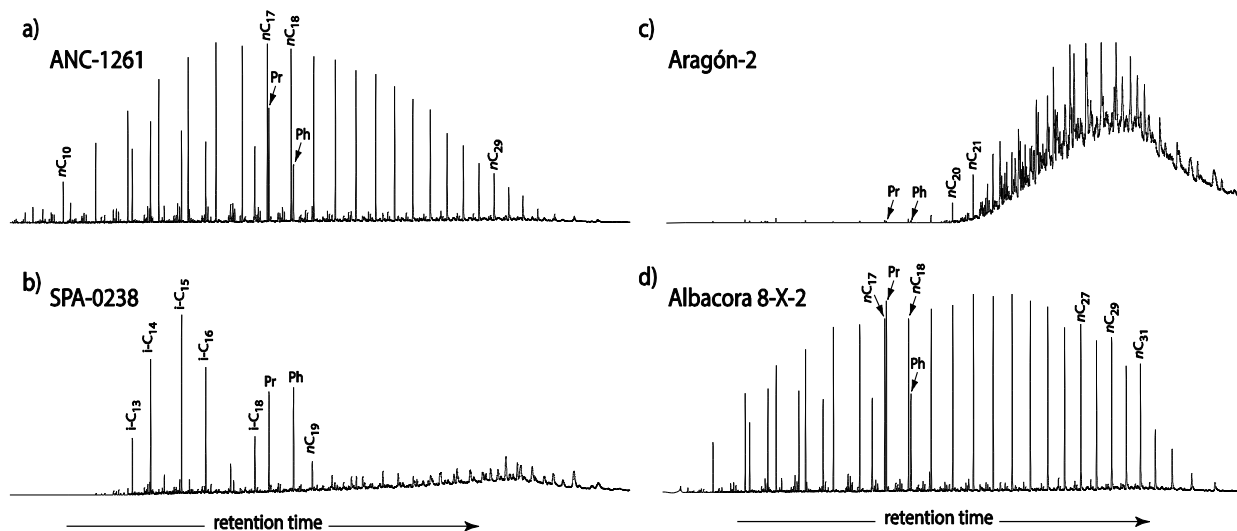


Figura 18: a), b), c) y d) fragmentogramas  $m/z$  99 y cromatograma mostrando señales de hidrocarburos saturados para petróleos típicos de los yacimientos Chanduy, Clay Pebble, Socorro y Subibaja/Zorritos.

La Tabla 9 proporciona información sobre los estados actuales de conservación de varias familias de biomarcadores y establece los niveles de biodegradación de acuerdo con la escala de alteración propuesta por Peters y Moldowan (1993). La presencia total o casi total de *n*-alcanos en muestras de petróleo crudo de los yacimientos del Paleoceno y Mioceno indica un nivel PM de 1 (Peters/Moldowan) de biodegradación. Los crudos restantes (excepto Centinela-1) se clasifican en el nivel de biodegradación 2 o superior, lo que significa que tienen una ausencia parcial o total de *n*-alcanos (Peters et al., 2005).

Así, las muestras de crudo de la Formación Clay Pebble y aquellas resultado de la producción mixta del Grupo Ancón (unidades Socorro y Clay Pebble) presentan la presencia de isoprenoides acíclicos y naftalenos, sugiriendo que ninguno de ellos alcanza el nivel PM de 4 (Wenger et al., 2002; Peters et al., 2005). Por el contrario, las muestras de crudo de la unidad

## Resultados

Socorro tienen una falta de *n*-alcanos y naftalenos, lo que sugiere un nivel 4 o superior de degradación microbiana.

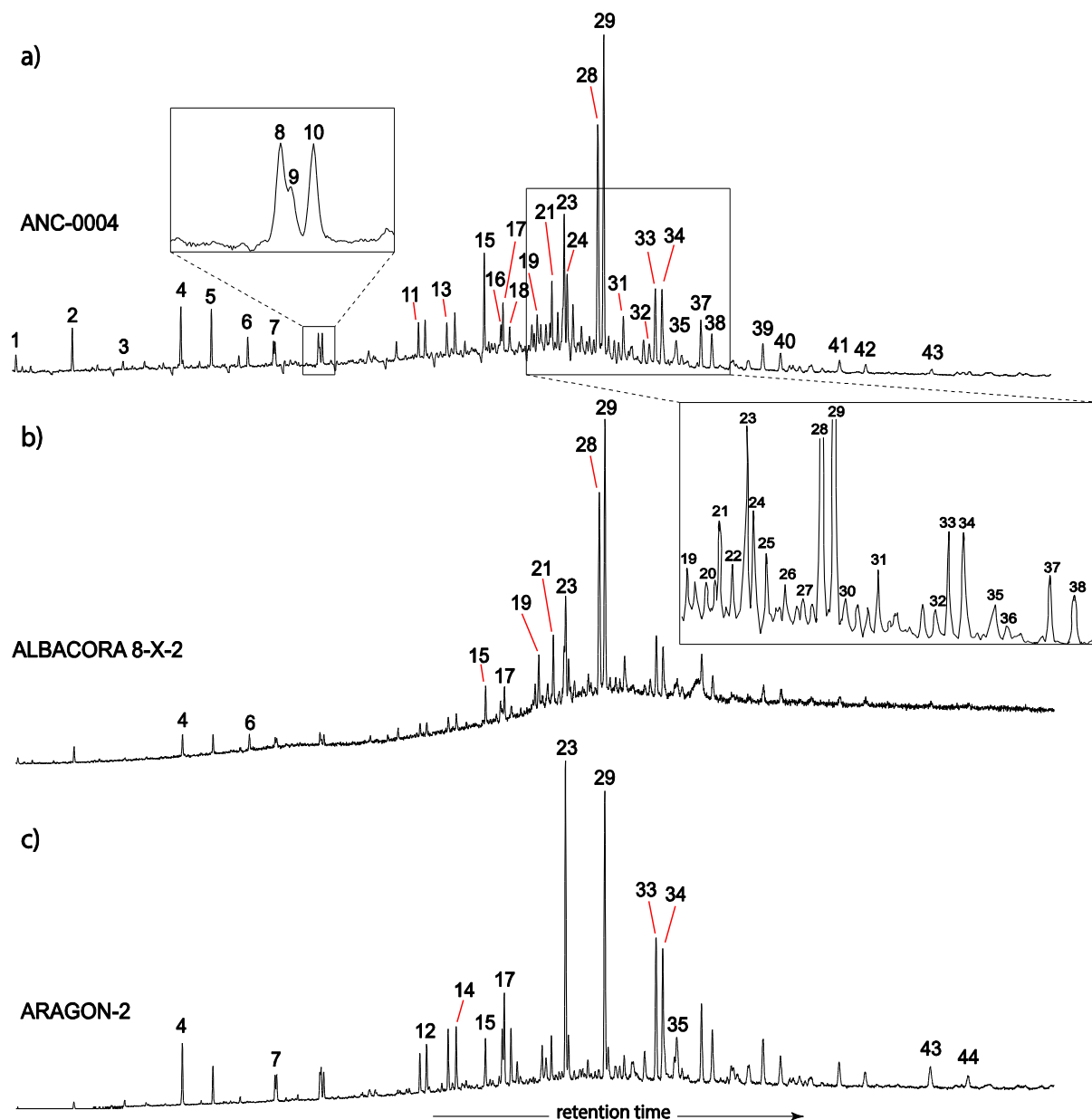


Figura 19: fragmentogramas  $m/z$  191 (a, b, y c, respectivamente) exhibiendo la distribución de triterpanos y la presencia de 25-norhopano para muestras representativas de crudos ANC-0004, Albacora 8-X-2 y Aragón-2.

Sin embargo, los crudos del campo Aragón extraídos de la unidad Socorro tienen una presencia parcial de naftalenos y una ausencia total de isoprenoides y que aparentemente es contradictorio. Además, los crudos de los pozos Ahuquimi y Palosanto-1 pueden clasificarse en un nivel de biodegradación 6, definido por una ausencia parcial de esteranos regulares, específicamente  $\alpha\alpha\alpha 20R$  y  $\alpha\beta 20R$  son los isómeros más susceptibles a la biodegradación (ver Fig. 20c).

Tabla 9: Grados de conservación para varios biomarcadores, así como niveles de biodegradación de PM y Manco.

Reservorio	Campo/pozo	<i>n</i> -C <sub>1-14</sub>	<i>n</i> -C <sub>15+</sub>	Isoprenoides	Esteranos	25-norhopano	C <sub>1</sub> -naftalenos	UMN1	UMN2	Grado PM
Socorro	Pacoa	Ausente	Ausente	Afectado	Casi intacto	Presente	Casi ausente	9768074	909	4 / 6
Clay Pebble*	Pacoa	Casi ausente	Afectado	Casi intacto	Casi intacto	Presente	Intacto	9765663	909	2 / 6
Chanduy	Ancón	Casi intacto	Casi intacto	Intacto	Casi intacto	Presente	Intacto	9765631	909	1 / 6
Socorro	Ancón	Ausente	Ausente	Afectado	Casi intacto	Presente	Casi ausente	9768074	909	4 / 6
Clay Pebble	Santa Paula	Casi ausente	Afectado	Intacto	Intacto	Ausente	Intacto	13	145	2
Clay Pebble	Petrópolis	Ausente	Casi ausente	Casi intacto	Intacto	Ausente	Intacto	44	215	3
Chanduy	Tigre	Casi intacto	Casi intacto	Intacto	Casi intacto	Presente	Intacto	9765631	909	1 / 6
Socorro	Tigre	Ausente	Ausente	Afectado	Casi intacto	Presente	Casi ausente	9768074	909	4 / 6
Socorro	Ahuquimi	Ausente	Ausente	Ausente	Afectado	Presente	Ausente	26856249	966	6
Socorro	Mata Chivato-1	Ausente	Ausente	Afectado	Casi intacto	Presente	Casi ausente	9768074	909	4 / 6
Socorro	San Pablo-1	Ausente	Ausente	Afectado	Casi intacto	Presente	Casi ausente	9768074	909	4 / 6
Clay Pebble	Centinela-1	Casi intacto	Casi intacto	Intacto	Intacto	Ausente	Intacto	6	102	1
Socorro	Palo Santo-1	Ausente	Ausente	Ausente	Afectado	Presente	Ausente	26856249	966	6
Subibaja	G. Guayaquil-1	Intacto	Intacto	Intacto	Casi intacto	Presente	Intacto	9765625	909	0 / 6
Zorritos	Albacora 8-X-2	Intacto	Intacto	Intacto	Casi intacto	Presente	Intacto	9765625	909	0 / 6
Zorritos	Zorritos RT-58	Intacto	Intacto	Intacto	Casi intacto	Presente	Intacto	9765625	909	0 / 6
Socorro	Aragón	Ausente	Casi ausente	Casi ausente	Afectado	Presente	Casi ausente	24433719	960	3 / 6

Notas: Dada cualquier clase de compuesto, intacto, casi intacto, afectado, casi ausente y ausente corresponden a las puntuaciones de Manco de 0 a 4, respectivamente. Los alquiltoluenos han sido removidos en los crudos de la unidad Socorro y permanecen prácticamente intactos en los crudos de otros yacimientos. Los C<sub>2</sub>-, C<sub>3</sub>- y C<sub>4</sub>-naftalenos, metildibenzotiofenos y las series de fenantrenos son prístinos en las muestras de crudo (excepto en los fluidos de los pozos Palo Santo-1, Aragón y Ahuquimi). El asterisco denota producción mixta del Grupo Ancón (unidades Socorro y Clay Pebble).

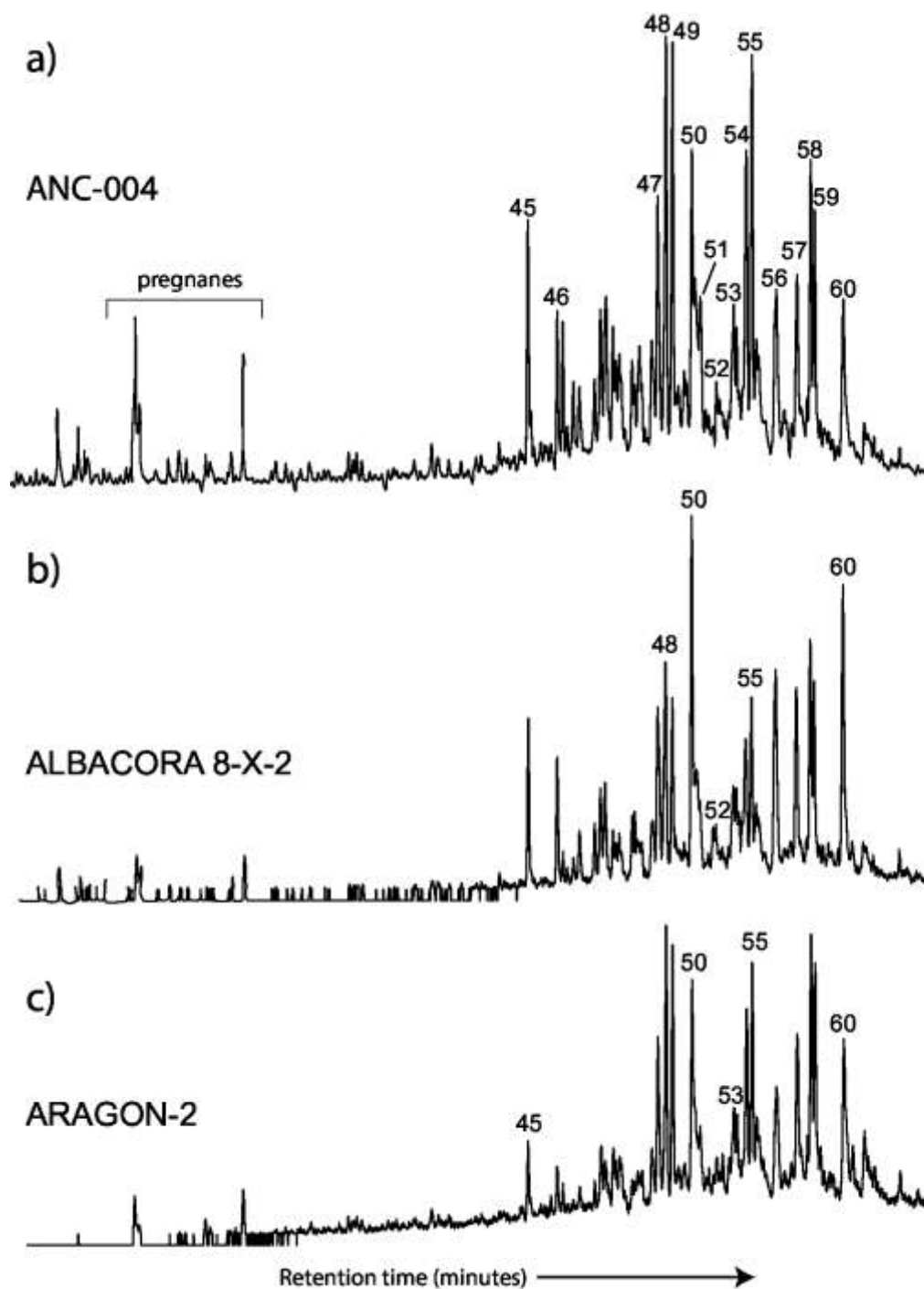


Figura 20: Ejemplos de fragmentogramas  $m/z$  217 (a, b y c, respectivamente) exhibiendo la distribución de esteranos para muestras representativas de crudos ANC-0004, Albacora 8-X-2 y Aragón-2.

Además, solo los crudos Palosanto-1 y Ahuquimi exhiben una falta de isoprenoides y bifenilos acíclicos. También se puede observar en la Tabla 4 que las muestras de Aragón y otros crudos presentan niveles de biodegradación no correlativos. Aunque varias escalas de biodegradación se definen según una secuencia de alteración común para cada una de una serie de familias de biomarcadores con diferentes resistencias a la degradación microbiana

(e.g., Wenger et al., 2002; Peters et al., 2005), variaciones anormales en el orden habitual de la secuencia no se pueden descartar en absoluto para dar cuenta de estos patrones anómalos (Larter et al., 2003, Escobar et al., 2011). Sin embargo, no se debe descartar una explicación consistente en la existencia de una contaminación del petróleo en el yacimiento, entre otras posibilidades. La Tabla 9 también presenta la asignación de puntuaciones Manco (Análisis modular y clasificación numérica de crudos) para el cálculo de los valores de los parámetros Manco (UMN1 y UMN2; Larter et al., 2012), que generalmente son útiles para caracterizar en detalle la extensión de biodegradación en crudos con niveles PM que van de 0 a 7. Para ello, se estudiaron 11 clases de compuestos, que en orden creciente de recalcitrancia son: *n*-alcanos ligeros, C<sub>15+</sub> *n*-alcanos, isoprenoides, alquiltoluenos, C<sub>0-1</sub>-naftalenos, C<sub>2</sub> naftalenos, C<sub>3</sub> naftalenos, metildibenzotiofenos, C<sub>4</sub> naftalenos, fenantrenos y esteranos. UMN2 se utiliza para definir el nivel de degradación Manco.

La mayoría de las muestras de crudo tienen valores de UMN2 entre 909 y 966. Esto se interpreta como que refleja información solo de la fase paleobiodegradada de los crudos híbridos muestreados: ya que tanto los valores de UMN1 como de UMN2 están controlados principalmente por la puntuación de la clase de compuestos más recalcitrante (esteranos regulares en las muestras de crudo analizadas) que se ven afectados por la biodegradación. En contraste, los crudos simples Centinela-1, Santa Paula y Petrópolis tienen valores de UMN2 por debajo de 215, lo que indica una ligera biodegradación.

En detalle, la mayoría de estas observaciones pueden explicarse por un escenario probable que requiere la mezcla de dos pulsos de crudo. En la parte costa adentro de la Cuenca Progreso, se generó una carga inicial de petróleo crudo que migró a los reservorios Chanduy, Clay Pebble y Socorro en el pasado. Los petróleos crudos iniciales en estos reservorios se biodegradaron severa o moderadamente. Posteriormente, los conductos de migración permitieron que una segunda carga de petróleo crudo fluyera hacia los depósitos mencionados anteriormente y se mezclaron con el fluido que previamente habría sufrido biodegradación. Dado que los reservorios en esta área no han subducido lo suficiente como para restringir el crecimiento microbiano durante el Cuaternario (Witt et al., 2019), el pulso tardío habría alcanzado diferentes niveles de biodegradación a distintas profundidades. De hecho, el gradiente geotérmico y otros factores restringen en gran parte la actividad microbiana a profundidades inferiores a 1 km (45-50°C). Por otro lado, en el sur del Golfo de Guayaquil, una primera carga de petróleo se habría degradado severamente cuando los reservorios de

## Resultados

edad Mioceno eran poco profundos, en contraste con una segunda carga de petróleo crudo que habría permanecido inalterada a medida que estos reservorios se hundían y se calentaban (Witt et al. al., 2006). Estas características explicarían los grados heterogéneos de biodegradación observados en las muestras de crudo analizadas.

La cromatografía de gases de crudo total de las muestras de los pozos Golfo de Guayaquil-1, Albacora 8-X-2 y Zorritos RT-58 señaló una mayor abundancia relativa de *n*-alcanos entre *n*-C4 y *n*-C12 en comparación con los otros crudos estudiados (Figs. 21a y 21b). La alta abundancia de compuestos ligeros en relación con la fracción C<sub>15+</sub> sugiere que se produce una recarga de petróleo crudo fresco (Esquinas et al., 2018). Los contenidos más elevados de hidrocarburos ligeros en estos crudos pueden corroborar la mezcla de un fluido paleobiodegradado con una segunda carga de crudo inalterado.

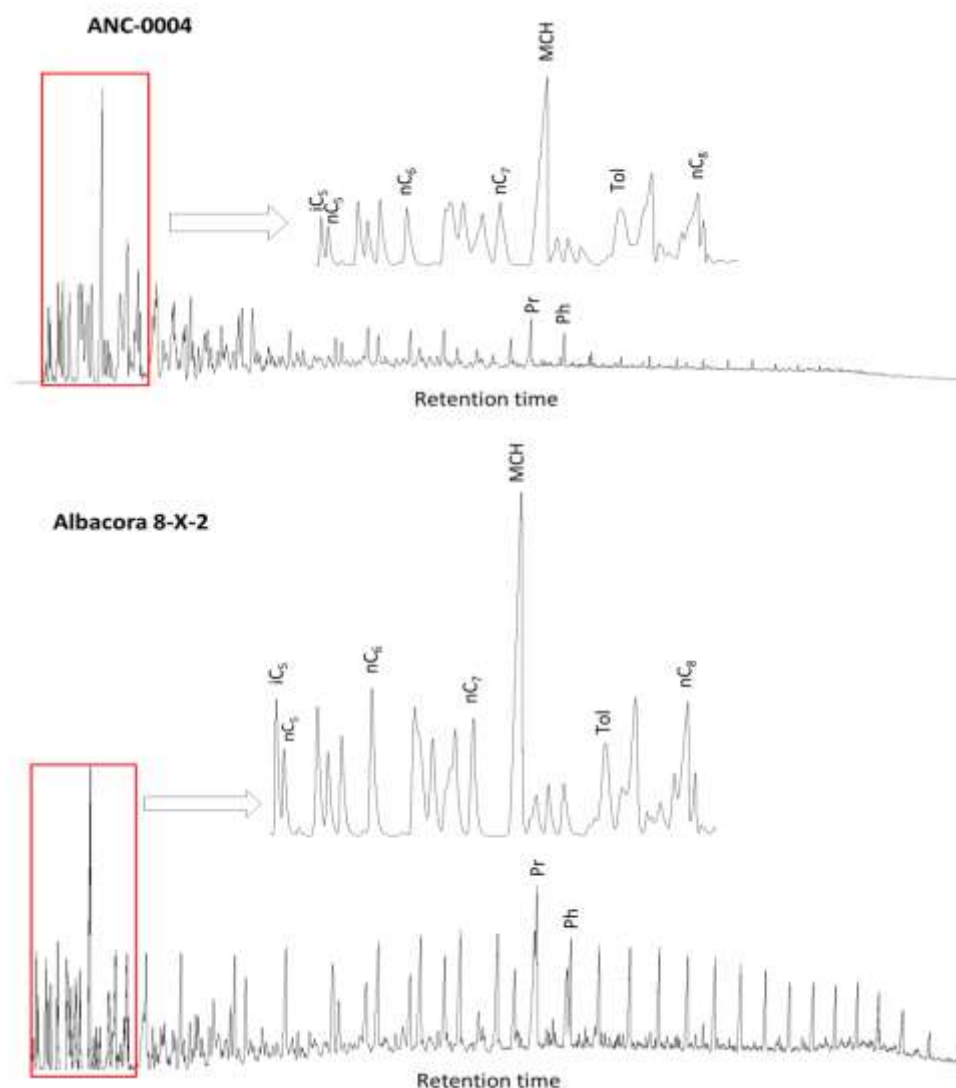


Figura 21: a) y b), respectivamente, ejemplos de cromatogramas de crudo total para muestras de crudo representativas ANC-0004 y Albacora 8-X-2. Notas: MCH (metilciclohexano) y Tol (tolueno).



#### 5.1.4. Facies generadoras y paleoambientes de depósito

Los valores de la relación  $V/(Ni + V)$  en el rango de 0.74-1.02 (ver Tabla 1) indican que la mayoría de las muestras de crudo derivan de materia orgánica mixta marino-terrágena (Lewan, 1984); mientras que los crudos del campo Aragón tienen  $V/Ni > 3$ , lo que sugiere un ambiente de depósito carbonático (Galarraga et al., 2008). Durante la deposición de facies orgánicas en condiciones reductoras (oxidantes), los iones hierro (II) tienen una pequeña (elevada) tendencia a formar pirita después de la reacción con los iones sulfuro, mientras que los iones níquel (II) reaccionan con los iones sulfuro en lugar de formar compuestos organometálicos y viceversa, respectivamente, lo que conduce a elevadas (pequeñas) ratios  $V/Ni$  (Lewan, 1984). Aunque las concentraciones de V y Ni pueden verse afectadas por procesos de alteración en el yacimiento, la proporción de V a Ni parece ser aproximadamente constante debido a las similitudes estructurales de los compuestos organometálicos que contienen ambos metales (Lewan y Maynard, 1982).

No se encontraron variaciones notables entre los fragmentogramas  $m/z$  99 de la fracción SAT para diferentes muestras de crudo analizadas (Figs. 18a, 18b y 18d): distribución unimodal desde  $n-C_{15}$  a  $n-C_{31}$  sin prevalencia impar/par, con picos máximos entre  $n-C_{20}$  y  $n-C_{25}$ , lo cual es típico de carbones maduros (Fleck et al. 2001). Asimismo,  $n$ -alcanos de origen bacteriano podrían estar contribuyendo a la abundancia de  $n$ -alcanos de cadena media, lo que viene apoyado por la notable presencia de hopanos (Peters et al. 2005). La ratio pristano a fitano (Pr/Ph) para la mayoría de los crudos osciló entre 0.9 y 1.8 (Tabla 10), lo cual es consistente con la sedimentación de materia orgánica en un ambiente de transición bajo condiciones subóxicas a moderadamente óxicas (Tissot y Welte, 1984). Aunque las proporciones relativas de pristano y fitano se modifican mediante procesos complejos (e.g., Dzou et al., 1995), la ratio Pr/Ph se puede utilizar aquí para indicar las condiciones de depósito. Valores de  $Pr/n-C_{17} > 0,7$  (Tabla 10) revelaron que la mayoría de los crudos bajo estudio podrían haber sido generados a partir de querógeno tipo II/III o poseer múltiples fuentes (Hunt, 1996). Además, solo las tres muestras de petróleo crudo del sur del Golfo de Guayaquil presentan valores de  $Pr/n-C_{17}$  superiores a la unidad, lo que es típico de la materia orgánica tipo III (Böcker et al., 2013) y sugiere una importante contribución continental. Por último, dado que los alcanos Pr, Ph,  $n-C_{17}$  y  $n-C_{18}$  habrían sido los primeros compuestos en ser removidos de la primera carga de crudo durante la paleo-biodegradación (Wenger et al., 2002), estos parámetros serían representativos solamente de la carga posterior de crudo.

Tabla 10: Indicadores geoquímicos de tipo de facies y ambiente sedimentario para fracciones saturadas y aromáticas en crudos y extractos analizados.

Muestra	%27ST	%28ST	%29ST	Ts/Tm	Pr/nC <sub>17</sub>	Pr/Ph	29/30H	31R/30H	26/25T	24/23T	OI/30H	DBT/P	Dia/ST
PAC-01	37	36	27	2.77	--	1.68	0.30	0.27	1.17	0.89	1.11	0.05	0.41
PAC-02	38	35	27	2.61	--	1.63	0.32	0.30	1.12	0.90	1.20	0.06	0.40
PAC-03	37	35	28	2.65	--	1.72	0.35	0.31	1.19	0.86	1.22	0.06	0.40
PAC-04	38	34	28	2.80	--	1.57	0.34	0.28	1.10	0.88	1.16	0.04	0.42
PAC-05	37	35	29	2.72	--	1.55	0.31	0.31	1.11	0.89	1.13	0.06	0.43
PAC-09	38	34	28	2.56	--	1.60	0.36	0.29	1.13	0.91	1.19	0.05	0.41
PAC-10	36	35	29	2.64	--	1.75	0.34	0.28	1.14	0.89	1.14	0.06	0.40
PAC-12	38	34	28	2.81	--	1.53	0.35	0.30	1.13	0.88	1.15	0.04	0.42
PAC-14	38	34	28	2.80	--	1.57	0.34	0.32	1.11	0.88	1.16	0.05	0.42
PAC-15	37	34	29	2.59	--	1.52	0.33	0.31	1.10	0.87	1.13	0.06	0.43
PAC-17	38	33	29	2.56	--	1.61	0.32	0.30	1.12	0.90	1.19	0.05	0.41
PAC-18	36	33	31	2.65	--	1.76	0.34	0.27	1.13	0.89	1.14	0.04	0.40
PAC-20	39	31	30	2.82	--	1.55	0.35	0.26	1.14	0.90	1.15	0.05	0.43
PAC-21	38	33	29	2.80	--	1.51	0.36	0.30	1.10	0.88	1.16	0.06	0.41
PAC-22	37	35	28	2.78	--	1.58	0.31	0.29	1.13	0.87	1.13	0.06	0.39
PAC-23	38	34	28	2.55	--	1.66	0.32	0.33	1.14	0.90	1.18	0.05	0.43
PAC-24	36	35	29	2.66	--	1.77	0.34	0.31	1.12	0.88	1.12	0.04	0.41
PAC-25	38	34	28	2.82	--	1.58	0.35	0.30	1.13	0.87	1.15	0.05	0.43
PAC-26	38	35	27	2.62	--	1.51	0.34	0.27	1.12	0.89	1.15	0.05	0.42
PAC-30	37	35	28	2.73	--	1.56	0.35	0.30	1.11	0.88	1.13	0.04	0.39
PAC-32	37	34	29	2.50	--	1.77	0.34	0.29	1.12	0.88	1.12	0.04	0.41
PAC-33	38	33	29	2.77	--	1.58	0.35	0.31	1.09	0.87	1.15	0.05	0.43
PAC-36	39	36	27	2.63	--	1.51	0.34	0.28	1.12	0.89	1.15	0.05	0.42
PAC-37	37	34	29	2.71	--	1.56	0.35	0.29	1.10	0.88	1.17	0.04	0.39
PAC-38	39	33	28	2.49	--	1.52	0.36	0.32	1.10	0.89	1.13	0.05	0.39
PAC-39	37	33	30	2.52	--	1.74	0.34	0.26	1.11	0.87	1.14	0.04	0.41
PAC-40	38	33	29	2.74	--	1.59	0.36	0.28	1.10	0.90	1.15	0.05	0.43
PAC-41	39	32	29	2.64	--	1.49	0.33	0.31	1.09	0.89	1.13	0.06	0.42
PAC-42	38	34	28	2.72	--	1.50	0.35	0.33	1.08	0.90	1.16	0.05	0.39

Resultados

Muestra	%27ST	%28ST	%29ST	Ts/Tm	Pr/nC <sub>17</sub>	Pr/Ph	29/30H	31R/30H	26/25T	24/23T	Ol/30H	DBT/P	Dia/ST
PAC-43	37	34	29	2.85	--	1.54	0.39	0.29	1.16	0.88	1.13	0.05	0.39
PAC-44	38	35	27	2.62	--	1.51	0.37	0.28	1.12	0.88	1.10	0.06	0.40
PAC-46	37	35	28	2.73	--	1.50	0.38	0.30	1.11	0.89	1.09	0.04	0.40
ANC-0004	37	30	33	2.12	--	1.32	0.45	0.33	1.22	0.87	0.65	0.15	0.39
ANC-0115	37	29	34	2.04	--	1.27	0.44	0.31	1.20	0.86	0.61	0.16	0.38
ANC-0173	36	29	35	2.21	0.89	1.38	0.43	0.27	1.18	0.88	0.63	0.15	0.38
ANC-0147	38	28	34	2.20	--	1.45	0.44	0.33	1.12	0.85	0.67	0.16	0.39
ANC-0424	37	29	34	2.01	0.92	1.33	0.43	0.30	1.24	0.87	0.65	0.15	0.37
ANC-0504	38	28	34	2.09	0.93	1.21	0.44	0.32	1.20	0.86	0.69	0.14	0.39
ANC-0507	37	30	33	2.29	0.88	1.30	0.44	0.28	1.12	0.87	0.63	0.14	0.37
ANC-0556	38	27	35	2.17	0.92	1.25	0.44	0.29	1.19	0.85	0.68	0.16	0.39
ANC-0585	36	30	34	2.16	--	1.34	0.42	0.29	1.18	0.84	0.62	0.13	0.38
ANC-0659	39	28	33	2.30	0.90	1.27	0.45	0.32	1.16	0.87	0.67	0.14	0.38
ANC-0662	37	30	33	2.22	0.88	1.31	0.44	0.30	1.15	0.87	0.63	0.15	0.37
ANC-0709	39	26	35	2.10	0.90	1.21	0.45	0.32	1.19	0.86	0.60	0.16	0.40
ANC-0776	38	27	35	2.18	0.93	1.33	0.44	0.28	1.20	0.85	0.64	0.14	0.38
ANC-0775	39	27	34	2.34	0.90	1.24	0.46	0.31	1.17	0.88	0.65	0.15	0.37
ANC-1224	38	26	36	2.26	0.91	1.32	0.45	0.33	1.11	0.86	0.68	0.16	0.40
ANC-1261	37	28	35	2.07	0.92	1.49	0.46	0.31	1.14	0.87	0.64	0.13	0.39
ANC-1287	38	29	33	2.23	0.89	1.42	0.45	0.32	1.20	0.88	0.62	0.16	0.38
ANC-1890	36	30	34	1.97	0.92	1.35	0.43	0.33	1.21	0.84	0.65	0.13	0.39
ANC-1622	37	30	33	2.31	--	1.38	0.43	0.30	1.24	0.87	0.65	0.15	0.37
ANC-1657	38	29	33	2.13	--	1.25	0.45	0.29	1.30	0.86	0.69	0.14	0.39
ANC-1668	37	30	33	2.27	0.89	1.31	0.44	0.31	1.12	0.87	0.63	0.14	0.40
ANC-1680	38	28	34	2.19	0.91	1.26	0.46	0.33	1.19	0.85	0.68	0.16	0.38
ANC-1729	39	29	32	2.32	0.89	1.40	0.44	0.32	1.20	0.88	0.62	0.14	0.40
ANC-1953	36	31	33	2.19	0.91	1.37	0.44	0.31	1.18	0.84	0.63	0.13	0.39
ANC-2005	37	31	32	2.28	0.93	1.36	0.43	0.28	1.21	0.87	0.65	0.15	0.38
SPA-0238	38	33	29	1.04	--	1.07	0.49	0.26	1.16	0.79	0.34	0.11	0.24
SPA-0241	37	34	29	1.06	--	1.05	0.50	0.29	1.17	0.78	0.33	0.10	0.25

Muestra	%27ST	%28ST	%29ST	Ts/Tm	Pr/nC <sub>17</sub>	Pr/Ph	29/30H	31R/30H	26/25T	24/23T	Ol/30H	DBT/P	Dia/ST
SPA-0249	38	32	30	1.09	--	1.10	0.51	0.26	1.16	0.77	0.34	0.11	0.26
SPA-0245	37	33	30	1.06	--	1.02	0.53	0.27	1.14	0.78	0.36	0.10	0.24
SPA-0235	38	34	28	1.05	--	1.06	0.52	0.28	1.12	0.76	0.35	0.11	0.27
SPA-0247	37	34	29	1.02	--	1.09	0.53	0.26	1.09	0.78	0.33	0.10	0.25
SPA-0252	37	35	28	1.05	--	1.11	0.50	0.27	1.12	0.75	0.36	0.09	0.24
SPA-1006	37	34	29	1.06	--	1.04	0.50	0.28	1.13	0.76	0.35	0.11	0.27
PET-101	35	31	34	1.02	--	1.00	0.45	0.35	1.12	0.73	0.18	0.10	0.32
PET-109	35	32	33	1.03	--	1.04	0.47	0.37	1.10	0.75	0.19	0.10	0.33
PET-115	36	31	33	1.04	--	1.05	0.46	0.34	1.11	0.74	0.18	0.11	0.31
PET-120	35	32	33	1.01	--	1.02	0.48	0.33	1.13	0.75	0.19	0.10	0.33
PET-125	36	30	34	1.02	--	1.00	0.48	0.34	1.17	0.74	0.18	0.11	0.32
TIG-0027S	38	34	28	2.22	--	0.98	0.52	0.30	1.20	0.75	0.98	0.15	0.40
TIG-1005	37	34	29	2.19	--	0.96	0.51	0.31	1.23	0.76	0.96	0.14	0.39
AHU-49	--	--	--	2.07	--	--	0.75	0.28	1.18	0.80	1.07	--	1.23
AHU-50	--	--	--	2.01	--	--	0.73	0.27	1.16	0.79	1.11	--	1.25
Mata Chivato-1	38	30	32	1.93	--	1.16	0.48	0.30	1.07	0.80	0.84	0.12	0.34
San Pablo-1	37	31	33	2.15	--	1.31	0.45	0.31	1.14	0.82	1.06	0.05	0.38
Centinela-1	38	29	33	2.50	--	1.56	0.34	0.29	1.13	0.85	1.21	0.06	0.40
Palo Santo-1	--	--	--	2.95	--	--	1.03	0.26	1.27	0.91	4.88	--	--
Aragón-1	39	29	32	0.58	--	--	1.07	0.33	0.96	0.54	0.04	--	0.14
Aragón-2	38	29	33	0.56	--	--	1.10	0.32	0.98	0.56	0.04	--	0.15
Golfo Guayaquil-1	40	28	32	1.21	1.27	1.79	0.47	0.25	1.09	0.78	0.60	0.09	0.43
Albacora 8-X-2	39	28	33	1.24	1.15	1.81	0.41	0.26	1.11	0.75	0.63	0.07	0.44
Zorritos RT-58	39	27	34	1.32	1.08	1.54	0.45	0.26	1.12	0.80	0.66	0.10	0.42
Outcrop-03 (San Eduardo)	40	28	32	0.55	0.53	0.95	0.92	0.31	0.95	0.57	--	1.09	0.13
Core-15 (Dos Bocas)	38	24	38	1.31	1.15	1.50	0.40	0.25	1.05	0.75	0.50	0.11	0.47
Outcrop-09 (Socorro)	37	29	34	2.73	0.80	1.35	0.31	0.25	1.29	0.89	0.52	0.18	0.41
Outcrop-16 (Calentura)	40	30	30	0.17	0.70	1.14	0.74	0.26	0.89	0.34	--	0.85	0.18
Outcrop-21 (Cayo)	41	30	29	0.27	0.89	1.21	0.67	0.28	0.91	0.80	--	0.90	0.15

Notas: %27ST=porcentaje de C<sub>27</sub> esteranos regulares; 24/23T= C<sub>24</sub>-tricycloliprenano/C<sub>23</sub>-tricycloliprenano; 29/30H=30-norhopano/hopano; Ol/30H=oleanano/hopano; 31R/30H=29-homohopano 22R/hopano; 26/25T=C<sub>26</sub>- tricycloliprenanos/C<sub>25</sub>- tricycloliprenano; DBT/P=dibenzotiofeno/fenantreno; Dia/ST=ratio de diasterano o C<sub>27</sub>-diasteranos/C<sub>27</sub> esteranos regulares y Ts/Tm=18α(H)-22,29,30 trisnorhopano/17α(H)-22,29,30 trisnorhopano.

La información molecular sobre las posibles rocas generadoras de las formaciones San Eduardo, Socorro y Dos Bocas se obtiene después de una maduración artificial (Lijmbach et al., 1983), debido a que son térmicamente inmaduras, lo que dificulta el estudio de las correlaciones crudo-roca madre. Los patrones de *n*-alcanos para los extractos de roca de las formaciones Cayo, Socorro y Dos Bocas fueron relativamente similares: tipo unimodal con picos máximos entre *n*-C<sub>20</sub> y *n*-C<sub>24</sub>, Pr/*n*-C<sub>17</sub> > 0,7 y Pr/Ph ≥ 1 (Tabla 10; Figs. 22a y 22b), lo que sugiere una materia orgánica precursora predominantemente marina con cierto aporte continental expuesto durante la sedimentación a condiciones pobres en oxígeno o múltiples fuentes (Hunt, 1996). Por consiguiente, estas muestras se corresponden con mezclas de querógenos tipo II y III. En particular, el extracto de roca de Dos Bocas mostró abundancia de Pr en relación con *n*-C<sub>17</sub>, como suele ocurrir en la materia orgánica precursora de tipo III (Böcker et al., 2013). En contraste, los extractos de roca de las formaciones San Eduardo y Calentura presentaron distribuciones unimodales de *n*-alcanos con picos máximos entre *n*-C<sub>17</sub> y *n*-C<sub>20</sub> (Fig. 22c). Este patrón, Pr/Ph < 1.2 y Pr/*n*-C<sub>17</sub> ≤ 0.7 (Tabla 10) indican que estos últimos extractos de roca se corresponden con una materia orgánica precursora de tipo II depositada en un paleoambiente marino en condiciones de escasez de oxígeno (Hunt, 1996; Peters et al., 2005).

El gráfico del cociente dibenzotiofeno/fenantreno frente al contenido total de azufre (St) también se utiliza como indicador paleodeposicional-ambiental de rocas sedimentarias (Hughes et al., 1995). Por tanto, la mayoría de las muestras de crudo presentan proporciones de DBT y contenidos de azufre bajos (Tablas 8 y 10), lo que indica rocas generadoras lutíticas de origen marino. Todas las muestras de crudo, excluyendo las del campo Aragón (ver Figs. 19c y 20c), exhibieron fragmentogramas *m/z* 191 y 217 relativamente similares. La mayoría de los crudos presentaron una presencia apreciable de 25-norhopano y triciclopiliprenanos, así como el predominio del homólogo C<sub>23</sub> con respecto al C<sub>24</sub> y otras contrapartes, que es un indicador distintivo de materia orgánica precursora predominantemente marina (Peters et al., 2005). En todas estas muestras, la presencia de triciclopiliprenanos se ve favorecida por la madurez térmica y/o la biodegradación de al menos una carga de crudo (van Graas, 1990; Wenger et al., 2002). Además, valores de la proporción C<sub>26</sub>/C<sub>25</sub> triciclopiliprenanos próximas a la unidad (ver Tabla 10) indican fuentes marinas a transicionales en lugar de un origen lacustrino, lo cual viene corroborado por la falta de β-carotano, la presencia de gammacerano y unos valores de la ratio C<sub>31</sub>R/C<sub>30</sub> hopano por encima de 0.25 (Peters et al., 2005).

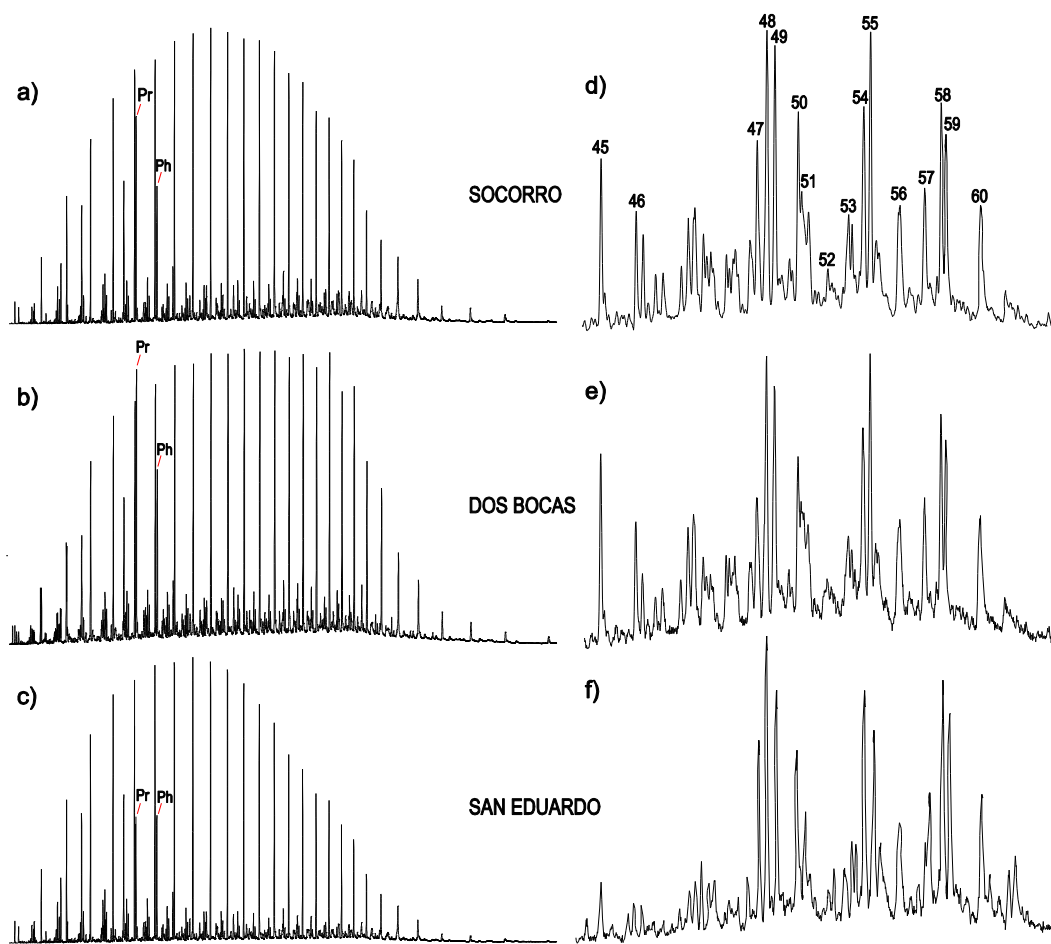


Figura 22: Fragmentogramas  $m/z$  99 (a, b y c, respectivamente) y  $m/z$  217 (d, e y f, respectivamente) para las fracciones saturadas de los extractos de roca representativos de las formaciones Socorro, Dos Bocas y San Eduardo.

Además, las bajas cantidades de los  $C_{19}$  y  $C_{20}$  terpanos tricíclicos en relación con su homólogo  $C_{23}$ , así como la abundancia relativa de esteranos regulares ( $C_{27} > C_{28} \approx C_{29}$ ; Figs. 19 y 20), sugieren una importante contribución de algas típica de aquellos crudos de origen marino (Seifert y Moldowan, 1978). De hecho, los crudos marinos de la era post-jurásica pueden presentar relaciones de  $C_{28}/C_{29}$  esteranos regulares superiores a 1 (Peters et al., 2005). Sin embargo, también hay abundantes cantidades de oleanano en la mayoría de los crudos bajo estudio (Fig. 19a), un marcador biológico relacionado con las angiospermas y que puede usarse como indicador de la edad terciaria (Moldowan et al., 1994). Los valores del índice de oleanano (la ratio entre oleanano y hopano) generalmente oscilan entre 0.18 y 1.22 (Tabla 10), así como la presencia del inusual tetraciclano  $C_{24}$  18(H)-des-A-oleanano y algunos  $C_{30}$  triterpanos eluyendo antes/después del 30-norhopano en el fragmentograma  $m/z$  191, sugieren unos crudos de origen terciario con un aporte considerable de restos de plantas superiores tipo angiospermas (Woolhouse et al., 1992). Estos datos aparentemente contradictorios sugieren

que la mayoría de los crudos analizados provienen de una mezcla de algas marinas y materia orgánica de origen vegetal de transición. Un ambiente deltaico distal o la mezcla periódica de aguas marinas y continentales pueden dar como resultado que algún material vegetal terrígeno se preserve en ambientes predominantemente marinos. Otras características de la mayoría de los crudos analizados fueron unas relaciones 30-norhopano/hopano inferiores a 0.8, una proporción notable de diasteranos, relaciones de  $C_{24}/C_{23}$  triciclopiliprenanos cercanas o superiores a 0.8 y ausencia casi total de pentahomohopanos (Tabla 10; Figs. 19 y 20), lo que nuevamente sugiere que estos crudos fueron generados principalmente a partir de rocas madres siliciclásticas (Palacas, 1983; Grantham y Wakefield, 1988; Clark y Philp, 1989).

Los crudos del campo Aragón resultan ser geoquímicamente distintos. Ambos presentaron un claro dominio de los  $C_{27}$  esteranos regulares sobre sus homólogos  $C_{29}$  (Fig. 20c), relaciones de  $C_{26}/C_{25}$  terpanos tricíclicos casi idénticas por debajo de 1 (Tabla 10) y una presencia insignificante de oleanano (Fig. 19c), lo que denota una materia orgánica precursora marina. En cuanto a la litología de la roca madre, valores de  $Ts/Tm$  inferiores a la unidad, relaciones de  $C_{24}/C_{23}$  terpanos tricíclicos por debajo de 0.6, relaciones muy bajas de diasterano/esterano ( $<0.15$ ), ratios 30 norhopano/hopano por encima de 1 (Peters et al., 2005; ver Tabla 10), y el predominio de pentahomohopanos sobre sus homólogos  $C_{34}$  (ver Fig. 19c) serían indicativos de rocas madre carbonáticas (Seifert y Moldowan, 1981; Rullkötter et al., 1985). Más concretamente, aunque no se observaron fuertes variaciones en los fragmentogramas  $m/z$  191 y 217 de la fracción SAT, exceptuando las muestras del campo Aragón, los crudos de los campos Santa Paula y Petrópolis exhibieron relaciones  $Ts/Tm$  bajas (próximas a 1), diasterano/esterano ( $<0.33$ ) e índices de oleanano ( $<0.35$ ) en comparación con otros crudos de la Península de Santa Elena y sur del Golfo de Guayaquil. Estos datos, junto con el hecho de que tanto los triterpenoides como los esteroides son levemente susceptibles a la biodegradación (Wenger et al., 2002), evidencian la existencia de al menos dos pulsos, separados por un evento biodegradacional que eliminó isoprenoides y  $n$ -alcanos, el primero se originó de una roca madre siliciclástica depositada bajo condiciones subóxicas a óxicas y otra que podría haberse generado a partir de una roca madre carbonática depositada en un paleoambiente más reductor. Las diferentes proporciones de las cargas primera y posterior de crudo podrían explicar estas variaciones.

Asimismo, la ratio 25-norhopano/30-norhopano es claramente inferior a la unidad para los crudos analizados. Esta observación soporta el predominio de una carga posterior de petróleo

crudo que no está severamente biodegradada (Volkman et al., 1983). En particular, los crudos procedentes del sur del Golfo de Guayaquil presentan resultados isotópicos y distribuciones de biomarcadores similares, lo que indica que pueden estar relacionados genéticamente. La correlación geoquímica de los crudos de la Península de Santa Elena (excepto aquellos de los campos Aragón, Santa Paula y Petrópolis) con el fluido extraído del pozo Golfo de Guayaquil-1 y las muestras peruanas revela que estos tres últimos crudos presentaron unos valores de Pr/n-C17 relativamente más altos ( $> 1.2$ ) y relaciones Ts/Tm más bajas (1.2-1.3). Estas diferencias en los datos de varias ratios entre biomarcadores, junto con distintos datos isotópicos, solo podrían explicarse por la existencia de diferentes facies orgánicas y unidades generadoras ricas en arcilla.

Finalmente, los “extractos sintéticos” resultantes derivados de las formaciones Dos Bocas y Socorro, ricas en arcilla, fueron comparables entre sí; aunque estos dos extractos exhibieron pequeñas diferencias tales como los valores Ts/Tm (Tabla 10). Los análisis de ambos extractos presentaron una progresión escalonada de homohopanos C<sub>31</sub> a C<sub>35</sub>, presencia de oleanano y gammacerano (Figs. 23a y 23b), distribución de los C<sub>27</sub>-C<sub>28</sub>-C<sub>29</sub> esteranos regulares típica de las algas marinas (Figs. 22d y 22e), ratios 30-norhopano/hopano inferiores a 0.8, relaciones de C<sub>24</sub>/C<sub>23</sub> triciclopiliprenanos cercanas o superiores a 0.8, y relaciones de C<sub>26</sub>/C<sub>25</sub> terpanos tricíclicos superiores a 1 (Tabla 10). Estos datos sugieren unas condiciones de depósito subóxicas a óxicas y ambientes específicos en coherencia con la literatura (e.g., Aizprua, 2019): ambientes deltaicos distales (Dos Bocas) a marinos poco profundos (Socorro) donde se produjeron variaciones en la combinación de los aportes marinos y continentales a lo largo de la costa más septentrional de Perú y la más meridional de Ecuador a través del tiempo geológico. En general, las partes distales de los sistemas deltaicos se caracterizan por litologías siliciclásticas (Bhattacharya y Walker, 1992). En contraposición, los extractos de las formaciones Cayo, Calentura y San Eduardo presentaron distribuciones de triterpanos y esteranos notablemente diferentes (Figs. 22f y 23c); así, las relaciones de C<sub>26</sub>/C<sub>25</sub> terpanos tricíclicos por debajo de 1, la ausencia de oleanano, los valores de Ts/Tm por debajo de 1, las relaciones de C<sub>24</sub>/C<sub>23</sub> triciclopiliprenanos cerca o por debajo de 0.8, baja abundancia de diasteranos, así como unos valores de las ratios DBT/P y 30-norhopano/hopano próximos a la unidad (ver Tabla 10; Peters et al., 2005) corresponden a estratos generadores propios de una plataforma marina carbonatada (San Eduardo) o el depósito de margas (Calentura y Cayo) en ambientes marinos con una contribución muy reducida de material terrígeno (Jaillard et al., 1995).



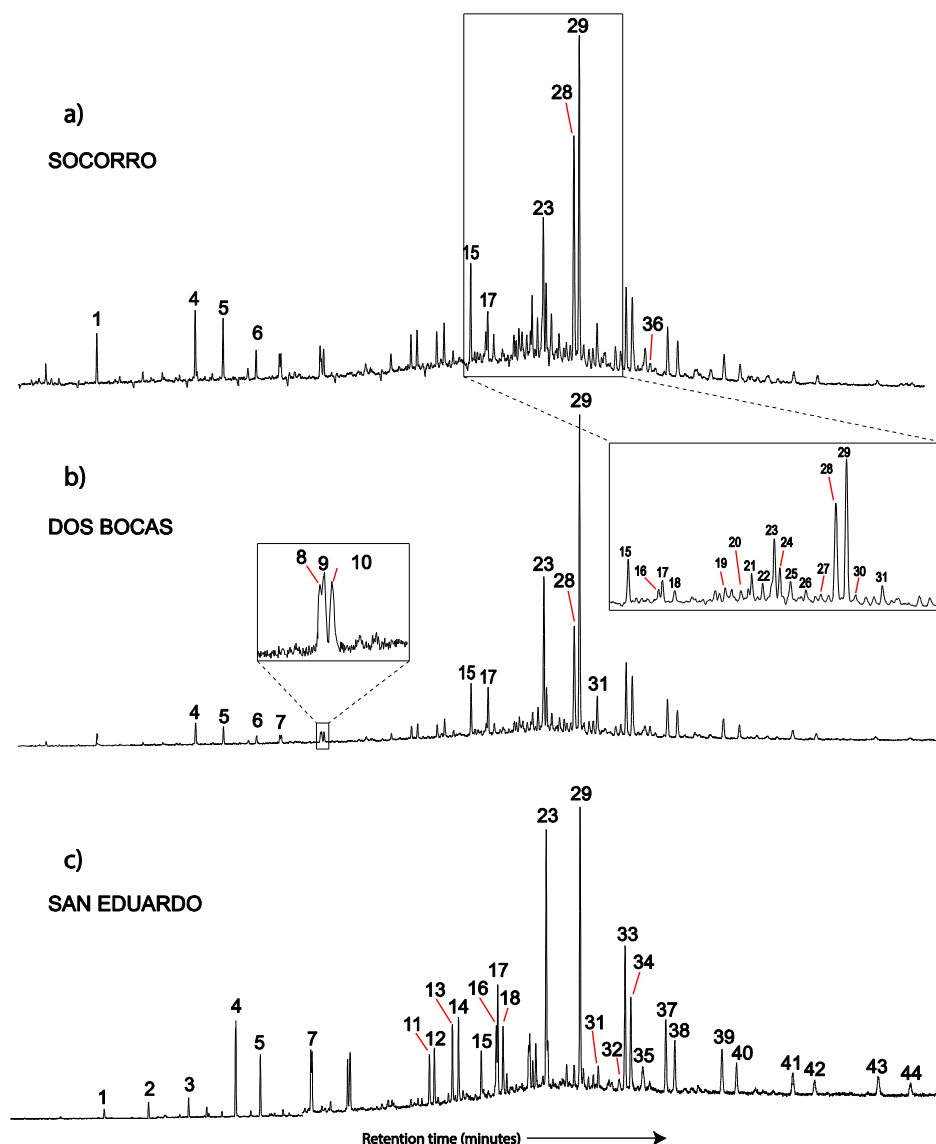


Figura 23: Fragmentogramas  $m/z$  191 (a, b y c, respectivamente) de las fracciones saturadas exhibiendo la distribución de triterpanos para muestras representativas de extractos de las formaciones Socorro, Dos Bocas y San Eduardo.

### 5.1.5. Familias de crudos

Se realizó un agrupamiento jerárquico basado en 10 variables (Pr/Ph, 29/30H, 31R/30H, ratio de diasteranos, 24/23T, 26/25T, Ts/Tm, DBT/P,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{SAT}}$  y  $\delta^{13}\text{C}_{\text{ARO}}$ ) para clasificar los crudos estudiados en una o varias familias. El análisis estadístico multivariante se realizó mediante el método de Ward (Montilla et al., 2013), minimizando la varianza entre miembros de una misma familia y maximizándola entre familias (Gallego et al., 2013). El dendrograma que se representa en la Figura 24 se obtuvo a partir de los resultados experimentales. También se realizó una agrupación jerárquica mediante el uso de medidas de distancia euclidiana para cuantificar la divergencia. Este análisis de conglomerados se realizó mediante el paquete SPSS 22.0 para Windows

## Resultados

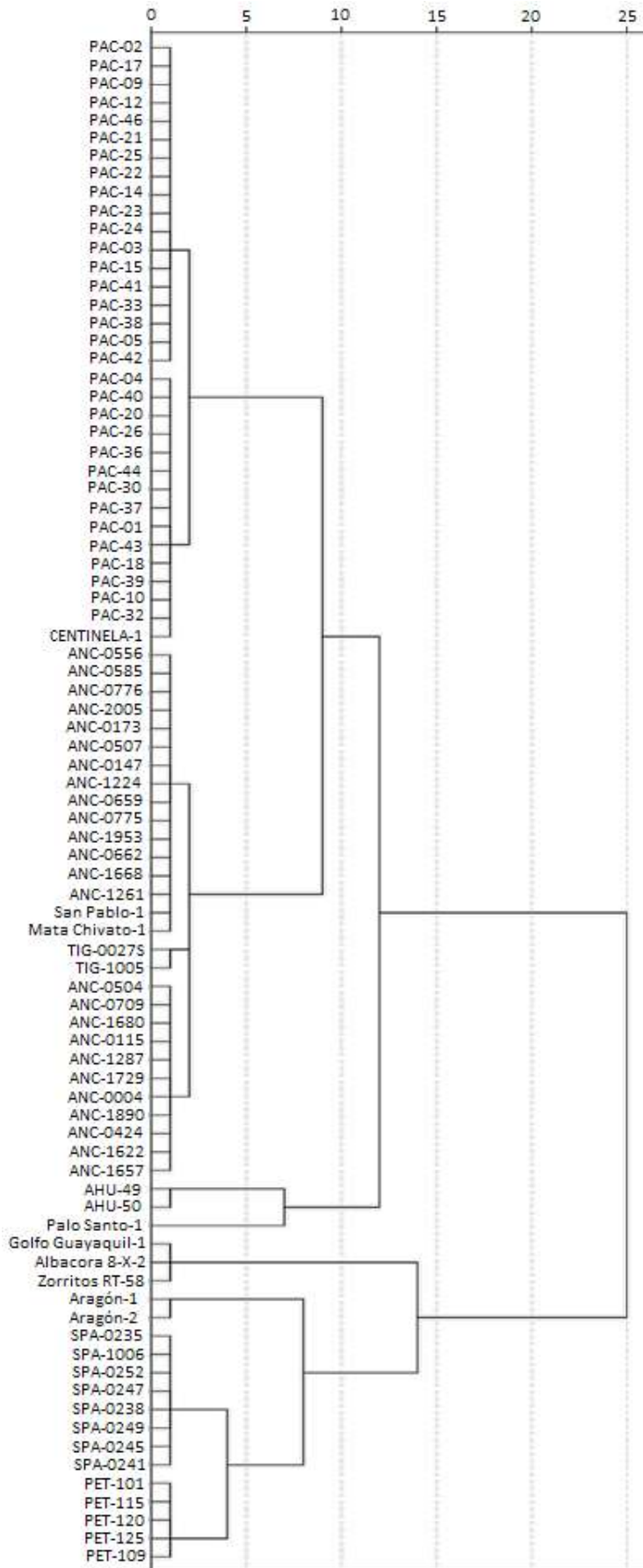


Figura 24: Dendrograma mostrando los resultados del análisis cluster (método Ward).

Los crudos estudiados se pueden agrupar en al menos tres familias: los dos crudos del campo Aragón, las muestras restantes de la Península de Santa Elena y los crudos del sur del Golfo de Guayaquil. Como era de esperar, las medidas de similitud dentro de la familia formada por la mayoría de las muestras de la Península de Santa Elena presentaron mayores valores para el subgrupo de crudos de los campos Santa Paula y Petrópolis, sugiriendo que estos últimos crudos tienen una composición intermedia entre las familias compuestas por aquellos del campo Aragón y los procedentes de los campos Ancón y Pacoa. Después de comparar las muestras de petróleo crudo de la parte sur de la Cuenca Progreso, los crudos de los pozos Albacora 8-X-2 y Golfo de Guayaquil-1 exhibieron una mayor similitud entre sí y mayores diferencias con los de la familia mayoritaria, lo que indica tentativamente que el crudo del pozo Zorritos RT-58 sería una mezcla de dos tipos de crudo: Ancón/Pacoa y Albacora 8-X-2.

### **5.1.6. Parámetros de madurez térmica**

La Tabla 11 presenta varios parámetros moleculares de madurez a partir de componentes de las fracciones saturadas y aromáticas separadas de las muestras de crudo. Los biomarcadores proporcionan algunas relaciones de madurez que confirman los valores de reflectancia de la vitrinita (%Ro) medidos en muestras de roca de las formaciones Cayo y Calentura.

Las relaciones de isomerización de esteranos (%20S y %ββ; Tabla 11) aumentan de 0 a 55% y de 50 a 70%, ambas restringidos a niveles de maduración desde la inmadurez hasta una valor máximo de aproximadamente 0.8% y el pico de la ventana de petróleo, respectivamente (Peters et al., 2005). Los crudos de la Península de Santa Elena (excluidos aquellos de los campos Aragón, Santa Paula y Petrópolis) exhibieron relaciones %20S y %ββ en los rangos 51-55% y 60-63%, correspondiendo a niveles de maduración cercanos al pico de la ventana de petróleo (%Rc<sub>1</sub> ≈ 0.8%). Los crudos del campo Aragón de nuevo fueron geoquímicamente diferentes al compararlos con los otros crudos en estudio, presentando valores de %20S (44%) y %ββ (53%) menores, indicando un nivel de madurez equivalente al inicio de la generación de petróleo (% R<sub>c1</sub> ≈ 0.7 %). Más en detalle, y como se esperaba, las muestras de los campos Santa Paula y Petrópolis exhibieron valores de %20S (45-49%) y %ββ (55-58%), sugiriendo niveles de madurez térmica intermedios entre el correspondiente a los dos crudos de Aragón y aquel propio del resto de crudos de la Península de Santa Elena. Estos últimos resultados también apoyan la hipótesis anterior de unos crudos mixtos derivados de dos cargas que se originaron de rocas madre carbonáticas y siliciclásticas; por tanto, el tipo de crudo del campo Aragón puede definirse tentativamente como el fluido característico de uno de estos 2 pulsos.

## Resultados

Tabla 11: Varios parámetros moleculares indicadores de madurez térmica para hidrocarburos saturados y aromáticos en extractos de roca representativos y todas las muestras de crudos.

Muestra	%20S	% $\beta\beta$	R <sub>c1</sub>	TA	R <sub>c2</sub>	DNR-1	R <sub>c3</sub>	MPI-1	R <sub>c4</sub>	CPI
PAC-01	53	61	0.79	0.69	0.79	3.11	0.77	0.82	0.89	--
PAC-02	54	62	0.80	0.68	0.78	2.36	0.70	0.77	0.86	--
PAC-03	54	63	0.81	0.68	0.79	2.92	0.75	0.81	0.89	--
PAC-04	53	60	0.78	0.71	0.81	2.54	0.72	0.78	0.87	--
PAC-05	55	62	0.80	0.70	0.80	3.15	0.77	0.82	0.89	--
PAC-09	55	60	0.78	0.69	0.79	2.99	0.76	0.83	0.90	--
PAC-10	54	61	0.79	0.69	0.79	3.07	0.77	0.82	0.89	--
PAC-12	53	62	0.80	0.68	0.78	2.70	0.73	0.78	0.87	--
PAC-14	55	63	0.81	0.69	0.79	2.67	0.73	0.76	0.86	--
PAC-15	53	61	0.79	0.70	0.80	2.43	0.71	0.77	0.86	--
PAC-17	55	62	0.80	0.71	0.81	2.55	0.72	0.78	0.87	--
PAC-18	54	61	0.79	0.69	0.79	2.54	0.72	0.77	0.86	--
PAC-20	55	60	0.78	0.71	0.81	2.50	0.72	0.76	0.86	--
PAC-21	54	62	0.80	0.68	0.79	2.69	0.73	0.75	0.85	--
PAC-22	55	63	0.81	0.69	0.79	2.80	0.74	0.76	0.86	--
PAC-23	53	60	0.78	0.71	0.81	2.65	0.73	0.78	0.87	--
PAC-24	54	62	0.80	0.69	0.79	3.16	0.77	0.82	0.89	--
PAC-25	53	61	0.79	0.70	0.80	2.68	0.74	0.75	0.85	--
PAC-26	54	60	0.78	0.69	0.79	2.66	0.73	0.78	0.87	--
PAC-30	54	62	0.80	0.70	0.81	2.48	0.71	0.77	0.86	--
PAC-32	55	61	0.79	0.69	0.79	3.05	0.76	0.82	0.89	--
PAC-33	54	60	0.78	0.71	0.81	2.50	0.72	0.76	0.86	--
PAC-36	54	62	0.80	0.70	0.81	3.11	0.77	0.83	0.90	--
PAC-37	55	63	0.81	0.69	0.79	2.99	0.76	0.82	0.89	--
PAC-38	53	63	0.80	0.70	0.80	3.24	0.78	0.83	0.90	--
PAC-39	54	62	0.80	0.68	0.79	3.31	0.78	0.82	0.89	--
PAC-40	55	61	0.79	0.70	0.80	3.16	0.77	0.84	0.90	--
PAC-41	55	60	0.78	0.71	0.81	3.26	0.78	0.84	0.90	--
PAC-42	53	62	0.80	0.71	0.81	3.09	0.77	0.82	0.89	--
PAC-43	54	60	0.78	0.70	0.80	3.23	0.78	0.83	0.89	--
PAC-44	54	63	0.81	0.71	0.81	3.18	0.78	0.82	0.89	--
PAC-46	52	60	0.78	0.68	0.78	3.09	0.77	0.84	0.90	--
ANC-0004	53	61	0.79	0.69	0.79	2.73	0.74	0.72	0.83	--
ANC-0115	52	62	0.80	0.70	0.80	2.66	0.74	0.72	0.83	--
ANC-0147	53	62	0.80	0.71	0.81	2.57	0.72	0.71	0.83	--
ANC-0173	52	61	0.79	0.69	0.79	3.13	0.77	0.80	0.88	1.02
ANC-0424	55	63	0.81	0.71	0.81	3.22	0.78	0.80	0.88	1.02
ANC-0504	53	60	0.78	0.72	0.82	3.23	0.78	0.81	0.89	1.01
ANC-0507	55	61	0.79	0.71	0.81	3.10	0.77	0.82	0.89	1.02
ANC-0556	54	62	0.80	0.69	0.79	3.04	0.76	0.80	0.88	1.02
ANC-0585	52	61	0.79	0.70	0.79	2.73	0.74	0.72	0.83	--

## Resultados

Muestra	%20S	%ββ	Rc <sub>1</sub>	TA	Rc <sub>2</sub>	DNR-1	Rc <sub>3</sub>	MPI-1	Rc <sub>4</sub>	CPI
ANC-0659	54	60	0.78	0.69	0.79	3.35	0.78	0.82	0.89	1.02
ANC-0662	53	62	0.80	0.71	0.81	3.25	0.78	0.80	0.88	1.02
ANC-0709	54	62	0.80	0.71	0.81	3.10	0.77	0.80	0.88	1.01
ANC-0776	53	60	0.78	0.72	0.82	3.18	0.77	0.81	0.89	1.01
ANC-0775	55	61	0.79	0.73	0.81	3.19	0.77	0.82	0.89	1.02
ANC-1224	52	60	0.78	0.71	0.81	3.29	0.78	0.79	0.87	1.02
ANC-1261	54	61	0.79	0.72	0.81	3.12	0.77	0.80	0.88	1.02
ANC-1287	53	62	0.80	0.71	0.81	3.33	0.79	0.81	0.89	1.02
ANC-1622	55	63	0.81	0.73	0.81	2.58	0.73	0.73	0.84	--
ANC-1657	53	61	0.79	0.72	0.79	2.56	0.72	0.73	0.84	--
ANC-1668	54	60	0.78	0.73	0.81	3.19	0.78	0.82	0.89	1.02
ANC-1680	52	60	0.78	0.71	0.80	3.23	0.78	0.80	0.88	1.01
ANC-1729	54	62	0.80	0.72	0.79	3.16	0.77	0.79	0.87	1.02
ANC-1890	53	62	0.80	0.73	0.80	3.17	0.77	0.80	0.88	1.02
ANC-1953	52	62	0.80	0.73	0.79	3.36	0.79	0.82	0.89	1.01
ANC-2005	53	62	0.80	0.74	0.81	3.21	0.78	0.81	0.89	1.02
SPA-0235	47	56	0.76	0.58	0.75	2.69	0.73	0.77	0.86	--
SPA-0238	48	58	0.76	0.57	0.75	2.73	0.74	0.79	0.87	--
SPA-0241	49	58	0.77	0.58	0.76	2.51	0.72	0.78	0.87	--
SPA-0245	48	58	0.77	0.59	0.76	2.58	0.72	0.77	0.86	--
SPA-0247	47	56	0.75	0.59	0.76	2.65	0.73	0.79	0.87	--
SPA-0249	48	57	0.75	0.58	0.75	2.68	0.73	0.79	0.88	--
SPA-0252	48	57	0.77	0.58	0.75	2.72	0.73	0.78	0.87	--
SPA-1006	49	58	0.77	0.59	0.76	2.73	0.73	0.79	0.87	--
PET-101	45	55	0.74	0.55	0.74	2.42	0.71	0.74	0.84	--
PET-109	45	55	0.75	0.56	0.75	2.52	0.72	0.73	0.84	--
PET-115	46	56	0.76	0.57	0.75	2.56	0.72	0.74	0.84	--
PET-120	47	57	0.78	0.58	0.76	2.44	0.71	0.75	0.85	--
PET-125	46	57	0.77	0.58	0.76	2.55	0.72	0.76	0.85	--
TIG-27	51	63	0.80	0.70	0.79	3.10	0.77	0.80	0.88	1.01
TIG-55	54	62	0.80	0.71	0.80	2.75	0.74	0.77	0.86	--
AHU-49	--	--	--	0.72	0.80	2.59	0.72	--	--	--
AHU-50	--	--	--	0.72	0.80	2.60	0.72	--	--	--
Aragón-1	44	52	0.73	0.42	0.70	2.38	0.71	--	--	--
Aragón-2	44	52	0.73	0.43	0.70	2.44	0.71	--	--	--
Mata Chivato-1	53	61	0.79	0.69	0.80	2.87	0.75	0.83	0.90	--
San Pablo-1	54	62	0.80	0.71	0.81	3.12	0.77	0.81	0.89	--
Centinela-1	53	60	0.78	0.72	0.82	3.27	0.79	0.82	0.89	1.02
Palo Santo-1	--	--	--	0.69	0.80	--	--	--	--	--
Golfo Guayaquil-1	43	47	0.69	0.39	0.67	2.09	0.68	0.48	0.69	1.03
Albacora 8-X-2	42	46	0.68	0.38	0.66	2.16	0.68	0.47	0.68	1.03
Zorritos RT-58	50	59	0.75	0.65	0.75	2.20	0.69	0.63	0.78	1.02
O-16 (Calentura)	31	33	0.58	0.34	0.63	--	--	0.67	0.80	--

## Resultados

O-21 (Cayo)	43	52	0.61	0.41	0.62	--	--	0.67	0.80	--
-------------	----	----	------	------	------	----	----	------	------	----

Notas:  $CPI=2 \cdot n-C_{22+25+27+29}$  to  $n-C_{22+30}+2 \cdot n-C_{24+26+28}$  ratio; %20S=5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ (H)-estigmastano 20S and 20R ratio (%); % $\beta\beta$ =ratio (%) de  $C_{29}$  isosteranos (20S+20R) a  $C_{29}$  regular steranes (20S+20R); %Rc<sub>1</sub>=0.01·(33.33+0.487·%20S); TA= ratio de  $C_{20}$  a la suma de  $C_{20}$  y  $C_{28}$  20R esteroides triaromáticos; Rc<sub>2</sub>=0.37+0.7·TA; DNR-1=(2,6+2,7)/1,5-DMN, y %Rc<sub>3</sub>=0.49+0.09·DNR-1; MPI-1=1.5·(2-MP+3-MP)/(P+1-MP+9-MP); Rc<sub>4</sub>=0.4+0.6·MPI-1, Ro from 0.65 to 1.35%.

En cuanto a los crudos híbridos de los pozos Albacora 8-X-2, Golfo de Guayaquil-1 y Zorritos RT-58, este último presentó ratios de isomerización de esteranos (Tabla 11) que corresponden al inicio de la ventana de petróleo (%Rc<sub>1</sub> ≈ 0,75%); mientras que los dos primeros presentaron los valores más bajos de %20S (<44%) y % $\beta\beta$  (<48%), lo que puede ser indicativo de un nivel de madurez en el inicio de la ventana de petróleo (%Rc<sub>1</sub> < 0,7%). En el caso de estos tres crudos, la muestra del pozo Zorritos RT-58 exhibió relaciones moleculares de maduración y resultados isotópicos apreciablemente diferentes en comparación con aquellos de las otras dos muestras, casi idénticas entre sí. Además, el crudo RT-58 exhibió una madurez térmica y valores isotópicos de carbono intermedios entre los de la mayoría de los crudos de la Península de Santa Elena y los otros dos procedentes de la parte sur del Golfo de Guayaquil (ver Tablas 8 y 11); por tanto, el fluido hidrocarbonado del pozo Zorritos RT-58 podría representar una mezcla entre los tipos de crudo Ancón/Pacoa y Albacora 8-X-2.

Además, los picos característicos de esteroides triaromáticos (TA) se identificaron en los fragmentogramas *m/z* 231 para todas las muestras de crudo (Figs. 25a-25c). La relación TA se puede definir como la relación entre la señal del  $C_{20}$  esteroide triaromático y la suma de los valores de los homólogos  $C_{20}$  y  $C_{28}$ 20R (Peters et al., 2005). La mayoría de los crudos analizados de la Península de Santa Elena (excepto aquellos de los campos Aragón, Santa Paula y Petrópolis) presentaron valores alrededor de 0.7, confirmando unos niveles de madurez anteriores al pico de generación de petróleo (%Rc<sub>2</sub> ≈ 0,8%). Los valores de TA (ver Tabla 11) también corroboraron que tanto los crudos del campo Aragón (ca 0.43), como los fluidos de los campos Santa Paula y Petrópolis (0.55-0.59), tienen niveles de madurez equivalentes al inicio de la generación de petróleo (%Rc<sub>2</sub> entre 0,7 y 0,76 %). Asimismo, valores muy similares de la ratio TA para los crudos de los pozos Albacora 8-X-2 y Golfo de Guayaquil-1 (0.38-0.39; Tabla 11) sugieren nuevamente una madurez propia del inicio de la ventana de del petróleo (%Rc<sub>2</sub> alrededor de 0.66%). Por último, el crudo del pozo RT-58 presentó un ratio TA de 0.65 (% Rc<sub>2</sub> igual a 0.75%), lo que corrobora un nivel de maduración equivalente al inicio de la ventana de petróleo. La Tabla 11 también muestra los valores de la ratio DNR-1 (Radke et al., 1984) entre algunos dimetilnaftalenos isómeros (Figs. 25d a 25f).

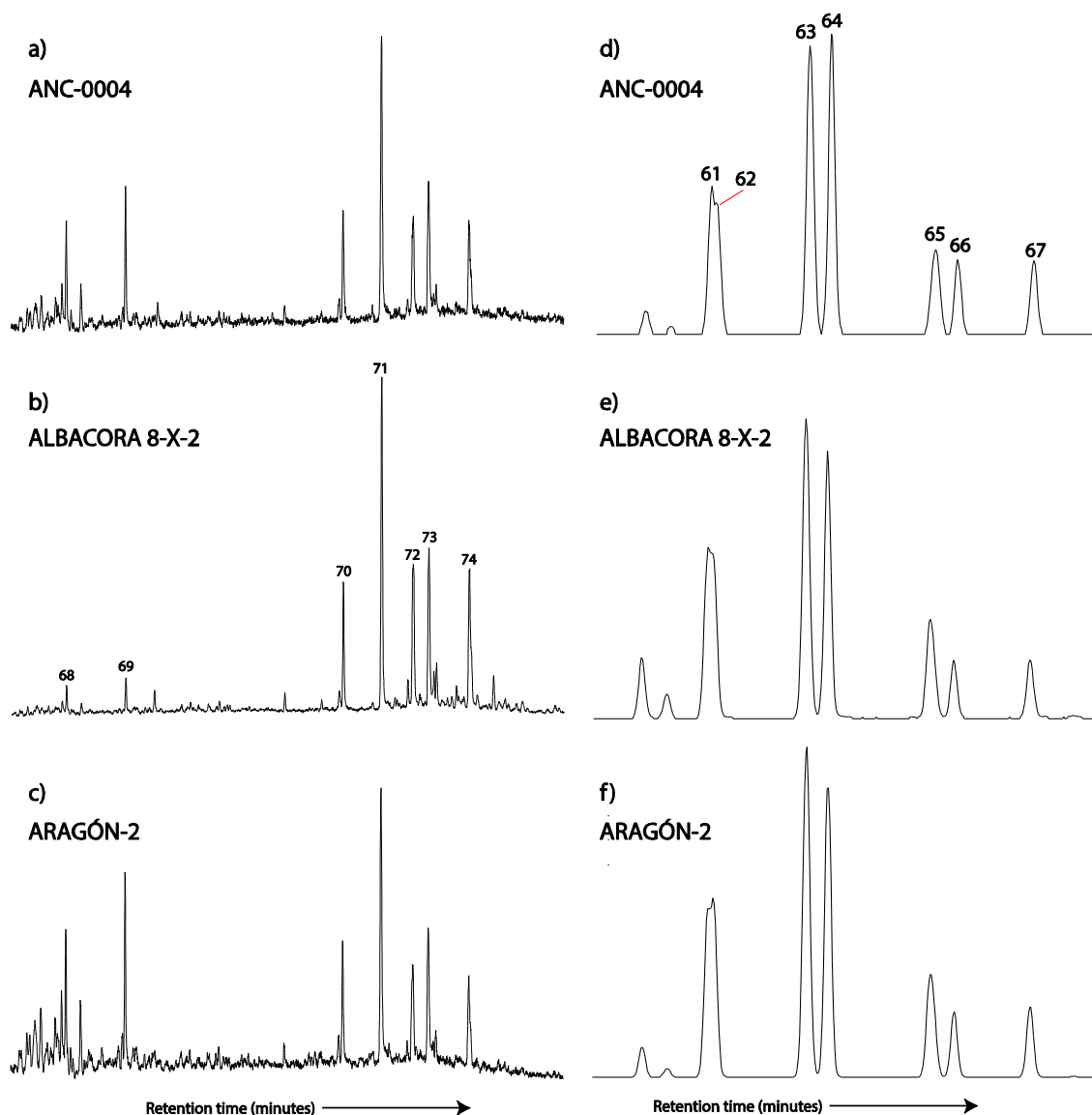


Figura 25: Fragmentogramas  $m/z$  231 (a, b y c, respectivamente) y  $m/z$  156 (d, e y f, respectivamente) exhibiendo las series de esteroides triarómicos y dimetilnaftalenos de las fracciones aromáticas para las muestras representativas de crudos de los pozos ANC-0004, Aragón-2 y Albacora 8-X-2.

Los crudos del campo Aragón presentaron valores DNR-1 próximos a 2.4, corroborando así un nivel de madurez equivalente al inicio de ventana de petróleo. Asimismo, los valores DNR-1 entre 2.36 y 3.36 para los otros fluidos obtenidos en la Península de Santa Elena confirmaron la presencia de crudos maduros en los reservorios Chanduy, Clay Pebble y Socorro. Pequeñas variaciones entre los valores de DNR-1 relativos a los crudos de Socorro y los reservorios más profundos (ver Tabla 11) podrían deberse a las distintas susceptibilidades relativas a la biodegradación de los dimetilnaftalenos isómeros (2,7-DMN > 2,6-DMN > 1,5-); también debe mencionarse que estos tres compuestos habrían sido removidos de los crudos biodegradados antes de la aparición de la serie 25-norhopanos (Volkman et al., 1984). En cuanto a los crudos híbridos del sur del Golfo de Guayaquil, los datos del DNR-1 (próximos a

2.15) corroboraron que su madurez se sitúa en la zona temprana de generación de petróleo, con valores de la reflectancia de la vitrinita calculados en base a la ratio DNR-1 más bajos ( $\%R_{c3} \approx 0.68\%$ ) que los correspondientes a los crudos de la Península de Santa Elena. Además, valores similares de DNR-1 para los tres últimos fluidos indicarían una recarga inalterada de hidrocarburos originados a partir de una roca madre común.

Por último, también se calcularon los valores del índice de metilfenantrenos (MPI-1; Radke et al., 1982; Radke y Welte, 1983) para la mayoría de los fluidos analizados (ver Tabla 11). Los crudos de la Península de Santa Elena exhibieron valores de MPI-1 que van desde 0.72 a 0.84 y, por lo tanto, datos de la reflectancia de la vitrinita calculados en base a la ratio MPI-1 ( $\%R_{c4}$ ) en el rango 0.83-0.90%. Estos resultados, junto con los relativos a los extractos de roca, denotan niveles de maduración térmica cerca del pico de la ventana de petróleo y son anormalmente elevados al compararse con otros valores de la reflectancia de la vitrinita calculados. Esta última observación concuerda con la noción de que la ratio MPI-1 no es un indicador válido del nivel de madurez de la materia orgánica predominantemente marina a valores de la reflectancia de la vitrinita claramente por debajo de 0.9 (Cassani et al., 1988). Además, las variaciones relativamente pequeñas en los valores de MPI-1 entre los crudos de Socorro y los reservorios más profundos (ver Tabla 11) podrían explicarse por las diferentes susceptibilidades relativas a la biodegradación de los metilfenantrenos isómeros y el mismo fenantreno ( $P < 9-MP < 1- \approx 3 -MP < 2-MP$ ; Huang et al., 2004). Sin embargo, otros efectos como el lavado por agua (Galarraga et al., 2010) no pueden descartarse por completo.

### **5.1.7. Correlaciones geoquímicas**

#### **5.1.7.1. Correlaciones crudo-roca madre**

Los análisis de biomarcadores e isótopos de carbono en los extractos de rocas seleccionadas a partir de una serie de muestras de núcleos y afloramientos de la Cuenca Progreso se compararon con aquellos de los crudos estudiados en un intento por establecer correlaciones crudo-roca madre. Aunque no se pueden definir sistemas petroleros con carácter definitivo, la comparación de los resultados geoquímicos (ver Tablas 6, 8 y 10) relativos tanto a los crudos marino carbonáticos del campo Aragón con los extractos de roca madre estudiados apunta a que estos dos crudos muy probablemente se originaron a partir la Formación San Eduardo de edad Eoceno medio. En contraposición, los extractos de rocas del Cretácico Tardío no pueden ser correlacionados con los crudos bajo estudio y, por lo tanto, se puede afirmar que la Formación Calentura no es la roca madre de los crudos producidos en la Cuenca Progreso.



Asimismo, los parámetros moleculares del extracto de la Formación Cayo tampoco correlacionan bien con los crudos analizados. Además, los resultados de los isótopos de carbono correspondientes a los querógenos de las formaciones Calentura y Cayo difirieron mucho de los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  para las fracciones saturadas y aromáticas de los crudos producidos en la Cuenca Progreso (Tablas 6 y 8).

Con respecto a las correlaciones crudo-roca madre para la mayoría de los crudos de la Península de Santa Elena, cabe señalar que tales fluidos son mezclas de al menos dos pulsos. En detalle, la abundancia de oleanano y 18(H)-des-A-oleanano, así como otros datos de biomarcadores (Tablas 8 y 10), sugirieron una carga posterior de petróleo crudo posiblemente derivada de facies siliciclásticas marinas a transicionales de horizontes terciarios (formaciones Dos Bocas del Mioceno temprano y/o Socorro del Eoceno medio). Sin embargo, entre otros indicadores, los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  (en torno a -26‰ para los extractos de Dos Bocas indicaron que esta unidad no puede ser el origen de los crudos de la Península de Santa Elena enriquecidos con  $^{13}\text{C}$  (valores de  $\delta^{13}\text{C}$  próximos a -21‰), contradiciendo así la noción de que la secuencia Dos Bocas/Heath sería una candidata como origen del petróleo crudo producido en la Península de Santa Elena (Fildani et al., 2005). Por tanto, aunque el pulso posterior de petróleo de carácter siliciclástico probablemente provino de facies predominantemente marinas de la Formación Socorro dentro de la Cuenca Progreso, la unidad generadora del primer pulso de petróleo, biodegradado en los reservorios Chanduy, Clay Pebble y Socorro, sigue sin estar clara. De hecho, los crudos de los campos Santa Paula y Petrópolis presentaron contenidos de azufre y valores de varios parámetros moleculares situados entre aquellos de las muestras del campo Aragón y los otros crudos de la Península de Santa Elena (ver Tablas 8 y 10), lo que podría indicar una signatura oscurecida de tipo de crudo del campo Aragón a la que se habría superpuesto la signatura del crudo tipo Ancón/Pacoa en las muestras de los campos Santa Paula y Petrópolis.

Finalmente, los tres crudos del sur del Golfo de Guayaquil también tendrían múltiples fuentes. Así, la presencia de 25-norhopano y *n*-alcanos nuevamente indica una mezcla de una primera carga de petróleo que fue severamente paleobiodegradada cuando las temperaturas del yacimiento del Mioceno aún estaban por debajo de 80°C (Witt et al., 2006), y un pulso posterior de petróleo inalterado. En base a los datos de biomarcadores y análisis de isótopos de carbono de las fracciones saturadas y aromáticas, la Formación Dos Bocas tiene una alta correlación con los crudos de los pozos Golfo de Guayaquil-1 y Albacora 8-X-2. Los

resultados de estas dos muestras sugieren una carga posterior de petróleo fresco claramente predominante que se generó a partir de las rocas madre arcillosas de la Formación Dos Bocas depositadas en un ambiente deltaico distal. Sin embargo, el crudo del pozo Zorritos RT-58 exhibió niveles de madurez térmica y valores de  $\delta^{13}\text{C}$  situados entre aquellos de los crudos tipo Ancón/Pacoa y Albacora 8-X-2 (Tablas 8 y 10), lo que podría explicarse por un aporte significativo proveniente de facies ricas en arcilla de la Formación Socorro depositadas en ambientes marinos poco profundos en condiciones relativamente oxidantes.

### 5.1.7.2. Análisis QEDA

Se pueden usar las firmas de diamondoides pesados para el estudio de las correlaciones crudo-crudo y crudo-roca madre porque los polimantanos están presentes en casi todos los crudos y extractos de roca, independientemente de la alteración microbiana o la maduración térmica (e.g., Dahl et al., 1999; Grice et al., 2000). Se observaron las firmas QEDA del triamantano y ocho polimantanos superiores (Moldowan et al., 2015) en crudos representativos de los campos Pacoa, Ancón, Aragón, Santa Paula, Albacora y Zorritos. Así, se usó la técnica QEDA para establecer comparaciones entre muestras de petróleo crudo que se definieron previamente como "crudos sencillos o no híbridos" (Ancón, Aragón y Albacora) después de haber sido correlacionados con las respectivas rocas generadoras (Socorro, San Eduardo y Dos Bocas) mediante las geoquímicas clásicas, y también entre dos mezclas con una relación de volumen 1:1 (Ancón/Aragón y Ancón/Albacora) al fin de simular cómo serían los perfiles QEDA en caso de que ambas mezclas ocurriesen naturalmente (Figs. 26a y 26b). Como se esperaba, el análisis de los diamondoides pesados en los crudos de los campos Ancón y Pacoa confirmó la elevada correlación crudo-crudo entre ellos usando las firmas QEDA (Fig. 26a); mientras que los "crudos sencillos o no híbridos" antes referidos fueron claramente diferenciados por la técnica QEDA (Figs. 26a y 26b). En detalle, el crudo del campo Aragón mostró concentraciones relativas de todos los polimantanos pesados marcadamente más altas que los crudos de los campos Ancón y Albacora, lo cual es coherente con el hecho de que los querógenos tipo II producen mayores cantidades de diamondoides que los querógenos tipo III y II-III a niveles de madurez similares (Jiang et al., 2018). Como se observa en la Figura 14b, las principales diferencias entre las firmas QEDA de los "crudos sencillos" de los campos Ancón y Albacora ocurren en las relaciones entre las abundancias de T3 y P1 (el descenso es menos abrupto para el crudo del campo Albacora) y entre P4 y H1 (ambas estructuras son las únicas más abundantes en el crudo del campo Albacora). Asimismo, en base a la técnica QEDA, los crudos de los campos Zorritos y Santa Paula

## Resultados

presentan una alta correlación con las mezclas (1:1) Ancón/Albacora y Ancón/Aragón, respectivamente (Figs. 26a y 26b).

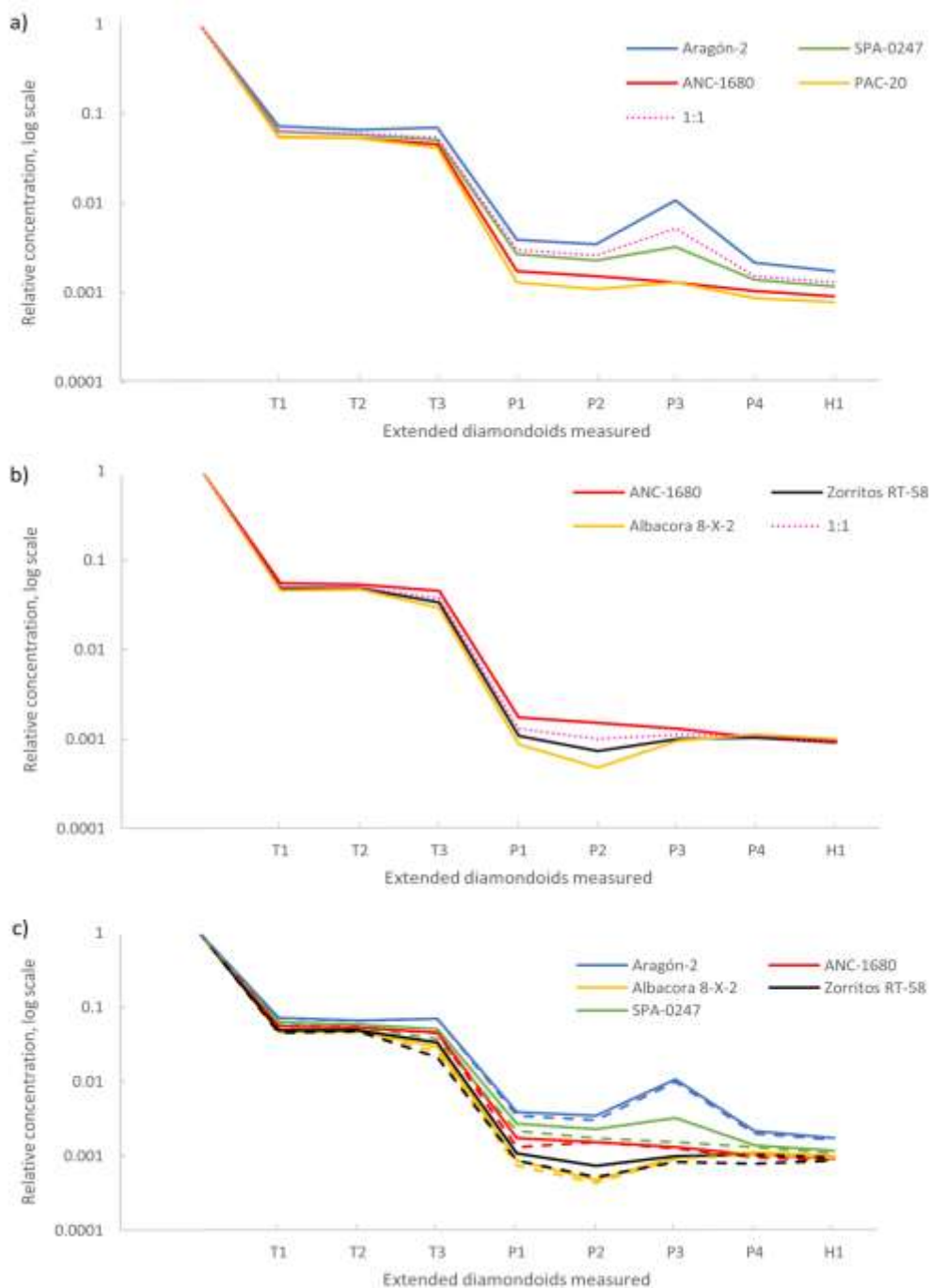


Figure 26: a) y b), análisis QEDA de crudos seleccionados (líneas continuas) además de, respectivamente, mezclas de crudos Ancón/Aragón y Ancón/Albacora (líneas punteadas), los crudos tipo han sido correlacionados con las respectivas rocas madres por otras vías geoquímicas; c) signatures de diamondoides extendidos por QEDA para los crudos tipo e hidropirrolizados (líneas discontinuas) generados de las fracciones asfálticas.

Al comparar los perfiles QEDA relativos a las fases malténicas de los crudos de los campos Aragón, Albacora y Ancón con aquellos correspondientes a los hidropirolizados de los respectivos asfaltenos, se observan unas firmas casi idénticas, lo que corrobora que estos tres crudos procederían fundamentalmente de una única unidad generadora. Por el contrario, la técnica QEDA reveló una divergencia apreciable entre las firmas de cada una de las otras muestras de crudo seleccionadas y sus correspondientes hidropirolizados asfálticos (Fig. 26c), lo que confirma que estos últimos crudos tienen un carácter híbrido (Moldowan et al., 2015). En cuanto a los crudos de los campos Santa Paula y Zorritos, en estos casos se observó las mayores diferencias entre las firmas QEDA de la fase malténica y el respectivo hidropirolizado asfáltico. Esta última característica y otros datos geoquímicos ofrecen una clara evidencia de una mezcla de los crudos sencillos de los tipos del campo Aragón y Ancón con diferentes proporciones, así como el oscurecimiento parcial de la firma del tipo de crudo del campo Aragón, tanto en los fluidos producidos en el campo Santa Paula como en el campo Petrópolis; mientras que los petróleos crudos procedentes del sur del Golfo de Guayaquil serían el resultado de la mezcla en distintas proporciones de una primera carga paleobiodegradada generada a partir de las rocas generadoras de la Formación Socorro y un segundo pulso predominante que tiene su origen en la Formación Dos Bocas.

### **5.1.8. Aspectos geológicos**

Se han definido algunas cocinas potenciales de hidrocarburos en las partes más profundas de la Cuenca Progreso: el delta del río Guayas al norte de la isla Puná y la Subcuenca Esperanza (Evangelista, 2019), aunque evidencias geológicas sugieren también que otra cocina probablemente se extiende costa afuera, más allá de la Península de Santa Elena (Aizprua, 2019). En este sentido, los resultados del presente estudio y los datos de los modelos geoquímicos 1D previos son consistentes con el hecho de que las rocas generadoras del Cretácico Superior y Terciario en el suroeste de Ecuador fueron térmicamente maduras para la generación de petróleo durante el Neógeno (Pindell y Tabutt, 1995). Sin embargo, esta investigación ha corroborado que la migración de petróleo desde los horizontes del Cretácico Tardío a los reservorios presentes en la secuencia Terciaria fue muy improbable, puesto que las formaciones Calentura y Cayo infrayacen sobre un conjunto de estratos volcanoclásticos de baja permeabilidad en la Serie Chongón (Benítez, 1995). En contraste, el almacenamiento en dichos reservorios del petróleo crudo generado a partir de las rocas madre del Eoceno medio y Mioceno tardío podría haber sido perfectamente posible en la región estudiada. Asimismo, las potenciales cocinas de la Formación Socorro estarían ubicadas en la Subcuenca

Posorja (Fig. 15), además de la Cuenca Progreso al norte de la isla Puná y en el área del Banco Perú en la Subcuenca Esperanza (Evangelista, 2019). Además, la Formación San Eduardo ha sido reportada solo en la parte costa adentro de la Cuenca Progreso; mientras que la Formación Dos Bocas no está presente en el Bloque Santa Elena (Benítez, 1995). Por tanto, es extremadamente difícil imaginar conductos de migración desde las potenciales cocinas de las formaciones Dos Bocas y San Eduardo hacia los reservorios de petróleo crudo en la Península de Santa Elena y el sur del Golfo de Guayaquil, respectivamente.

Por otra parte, las muestras de petróleo crudo exhibieron valores de  $\delta^{20}\text{S}$  y  $\delta^{34}\text{S}$  próximos a la línea de tendencia de maduración, lo que sugiere bien una migración de hidrocarburos de rango relativamente corto, bien una migración a larga distancia a través de lechos portadores permeables o fallas (Seifert y Moldowan, 1981). Esta característica concuerda con la noción de que los eventos tectónicos afectaron a la Cuenca Progreso creando rutas migratorias favorables. Así, la estructura Riedel del Rodeo y otras fallas conectadas con las posibles rocas generadoras del Eoceno medio en el área relativa a la cocina generadora en el delta del río Guayas podrían haber jugado un papel muy importante como conductos de migración hacia la península de Santa Elena (Evangelista, 2019). En este escenario, se debe suponer una migración lateral a lo largo de varias decenas de kilómetros para explicar la carga de los reservorios en el Bloque Santa Elena. Sin embargo, no se puede descartar otra ruta para una migración a distancia relativamente corta desde un área costa afuera en la Subcuenca Posorja hasta la Península de Santa Elena (Aizprua, 2019). En el caso de los petróleos crudos del sur del Golfo de Guayaquil, se postula una migración de rango relativamente corto a través de lechos portadores permeables y/o a lo largo de fallas desde cocinas ubicadas en las subcuencas Esperanza y/o Tumbes (Banco Perú) hasta las rocas reservorio del Mioceno medio. Alternativamente, puede interpretarse que el campo Zorritos requiere rutas de migración tortuosas de decenas de kilómetros desde las potenciales cocinas generadoras al norte de la isla Puná o en el Banco Perú, pero el bajo índice de migración en base a las proporciones de estigmastanos respalda el papel de las fallas como conductos de migración del petróleo hacia los campos Albacora y Zorritos. Por último, la creación de trampas petroleras comenzó a finales del Mioceno y continuó durante el Plioceno y Pleistoceno debido a la estructuración continua en la Cuenca Progreso (Evangelista, 2019). Por tanto, la sincronización de las estructuras no es crítica, puesto que las rocas generadoras probablemente se encuentran dentro de la ventana de petróleo o gas en el momento actual.

## **5.2. Geoquímica de gases libres en la Cuenca Progreso**

### **5.2.1. Potenciales rocas madres**

#### 5.2.1.1. Carbon orgánico total y otros datos Rock-Eval

La Tabla 12 muestra los valores de TOC para muestras de rocas seleccionadas a lo largo de la sección estratigráfica penetrada por los pozos A-8A, -11, -12 y Amistad-Sur. Se observa que el carbono orgánico total es bastante bajo en casi todas las muestras analizadas (0.11-0.79%; promediando 0.42%), excepto en aquellas procedentes del pozo Amistad Sur (formaciones Subibaja y Dos Bocas). Estas últimas muestras tienen valores de TOC entre 0.98 y 2.16% (1.45% de media), con algunos buenos picos S2. En base a los valores del índice de hidrógeno (HI) de muestras (Tabla 12), la Formación Progreso y aquellas unidades más jóvenes exhiben valores inferiores a 200 mg HC/g TOC y S2/S3 por debajo de 3, por tanto poseen una materia orgánica precursora tipo III-IV con poca y nula, respectivamente, capacidad de generación de gas natural y petróleo crudo (Peters, 1986).

De manera similar, las muestras de la Formación Subibaja (datos HI y S2/S3 por debajo de 100 mg HC/g TOC y 3) solo son capaces de generar cantidades limitadas de gas natural. Sin embargo, los resultados de los análisis Rock-Eval indican que las dos muestras más profundas de la Formación Dos Bocas pueden calificarse como buenas rocas madres (valores de HI de 244 y 256 mg de HC/g de TOC, con ratios S2/S3 superiores a 3), lo que denota un querógeno tipo II-III y una capacidad de generación de hidrocarburos gaseosos/líquidos (Tissot y Welte, 1984).

Los valores de  $T_{max}$  (por debajo de 430°C; Tabla 12) indican que toda la sección analizada es térmicamente inmadura para la generación de petróleo crudo, incluso si hay rocas madres de buena calidad. Por tanto, el gas termogénico húmedo y el condensado deben haber migrado desde rocas generadoras maduras más profundas. En este sentido, las muestras de roca de algunos horizontes de la Formación Dos Bocas (pozo Amistad Sur) son las únicas rocas encontradas con buena capacidad potencial de generación de hidrocarburos en condiciones de mayor madurez. Por contra, las muestras de roca de los pozos A-8A, -11 y -12 tienen bajas cantidades de materia orgánica continental inmadura que no puede generar suficiente petróleo crudo para originar yacimientos explotables; mientras que las muestras de rocas de la Formación Subibaja tampoco se consideran potenciales rocas madre. Además, un aumento leve de la madurez con la profundidad no es habitual (Dow, 1977), pero se puede observar a lo largo de la secuencia analizada debido a que, aparentemente, el intervalo estratigráfico en

## Resultados

el campo Amistad ha experimentado un tiempo de exposición térmica muy corto debido a la exhumación de estratos o unos valores bajos del gradiente paleo-geotermal, o ambos.

Tabla 12: Reflectancias de vitrinita medidas y calculadas (Ro y Rc), TOC, profundidades, y datos Rock-Eval para las muestras de rocas.

Muestra	Nivel	Unidad	Litología	TOC	Tmax	Rr	Rc	S1	S2	S3	HI	OI
A-8D-01	2436-2450	Progreso s.s.	Arcillita arenosa	0.31	417	--	0.35%	0.02	0.30	0.45	97	145
A-8A-02	2520-2534	Progreso s.s.	Arcillita arenosa	0.39	418	0.30%	0.36%	0.02	0.18	0.28	46	72
A-8A-03	2646-2660	Progreso s.s.	Arcillita arenosa	0.39	419	0.30%	0.38%	0.01	0.14	0.17	36	44
A-8A-04	2688-2702	Progreso s.s.	Arcillita limosa	0.31	418	0.29%	0.37%	0.01	0.12	0.02	39	6
A-8A-05	2772-2786	Progreso s.s.	Lutita limosa	0.52	419	0.30%	0.38%	0.03	0.28	0.32	54	62
A-8A-06	2856-2870	Progreso s.s.	Lutita limosa	0.52	420	0.31%	0.39%	0.04	0.28	0.34	54	65
A-8A-07	2940-2954	Progreso s.s.	Arcillita limosa	0.58	419	0.32%	0.39%	0.05	0.32	0.16	55	28
A-8A-08	3024-3038	Progreso s.s.	Arcillita limosa	0.79	420	0.31%	0.40%	0.03	0.41	0.23	52	29
A-8A-09	3108-3122	Progreso s.s.	Arcillita arenosa	0.58	419	0.31%	0.39%	0.02	0.25	0.16	43	28
A-8A-10	3192-3206	Progreso s.s.	Lutita arenosa	0.37	419	0.31%	0.39%	0.01	0.16	0.09	43	24
A-8A-11	3262-3276	Progreso s.s.	Lutita arenosa	0.18	420	0.32%	0.40%	0.00	0.04	0.09	22	50
A-8A-12	3346-3360	Progreso s.s.	Lutita arenosa	0.41	420	0.31%	0.40%	0.02	0.17	0.17	41	41
A-8A-13	3388-3402	Progreso s.s.	Lutita arenosa	0.51	421	0.30%	0.41%	0.02	0.22	0.14	43	27
A-8A-14	3430-3444	Progreso s.s.	Arcillita arenosa	0.37	421	0.31%	0.41%	0.15	0.33	0.60	89	162
A-11-01	876-960	Lechuza	Samita arcillosa	0.22	--	0.37%	--	0.02	0.08	0.14	36	64
A-11-02	1212-1296	Lechuza	Samita arcillosa	0.57	421	0.39%	0.41%	0.03	0.32	0.38	56	67
A-11-03	1380-1464	Placer	Arcillolita	0.28	421	0.39%	0.41%	0.01	0.11	0.06	39	21
A-11-04	1548-1632	Placer	Lutita arcillosa	0.22	421	0.39%	0.42%	0.03	0.31	0.14	141	64
A-11-05	1800-1884	Puná s.s.	Arcillita	0.73	421	0.38%	0.41%	0.11	1.42	0.62	195	85
A-11-06	2069-2153	Puná s.s.	Arcillita	0.22	422	0.39%	0.42%	0.01	0.17	0.11	77	50
A-11-07	2237-2321	Cerro Mala	Arcillita limosa	0.41	420	0.38%	0.40%	0.02	0.28	0.10	68	24
A-11-08	2405-2489	Progreso s.s.	Lutita	0.67	421	0.38%	0.41%	0.03	0.37	0.35	55	52
A-11-09	2489-2573	Progreso s.s.	Lutita	0.47	421	--	0.41%	0.02	0.37	0.21	79	45
A-11-10	2574-2618	Progreso s.s.	Lutita	0.69	422	0.38%	0.42%	0.01	0.55	0.23	80	33
A-11-11	2632-2646	Progreso s.s.	Lutita	0.60	422	0.38%	0.42%	0.01	0.49	0.14	82	23
A-11-12	2716-2730	Progreso s.s.	Lutita arenosa	0.25	421	0.38%	0.41%	0.01	0.10	0.13	40	52
A-11-13	2814-2828	Progreso s.s.	Lutita arenosa	0.25	420	0.37%	0.40%	0.01	0.13	0.13	52	52
A-11-14	2884-2898	Progreso s.s.	Lutita	0.49	422	0.40%	0.42%	0.01	0.26	0.22	53	45
A-11-15	2954-2968	Progreso s.s.	Lutita arenosa	0.23	422	0.39%	0.42%	0.01	0.23	0.05	100	22
A-12-01	448-532	Tablazo	Limolita arenosa	0.33	414	0.28%	0.29%	0.05	0.13	0.37	39	112
A-12-02	700-784	Lechuza	Samita arcillosa	0.26	415	0.29%	0.30%	0.05	0.09	0.14	35	54
A-12-03	952-1036	Lechuza	Samita arcillosa	0.32	415	--	0.31%	0.01	0.06	0.15	19	47
A-12-04	1204-1288	Placer	Arcillolita	0.27	415	0.30%	0.32%	0.03	0.15	0.72	56	267
A-12-05	1456-1540	Placer	Lutita arcillosa	0.57	416	0.31%	0.32%	0.02	0.30	0.19	53	33
A-12-06	1624-1708	Placer	Lutita arcillosa	0.46	416	0.31%	0.32%	0.04	0.37	0.18	80	39
A-12-07	1792-1876	Puná s.s.	Arcillita	0.46	416	0.32%	0.32%	0.03	0.24	0.20	52	43
A-12-08	2044-2128	Puná s.s.	Arcillita	0.37	416	0.32%	0.32%	0.03	0.28	0.14	76	38
A-12-09	2296-2380	Cerro Mala	Arcillita limosa	0.34	417	0.32%	0.33%	0.03	0.23	0.10	68	29

## Resultados

Muestra	Nivel	Unidad	Litología	TOC	Tmax	Rr	Rc	S1	S2	S3	HI	OI
A-12-10	2464-2478	Progreso s.s.	Arcillita arenosa	0.47	417	0.32%	0.33%	0.02	0.22	0.13	47	28
A-12-11	2534-2548	Progreso s.s.	Arcillita limosa	0.24	416	0.32%	0.32%	0.02	0.11	0.16	46	67
A-12-12	2590-2604	Progreso s.s.	Arcillita arenosa	0.54	417	--	0.33%	0.02	0.27	0.18	50	33
A-12-13	2646-2660	Progreso s.s.	Arcillita limosa	0.71	418	0.31%	0.35%	0.02	0.30	0.18	42	25
A-12-14	2702-2716	Progreso s.s.	Lutita limosa	0.78	418	0.32%	0.35%	0.02	0.48	0.32	62	41
A-12-15	2744-2758	Progreso s.s.	Lutita limosa	0.56	417	0.32%	0.33%	0.01	0.32	0.09	57	16
A-12-16	2800-2814	Progreso s.s.	Lutita	0.12	--	0.33%	--	0.01	0.03	0.07	25	58
A-12-17	2856-2870	Progreso s.s.	Lutita	0.30	417	0.32%	0.33%	0.01	0.12	0.10	40	33
A-12-18	2912-2926	Progreso s.s.	Lutita arenosa	0.70	417	0.32%	0.34%	0.02	0.38	0.19	54	27
A-12-19	2982-2996	Progreso s.s.	Lutita arenosa	0.50	418	0.33%	0.35%	0.02	0.24	0.26	48	52
A-12-20	3108-3122	Progreso s.s.	Lutita arenosa	0.11	--	0.32%	--	0.01	0.03	0.10	27	91
A-12-21	3122-3136	Progreso s.s.	Lutita arenosa	0.14	417	0.32%	0.34%	0.01	0.02	0.18	14	127
A-12-22	3136-3150	Progreso s.s.	Lutita arenosa	0.29	417	0.33%	0.34%	0.83	0.27	0.16	92	67
A-Sur-01	4144-4150	Subibaja	Arcillita	1.77	425	0.40%	0.49%	0.07	0.95	3.84	54	217
A-Sur-02	4161-4167	Subibaja	Arcillita	1.69	425	--	0.49%	0.05	0.88	2.79	52	165
A-Sur-03	4183-4189	Subibaja	Arcillita	1.18	425	--	0.49%	0.25	0.65	2.54	55	215
A-Sur-04	4239-4245	Subibaja	Arcillita	1.12	426	0.41%	0.50%	0.16	1.12	1.26	95	112
A-Sur-05	4250-4256	Subibaja	Arcillita	2.16	425	--	0.49%	0.22	1.55	4.13	72	191
A-Sur-06	4317-4323	Dos Bocas	Arcillita arenosa	1.17	427	--	0.51%	0.07	0.61	3.88	52	332
A-Sur-07	4342-4348	Dos Bocas	Arcillita arenosa	0.98	427	0.42%	0.52%	0.04	0.32	1.63	33	166
A-Sur-08	4384-4390	Dos Bocas	Arcillita arenosa	0.98	428	--	0.53%	0.08	0.49	2.95	50	301
A-Sur-09	4429-4435	Dos Bocas	Arcillita arenosa	1.18	428	--	0.53%	0.07	1.11	2.44	94	207
A-Sur-10	4452-4458	Dos Bocas	Arcillita arenosa	1.70	428	--	0.53%	0.08	4.34	1.20	256	71
A-Sur-11	4474-4480	Dos Bocas	Arcillita arenosa	2.03	429	0.43%	0.54%	0.08	4.95	1.39	244	69

Notas: TOC en wt%; S1 y S2 en mg HC/g roca, mientras S3 en mg CO<sub>2</sub>/g roca; HI=S2/TOC; OI=S3/TOC; HI en mg HC/g TOC; profundidad (m); Tmax (°C); IO en mg CO<sub>2</sub>/g TOC. %Rc=0.018·Tmax-7.16 (Jarvie et al., 2001).

Si la sección subsidió rápidamente y luego se exhumó súbitamente, es posible que no haya suficiente tiempo de calentamiento para que la materia orgánica alcance la madurez y esta podría ser la situación en la estructura Amistad. Por último, la proyección del perfil de madurez (%Rc) sugiere que si existen horizontes generadores en el área bajo estudio, el petróleo crudo haría migrado desde una profundidad de al menos 6 Km (Evangelista, 2019).

### 5.2.1.2. Composición de querógenos y medidas de madurez

Todas las muestras de rocas seleccionadas para su estudio petrográfico orgánico procedentes de los pozos A-8A, A-11, A-12 y Amistad Sur consisten principalmente en macerales tipo vitrinita/huminita (58-80%), con cantidades menores de inertinitas (2-10%) y exinitas (por debajo del 10%; ver Tabla 13), aunque también se identifica algún material orgánico amorfo (probablemente algas o detritos húmicos) que es difícil de identificar. También se observa en



## Resultados

---

las muestras de roca más profundas de la Formación Dos Bocas restos de plantas herbáceas que incluyen trazas de esporinita posiblemente generadora de petróleo (Mukhopadhyay et al., 1991) y resinita. Estos tipos de querógenos indican una sedimentación en condiciones relativamente óxicas y podrían ser característicos de ambientes de transición y fluviales (Stach et al., 1982). Los análisis de macerales también indicó la presencia de dos tipos de vitrinita en las muestras de rocas, una variedad de color oscura y otra con coloración clara. La mayoría de las muestras contienen predominantemente vitrinita rica en lípidos de color gris oscuro-negro, de modo que la fracción vitrinítica parece ser predominantemente normal en las muestras menos profundas de la unidad Cerro Mala y estratos de menor edad para más abajo cambiar a una mezcla de vitrinita clara y principalmente oscura en aquellas muestras más profundas del pozo A-12 (Tabla 13).

La existencia de una vitrinita oscura y otra clara en facies orgánicas terrígenas es relativamente común a bajos niveles de madurez térmica, lo que probablemente da como resultado una supresión de la reflectancia de la vitrinita (Kalkreuth, 1982). No obstante, la coexistencia de vitrinitas con liptinitas, cuyas sustancias bituminosas pueden penetrar a través de la vitrinita, a menudo podría explicar la presencia de la vitrinita oscura o perhídrica (Iglesias et al., 2000); en este caso, esta segunda opción es poco probable dado el bajo contenido de exinitas de la mayoría de las muestras, excepto en aquellas más profundas. La paleo-desección de componentes leñosos durante el depósito de los sedimentos bajo condiciones específicas podría ser otra explicación para la presencia de vitrinita oscura en las referidas muestras de roca (Taylor et al., 1989), pero estos procesos generalmente están relacionados con ambientes estacionales contrastados y un alto contenido de inertinitas (Diessel, 2010).

Alternativamente, y en relación con la presencia de materiales resinosos, la vitrinita puede oscurecerse (Suárez-Ruiz et al., 1994). Un último escenario requiere una densidad distinta de plantas generadoras de vitrinitas oscuras o una química diferente en las vitrinitas para explicar dicho oscurecimiento (Petersen y Rosenberg, 1998).

Tabla 13: Composición petrográfica (vol.%) para algunas muestras de rocas representativas.

Muestra	Nivel	Unidad	Vitrinita/huminita	Vitrinita oscura	Amorfa	Exinita	Inertinita
A-8A-03	2646-2660	Progreso s.s.	80%	65%	10%	4%	6%
A-8A-08	3024-3038	Progreso s.s.	75%	60%	15%	5%	5%
A-8A-13	3388-3402	Progreso s.s.	80%	65%	10%	5%	5%
A-11-02	1212-1296	Lechuza	70%	60%	20%	4%	6%

## Resultados

Muestra	Nivel	Unidad	Vitrinita/huminita	Vitrinita oscura	Amorfa	Exinita	Inertinita
A-11-05	1800-1884	Puná s.s.	58%	40%	35%	2%	5%
A-11-08	2405-2489	Progreso s.s.	50%	40%	40%	5%	5%
A-11-11	2632-2646	Progreso s.s.	65%	45%	20%	6%	9%
A-11-14	2884-2898	Progreso s.s.	70%	65%	15%	9%	6%
A-12-05	1456-1540	Placer	65%	10%	25%	5%	5%
A-12-10	2296-2380	Cerro Mala	60%	10%	30%	8%	2%
A-12-14	2702-2716	Progreso s.s.	65%	35%	25%	7%	3%
A-12-18	2912-2926	Progreso s.s.	70%	40%	20%	5%	5%
A-Sur-01	4144-4150	Subibaja	70%	55%	15%	9%	6%
A-Sur-04	4239-4245	Subibaja	70%	55%	10%	10%	10%
A-Sur-07	4342-4348	Dos Bocas	55%	40%	30%	10%	5%
A-Sur-11	4474-4480	Dos Bocas	60%	45%	25%	10%	5%

Notas: Datos petrográficos expresados en base libre de materia mineral. Terminología según ICCP en 2001.

Como se observa en la Tabla 12, los valores de la reflectancia de la vitrinita (%Rr) cercanos o por debajo del 0.4% confirman que la inmadurez en toda la secuencia del Neógeno analizada. Cabe destacar también las diferencias significativas entre los valores de %Rc y %Rr (Tabla 12). Esta característica podría ser causada en parte por el fenómeno de la supresión de la reflectancia de la vitrinita, que a su vez puede atribuirse a varias razones como la sobrepresión en las cuencas sedimentarias y/o el hecho de que la variable  $T_{max}$  varía independientemente para la materia orgánica tipo II-III (Espitalié et al., 1985; Carr, 2000); sin embargo, en este contexto, la explicación más fiable consiste en la aparición de vitrinita de baja reflexión.

### 5.2.2. Características geoquímicas de muestras petroleras

#### 5.2.2.1. Composición de muestras de gas

En la Figura 27a puede verse la ubicación de los distintos pozos gasíferos del campo Amistad y del pozo B-17X del campo Delfín, así como del sondeo Amistad Sur y otros pozos de carácter exploratorio que han sido de gran utilidad a la hora de establecer la modelización geoquímica de la parte sur de la Cuenca Progreso. La Figura 27b permite observar los diferentes compartimentos en los que se divide la Formación Progreso en el campo Amistad a fin de estudiar la continuidad o no del correspondiente reservorio de hidrocarburos.

Las concentraciones de  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $n-C_4$ ,  $i-C_4$ ,  $n-C_5$  e  $i-C_5$  para los gases naturales en toda el área estudiada se presentan en la Tabla 14. El metano fue el componente principal en todos los gases analizados, variando su porcentaje de 96.36 a 99.54%. Primeramente, las muestras A-4, A-6, A-7, A-11 y A-12 exhibieron las concentraciones molares más altas y más baja, respectivamente, de metano (alrededor del 99.5%) y de alcanos más pesados (Tabla 14).

Además, las concentraciones molares de los  $C_1$ - $C_3$  alcanos también denotaron patrones muy similares para los gases procedentes de los pozos A-1, A-5, A-8A y A-9, con contenidos promedio de metano y etano que se acercan al 98% y 1%. Tercero, los gases A-2 y A-3, casi idénticos, exhibieron proporciones ligeramente más bajas y más altas, respectivamente, de metano (96.94% en promedio) y etano (1.611% en promedio) en comparación con los dos grupos anteriores de gases del campo Amistad. Asimismo, las concentraciones moleculares más bajas y más altas de metano (96.39%) y alcanos más pesados (ver Tabla 14), respectivamente, se observaron en la muestra gaseosa del pozo B-17X, excluyendo el gas del pozo A-8D. Este última muestra de gas natural del intervalo Cerro Mala exhibió una concentración molar de metano anormalmente baja (68.34%), lo que aparentemente sugiere que la composición no está equilibrada a lo largo de la sección estratigráfica bajo estudio debido a la existencia de barreras a la difusión molecular, como se discutirá más tarde.

En cuanto a las proporciones de los hidrocarburos en las muestras gaseosas, la sequedad del gas, definida como  $C_1/\Sigma C_{1-5}$ , se sitúa en el rango 0.963-0.998 (Tabla 15), siendo el valor medio 0.988. La concentración molar de metano en las muestras gaseosas (excluyendo A-8D) aumenta con el incremento de la sequedad (valor del coeficiente de Pearson próximo a 0.99).

La abundancia de metano en el gas natural puede estar gobernada por numerosos y complejos factores: madurez del gas, tipo genético y geocromatografía durante la migración secundaria, entre otros (Tissot y Welte, 1984; Behar et al., 1992; Chen et al., 2000). De hecho, la sequedad generalmente aumenta con la maduración del gas (Prinzhofer et al., 2000), de modo que un valor de sequedad superior a 0.95 suele implicar procesos microbianos (Dai, 1992).

El gas biogénico es principalmente metano, con cantidades muy escasas o nulas de hidrocarburos superiores; mientras que el gas termogénico es definido por ratios metano/etano típicamente por debajo de 100 (Jackson et al., 2014). Los gases A-4, A-6, A-7, A-11 y A-12 presentaron relaciones  $C_1/C_2$  claramente por encima de 100, lo que sugiere una contribución dominante de hidrocarburos bacteriogénicos. Por el contrario, otros gases del campo Amistad exhibieron relaciones  $C_1/C_2$  cercanas a 100 o más bajas, lo que sugiere un aporte apreciable de gas termogénico. Por último, el gas procedente del pozo B-17X contiene pequeñas pero significativas proporciones de etano y otras parafinas que pueden estar asociados con acumulaciones de petróleo crudo (Dai, 1992).

Según Behar et al. (1992), las relaciones moleculares  $C_1/C_2$  y  $C_2/C_3$  se pueden usar para distinguir entre los gases de craqueo del querógeno y del petróleo crudo mediante el uso de la representación gráfica del valor de  $\ln(C_1/C_2)$  frente a  $\ln(C_2/C_3)$ .

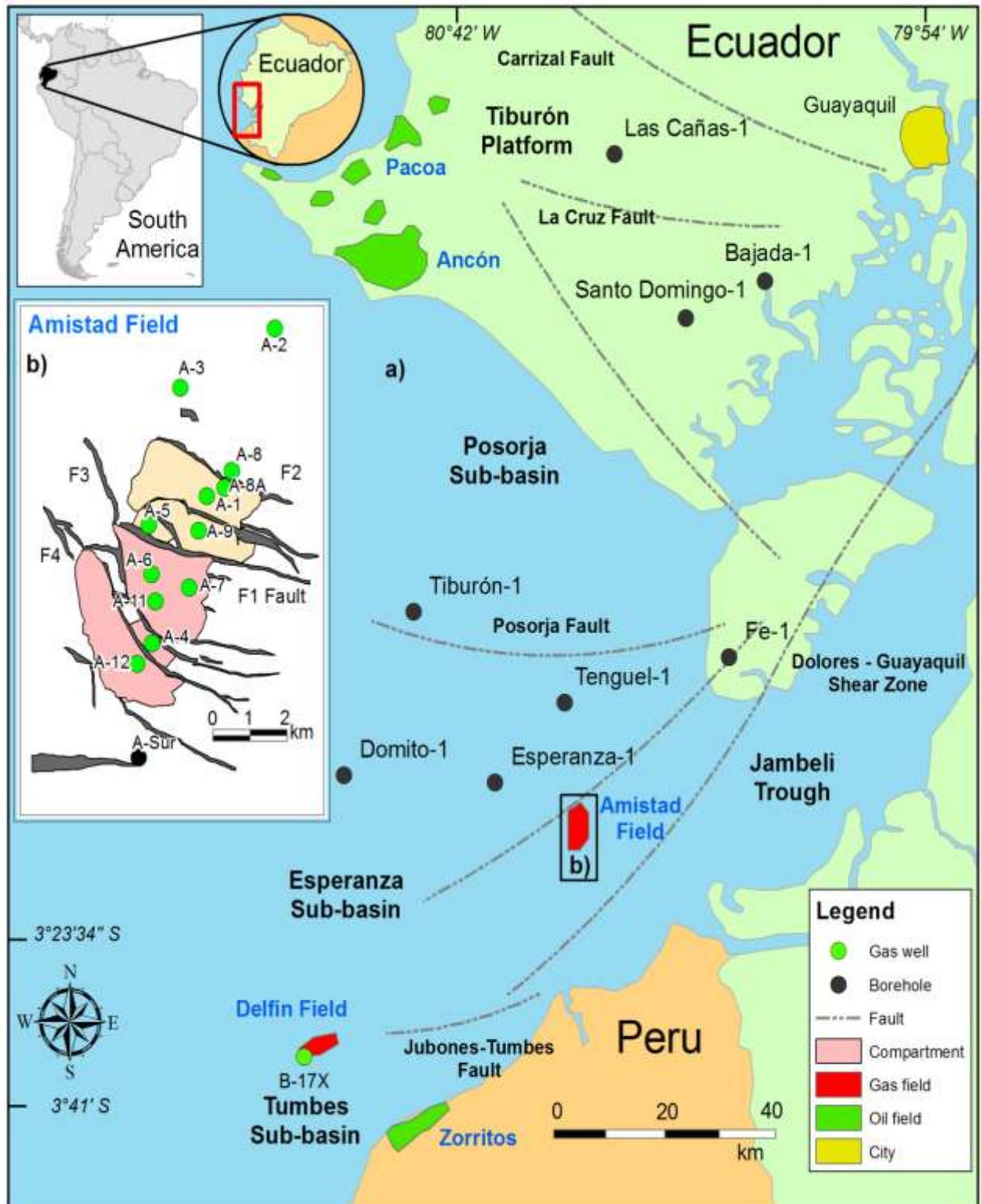


Figura 27: a) Ubicación del pozo gasífero B-17X, sondeos y campos en la Cuenca Progreso; b) mapa indicando la situación de los pozos y la compartimentación en el campo Amistad.

Tabla 14: Valores de hidrocarburos alifáticos promedio (C<sub>1</sub>-C<sub>6+</sub>), CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> para los gases del Campo Amistad y del pozo Delfin B-17X.

Pozo	Reservorio	Latitud	Longitud	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	n-C <sub>4</sub>	i-C <sub>4</sub>	n-C <sub>5</sub>	i-C <sub>5</sub>	C <sub>6+</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Amistad-1	Progreso	3°15'41"S	80°27'36"W	98.50	0.708	0.218	0.028	0.089	0.006	0.030	0.046	0.030	0.32
Amistad-2	Progreso	3°13'47"S	80°27'00"W	97.97	0.835	0.270	0.023	0.065	0.006	0.020	0.056	0.011	0.30
Amistad-3	Progreso	3°14'33"S	80°28'06"W	97.83	0.842	0.271	0.022	0.063	0.006	0.021	0.053	0.010	0.31
Amistad-4	Progreso	3°17'36"S	80°28'21"W	99.47	0.205	0.058	0.006	0.022	0.001	0.006	0.030	0.016	0.16
Amistad-5	Progreso	3°16'09"S	80°28'20"W	98.53	0.700	0.212	0.028	0.088	0.006	0.027	0.044	0.033	0.31
Amistad-6	Progreso	3°16'42"S	80°28'19"W	99.54	0.193	0.056	0.006	0.020	0.001	0.006	0.021	0.015	0.14
Amistad-7	Progreso	3°16'53"S	80°27'55"W	99.51	0.202	0.059	0.006	0.021	0.001	0.006	0.028	0.012	0.15
Amistad-8D	Cerro Mala	3°15'26"S	80°27'25"W	68.34	0.235	0.106	0.035	0.044	0.026	0.050	0.102	0.270	30.38
Amistad-8A	Progreso	3°15'36"S	80°27'32"W	98.60	0.696	0.215	0.028	0.089	0.006	0.025	0.045	0.032	0.31
Amistad-9	Progreso	3°16'16"S	80°27'49"W	98.62	0.698	0.216	0.027	0.087	0.007	0.025	0.046	0.032	0.31
Amistad-11	Progreso	3°17'00"S	80°28'17"W	99.49	0.200	0.060	0.007	0.022	0.001	0.005	0.029	0.010	0.14
Amistad-12	Progreso	3°17'48"S	80°28'34"W	99.48	0.199	0.057	0.006	0.021	0.001	0.006	0.031	0.015	0.16
Delfin B-17X	Zorritos	3°36'50"S	80°48'30"W	96.06	1.955	1.116	0.217	0.142	0.091	0.080	0.105	0.110	0.12
Amistad Sur	---	3°18'40"S	80°28'19"W	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Nota: Datos en porcentajes molares

Tabla 15: Parámetros de hidrocarburos ligeros para gases de los pozos Amistad y Delfín.

Pozo	Intervalo	Nivel	$C_1/\Sigma C_{1-5}$	$i-C_4/n-C_4$	$C_1/C_{2-3}$	$C_2/C_3$	$C_1/C_2$	$C_2/C_1$
A-1	3145-3215	4777	0.990	3.18	106.37	3.25	139.12	0.007
A-2	2585-2850	3164	0.984	2.81	88.66	3.09	117.33	0.008
A-3	2296-2324	2475	0.984	2.85	87.89	3.10	116.20	0.008
A-4	2492-2525	2944	0.997	3.66	378.21	3.53	485.22	0.002
A-5	2520-2530	2994	0.989	3.14	108.03	3.30	141.44	0.007
A-6	2492-2567	2919	0.998	3.33	399.75	3.44	515.75	0.002
A-7	2836-2916	3498	0.997	3.50	381.26	3.42	492.62	0.002
A-8D	2178-2294	2952	0.993	1.26	200.41	2.22	290.81	0.004
A-8A	3327-3376	4024	0.990	3.18	108.23	3.24	141.41	0.007
A-9	2873	3330	0.990	3.22	107.89	3.23	141.61	0.007
A-11	2733-2799	3232	0.998	3.14	382.65	3.33	497.45	0.002
A-12	3001-3032	3428	0.997	3.50	388.59	3.49	499.89	0.002
B-17X	1756	2634	0.963	0.65	31.27	1.74	49.13	0.020

Nota: Datos del intervalo productor y profundidades en metros

En detalle, es posible discriminar los gases generados por ambas vías, ya que la ratio  $C_1/C_2$  aumenta notablemente durante el craqueo primario pero permanece prácticamente constante durante el craqueo secundario; por el contrario, la relación  $C_2/C_3$  aumenta mucho durante el craqueo secundario pero permanece casi constante durante el craqueo primario (Prinzhofer y Huc, 1995). Como era de esperar, todos los gases del campo Amistad no se situaron a lo largo de las líneas de evolución de los querógenos tipo II o tipo III; sin embargo, el gas del campo Delfín se grafica próximo a la línea de evolución del querógeno tipo II (Fig. 28a). Además, se observaron valores relativamente altos de  $C_2/C_3$  e  $i-C_4/n-C_4$  (cerca o superiores a 3) en todos los gases acumulados en la unidad Progreso (Tabla 15); mientras que las muestras gaseosas A-8D y B-17X presentaron las relaciones  $C_2/C_3$  e  $i-C_4/n-C_4$  más bajas (Tabla 15). Aunque estas dos últimas ratios podrían verse afectadas por diferentes procesos de alteración post-genéticos, los resultados indican un proceso de paleo-biodegradación antes que un efecto debido a la migración, puesto que el tamaño molecular y la configuración de la cadena de carbono influyen en la biodegradabilidad de los distintos alcanos, como se demuestra por el hecho que el propano es biodegradado preferentemente (James y Burns, 1984). En este sentido, los alcanos normales se biodegradan selectivamente en relación con sus isoalcanos isómeros (Katz et al., 2002; Larter y di Primio, 2005).

Por tanto, la proporción de isobutano a *n*-butano también se puede utilizar para reconocer la degradación microbiana de las acumulaciones de gas (Wang et al., 2008). Todos los gases analizados, excepto las muestras A-8D y B-17X, podrían verse levemente afectados por biodegradación, puesto que las abundancias de *n*-butano y propano habrían sido selectivamente reducidas.

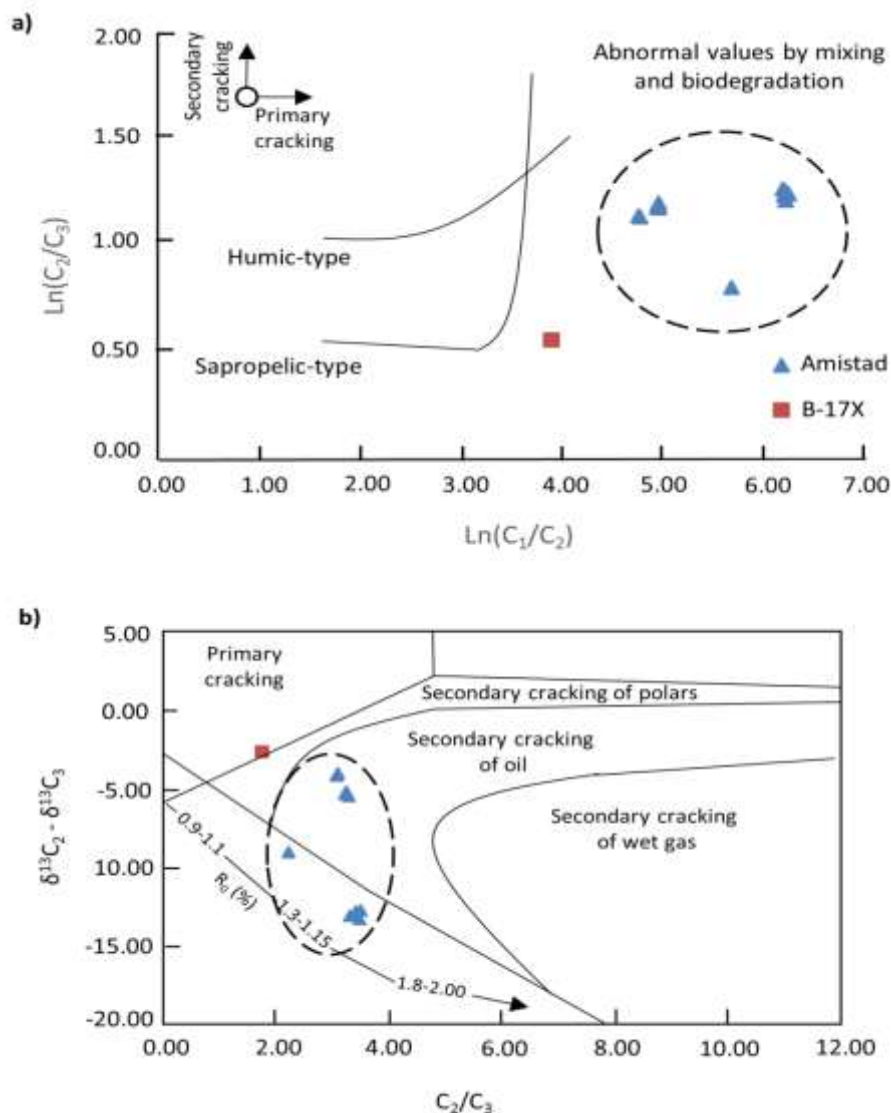


Figura 28: a) Ratios moleculares  $C_2/C_3$  versus  $C_1/C_2$  (escalas logarítmicas) para muestras de querógeno y gases mixtos analizados; b) gráfico de  $\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3$  versus  $C_2/C_3$  para muestras gaseosas indicando el origen del gas.

Finalmente, los componentes no hidrocarbonados también están presentes en la mayoría de los gases naturales analizados, de los cuales el  $CO_2$  y el  $N_2$  varían en abundancia en los rangos 0.010%-0.033% y 0.14%-0.32% (Tabla 14); mientras que el gas natural Delfín B-17X en la Formación Zorritos presentó contenidos de  $CO_2$  y  $N_2$  próximos a 0.2%. En cuanto a la muestra gaseosa A-8D, los dos principales compuestos no hidrocarbonados en el reservorio Cerro Mala son de nuevo  $CO_2$  y  $N_2$ , 0.27% para  $CO_2$  y 30.38% para  $N_2$ , valores notablemente superiores a los del resto de gases (ver Tabla 14). En particular, el porcentaje de nitrógeno molar en el gas A-8D es hasta casi trescientas veces mayor que el de los otros gases. Sobre la base de valores de los parámetros  $N_2/Ar$  y  $\delta^{15}N$  carcanos a 90 y 0‰ para el gas A-8D, conjuntamente con las concentraciones anómalas de  $CH_4$  y  $N_2$  en esta muestra, pueden deberse a una contaminación por entrada de aire durante el muestreo (Zhu et al., 2000), sin

embargo, el oxígeno molecular casi se habría consumido por reacción con el cilindro de acero, entre otras explicaciones factibles (Jenden et al., 1988).

### 5.2.2.2. Signaturas isotópicas de las muestras de gas

Las proporciones de los isótopos estables de carbono para los C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> *n*-alcanos y la signatura isotópica de hidrógeno para el metano en las muestras gaseosas se presentan en la Tabla 16.

Tabla 16:  $\delta D$  (‰) en metano y valores  $\delta^{13}C$  (‰) en anhídrido carbónico, metano, etano, propano, isobutano y *n*-butano para muestras gaseosas.

Pozo	$\delta^{13}C_1$	$\delta^{13}C_2$	$\delta^{13}C_3$	$\delta^{13}nC_4$	$\delta^{13}iC_4$	$\delta D_1$	$\delta^{13}C_{CO_2}$
A-1	-56.30	-32.42	-27.32	-27.41	-28.35	-203.9	---
A-2	-56.26	-31.56	-27.48	-27.56	-28.44	-205.6	-16.45
A-3	-56.24	-31.33	-27.41	-27.45	-28.29	-205.8	---
A-4	-61.68	-43.34	-30.55	-27.29	-28.14	-207.0	-18.65
A-5	-56.18	-32.91	-27.54	-27.55	-28.38	-204.7	-18.08
A-6	-61.39	-43.27	-30.45	-27.46	-28.43	-210.9	-16.96
A-7	-61.62	-43.78	-30.71	-27.29	-28.12	-209.3	---
A-8D	-59.47	-36.62	-27.59	-27.51	-28.38	-208.1	-19.22
A-8A	-56.10	-32.67	-27.43	-27.50	-28.41	-206.1	-17.34
A-9	---	---	---	---	---	---	---
A-11	-61.37	-43.91	-30.80	-27.33	-28.17	-211.3	---
A-12	-61.76	-43.45	-30.12	-27.38	-28.30	-210.1	-17.87
B-17X	-38.45	-30.48	-27.96	-27.22	-28.09	-180.1	---

El gas biogénico se puede identificar por valores de la ratio isotópica de carbono en el metano ( $\delta^{13}C_1$ ) por debajo de -55‰; mientras que los valores de  $\delta^{13}C_1$  para el gas termogénico suelen oscilar entre -20 y -55 ‰ (Dai, 1992). Asimismo, dado que el agua marina es más rica en deuterio (D) que el agua dulce, los ambientes de depósito marinos y terrígenos de las rocas generadoras pueden discriminarse por los valores de  $\delta D$  para el metano ( $\delta D_1$ ), con valores de  $\delta D_1$  de hasta alrededor de -190 ‰ en gases naturales de tipo húmico (Schoell, 1980). Los valores de los isótopos de carbono e hidrógeno par el metano en las muestras gaseosas del campo Amistad varían de -57.26‰ a -60.7‰ y de -203.5‰ a -211.3‰ (Fig. 29a), lo que indica un origen biogénico y un material precursor predominantemente de tipo húmico. Además, toda muestra de gas con valores de  $\delta^{13}C_2$  y  $\delta^{13}C_3$  superiores a -27.5‰ y -25.5‰, respectivamente, se clasifica como gas de tipo húmico; mientras que aquellas con valores de  $\delta^{13}C_2$  y  $\delta^{13}C_3$  por debajo de -29‰ y -27‰ son gases de tipo sapropélico. Los gases con datos de  $\delta^{13}C_2$  y  $\delta^{13}C_3$  entre estos valores son mezclas de cargas relativas a dos tipos de facies generadoras o se originan a partir de un querógeno tipo II-III (Dai et al., 2005). Los valores de  $\delta^{13}C_1$ ,  $\delta^{13}C_2$ ,  $\delta^{13}C_3$  y  $\delta D_1$  en el gas Delfín B-17X (Tabla 16) sugieren un carácter termogénico y un probable origen principalmente a partir de facies marinas (Fig. 29). De hecho, los valores



de  $\delta D_1$  para el metano correspondientes a ambientes parálidos salobres varían entre -190‰ y -180‰ (Liu et al., 2008).

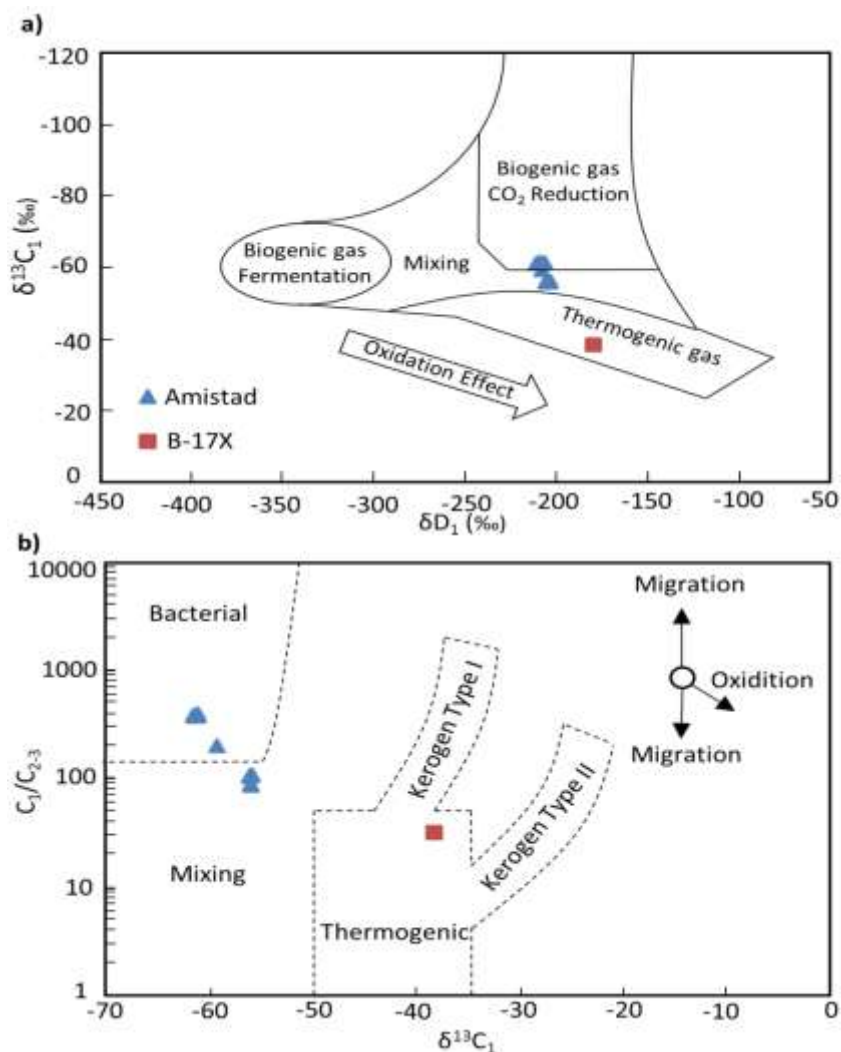


Figura 29: a) Diagrama Whiticar para la elucidación de los mecanismos de génesis de los gases muestreados; b) Diagrama Bernard para las muestras gaseosas analizadas, indicando los tipos genéticos de las mismas.

La Figura 29b presenta un gráfico de la ratio  $C_1/C_{2+3}$  frente a la composición isotópica de carbono para el metano, también conocido como diagrama de Bernard, que es una herramienta útil para diferenciar cada tipo genético de gas (Bernard et al., 1978; Galimov, 2006). En base en este diagrama, los resultados del parámetro de Bernard y  $\delta^{13}C_1$  indican que un primer grupo de gases analizados (A-4, A-6, A-7, A-11 y A-12) se caracterizó por un carácter predominantemente bacteriogénico, todos ellos con un aporte de gas termogénico muy pequeño; mientras que otras muestras de gas (A-1, A-5, A-8A y A-8D) se situaron en la zona de "mezcla" y representarían un segundo grupo de gases (Figs. 29a y 29b), pero con una predominancia claramente menor del carácter bacteriogénico en comparación con los otros gases del campo Amistad analizados. Por último, la muestra de gas natural B-17X presentó

## Resultados

valores de  $\delta^{13}\text{C}_1$  y  $\text{C}_1/\text{C}_{2+3}$  por debajo de  $-40\text{‰}$  y aproximadamente 30 (Tablas 15 y 16), lo que denota un origen termogénico. Además, el diagrama triangular modificado  $\delta^{13}\text{C}_1$ - $\delta^{13}\text{C}_2$ - $\delta^{13}\text{C}_3$  corrobora un origen predominantemente biogénico para las muestras gaseosas del campo Amistad y apoya la noción de que el gas B-17X se generó a partir de materia orgánica predominantemente sapropélica (Dai et al., 2014). Los tres grupos de gases bajo estudio se pueden distinguir utilizando el gráfico (Fig. 30) propuesto por Dai et al. (2014).

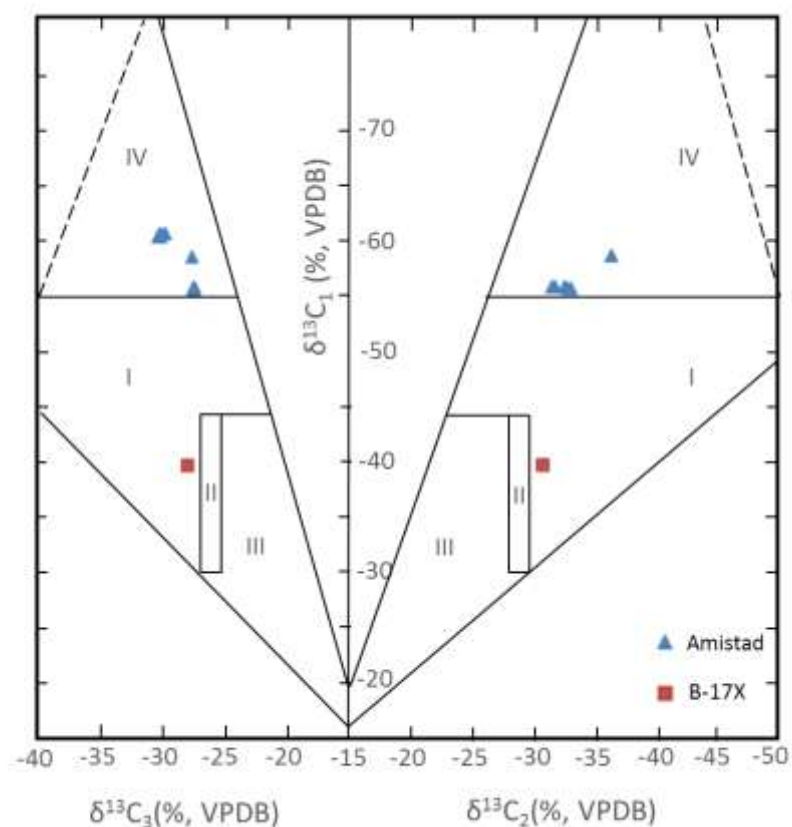


Figura 30: Gráfico de  $\delta^{13}\text{C}_1$ - $\delta^{13}\text{C}_2$ - $\delta^{13}\text{C}_3$  para las muestras gaseosas analizadas indicando la tipología genética de las mismas. Notas: I (sapro pélico), II (mixto), III (húmico) y IV (biogénico).

Asimismo, la muestra de gas del pozo Delfín B-17X exhibió una correlación casi lineal y negativa entre los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  para los  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  *n*-alcanos y el recíproco del número de átomos de carbono, lo que sugiere un origen termogénico; mientras que los valores de  $\delta^{13}\text{C}_1$  son muy bajos en los gases del campo Amistad, lo que indica un origen principalmente biogénico (Dai, 1992). Al comparar con el gas B-17X, los gases del campo Amistad no presentaron correlaciones tan negativas entre los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y el recíproco del número de átomos de carbono para los  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$  *n*-alcanos. Entre otros factores que explicarían esta última característica (e.g., biodegradación), un sustancial carácter biogénico de los gases del campo Amistad podría haber añadido suficiente etano bacteriogénico para cambiar la signatura isotópica termogénica del  $\text{C}_2$  de estas muestras a valores significativamente diferentes.

Como se ha reportado previamente por Boreham y Edwards (2008), los valores isotópicos de carbono para los C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> *n*-alcanos en los gases bióticos primarios suele tener una tendencia creciente ( $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$ ). Sin embargo, las inversiones parciales en los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  para la serie de parafinas más ligeras pueden deberse a varios procesos, como la mezcla de diferentes gases (e.g., Fuex, 1977; Cai et al., 2001; Hao et al., 2008; Yang et al., 2008), biodegradación (Zumberge et al., 2009; Xia et al., 2013), sobremadurez térmica (Zumberge et al., 2012; Gao et al., 2014) y/o sulfatorreducción termoquímica (Hao et al., 2008). Los datos isotópicos de carbono para los C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> *n*-alcanos en algunas muestras de gas del campo Amistad y del gas del campo Delfín se caracterizaron por el orden más habitual, es decir,  $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$  (Tabla 16); en el caso especial del gas B-17X, las proporciones de los isótopos estables de carbono corroboran que esta muestra se originó a partir del craqueo de materiales orgánicos. En contraposición, una inversión parcial en los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  para la serie de parafinas más ligeras consistente en  $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 > \delta^{13}\text{C}_4$  es característica de los gases A-1, A-2, A-3, A-5 y A-8A. Los valores isotópicos de carbono más altos para el propano en comparación con el *n*-butano podrían explicarse por la mezcla de gases (Tao et al., 2016). Sin embargo, el escenario más probable que explica la inversión parcial  $\delta^{13}\text{C}_3 > \delta^{13}\text{C}_4$  se basa en que el propano es el componente gaseoso más susceptible a la biodegradación, de modo que las moléculas de C<sub>3</sub> enriquecidas en el isótopo <sup>12</sup>C son preferentemente biodegradadas con respecto a las moléculas de C<sub>3</sub> enriquecidas en <sup>13</sup>C (Strapóć et al., 2010); como resultado, el propano residual enriquece en <sup>13</sup>C (Strapóć et al., 2007).

Según la literatura (e.g., Tissot y Welte, 1984; Printzhofer et al., 2010), el gas termogénico se puede generar mediante dos formas distintas: una producción directa a partir del querógeno (craqueo primario) o gas derivado del craqueo de petróleo crudo/gas húmedo (craqueo secundario). El diagrama de Lorant et al. (1998) entre los parámetros C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub> y  $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_3$  se puede utilizar para distinguir entre gases derivados del craqueo del querógeno y aquellos producidos por el craqueo secundario, así como para caracterizar los gases de craqueo del petróleo crudo propios de diferentes etapas. Los resultados indican que el gas del pozo Delfín B-17X corresponde a un craqueo primario dentro de la ventana de petróleo (ver Fig. 28b). Sin embargo, los gases A-1, A-5, A-8A y A-8D se sitúan en el límite entre las zonas de "craqueo primario" y "craqueo secundario del petróleo crudo"; mientras que las muestras de gas A-4, A-6, A-7, A-11 y A-12 caen fuera de la tendencia normal de madurez esperada (ver Fig. 28b). Estos últimos resultados pueden explicarse por el hecho de que el etano biogénico presenta unos valores isotópicos de carbono diferentes con respecto al etano termogénico, resultando

## Resultados

evidente de nuevo el carácter biogénico mixto o claramente dominante que caracteriza a los gases del campo Amistad.

Finalmente, las relaciones isotópicas de carbono para metano y etano permiten diferenciar los niveles de madurez del gas B-17X en base al criterio propuesto por Dai (1992) para gases de tipo sapropélico, valores de  $\delta^{13}\text{C}_1$  entre -40.2‰ y -37.4‰, desde -45‰ a -40.2‰, superiores a -37.4‰ e inferiores a -45‰ indican en general una elevada madurez, niveles normales, sobremadurez e inmadurez a madurez marginal, respectivamente. Por consiguiente, el gas termogénico del pozo Delfín B-17X denotaría alta madurez térmica ( $\delta^{13}\text{C}_1$  de -38.45 ‰).

### 5.2.2.3. Composición de las muestras de condensados

Las composiciones de hidrocarburos ligeros de los condensados analizados procedentes del área bajo estudio se presentan en la Tabla 17.

Tabla 17: Parámetros de hidrocarburos ligeros para condensados típicos de los campos Amistad y Delfín.

Parámetro	A-3	A-6	A-7	A-12	A-8A	B-17X
% <i>n</i> -C <sub>7</sub>	2.13	2.32	2.36	2.44	2.21	25.50
%MCH	45.11	44.49	42.96	43.93	43.25	37.13
% $\Sigma$ DMCP	52.76	53.19	54.40	53.86	54.59	37.37
Valor <i>i</i> -heptano	0.08	0.08	0.09	0.09	0.08	0.92
Valor <i>n</i> -heptano (%)	2.05	2.12	2.15	2.18	2.07	20.66
Tol/ <i>n</i> -C <sub>7</sub>	4.12	3.41	3.33	3.77	3.90	0.59
<i>n</i> -C <sub>7</sub> /MCH	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.68
<i>n</i> -C <sub>6</sub> / <i>n</i> -C <sub>7</sub>	0.56	0.67	0.69	0.71	0.62	1.02
%C <sub>5-7</sub> <i>n</i> -Alcanos	4.23	3.68	4.19	3.92	3.50	29.04
%C <sub>5-7</sub> <i>i</i> - Alcanos	4.98	4.73	5.13	4.99	4.26	30.46
%C <sub>5-7</sub> Cicloalcanos	90.79	91.59	90.68	91.09	92.24	40.50
Pristano/fitano	2.15	2.29	2.27	1.97	2.04	1.87
Pristano/ <i>n</i> -C <sub>17</sub>	8.66	8.22	9.14	8.73	9.46	1.22
Fitano/ <i>n</i> -C <sub>18</sub>	3.23	3.56	3.56	3.19	3.45	0.78

Las muestras de condensado del campo Amistad difieren muy poco en composición y tienen valores API próximos a 55°. Las composiciones de hidrocarburos ligeros pueden usarse para denotar las facies generadoras y la madurez térmica de los gases naturales (Thompson, 1983; Mango, 1990). En particular, se ha reportado que las cantidades relativas de *n*-heptano, dimetilciclopentano isómeros ( $\Sigma$ DMCP) y metilciclohexano (MCH) pueden ser útiles como indicadores del origen del petróleo. Generalmente, el *n*-C<sub>7</sub> se origina principalmente a partir de bacterias y algas (Thompson, 1979), mientras que los isómeros DMCP se derivan básicamente de organismos acuáticos (Hu et al., 2007). Por contra, el compuesto MCH se genera a partir de la lignina de plantas superiores (Hu et al., 2010). Por lo tanto, se ha

observado que los fluidos hidrocarbonados de tipo sapropélico se identifican por resultados como  $n\text{-C}_7 > 30\%$  y  $\text{MCH} < 70\%$ , mientras que valores como  $\text{MCH} > 50\%$  y  $n\text{-C}_7 < 35\%$  son característicos de los fluidos hidrocarbonados de tipo húmico (Hu et al., 1990). Todos los condensados analizados se sitúan en la zona "sapropélica" (Fig. 31a); aunque aquellos del campo Amistad exhiben valores bajos de isoheptano y de la ratio  $n\text{-C}_7/\text{MCH}$  o parafinicidad (Tabla 17), lo que indica biodegradación (Thompson, 1987).

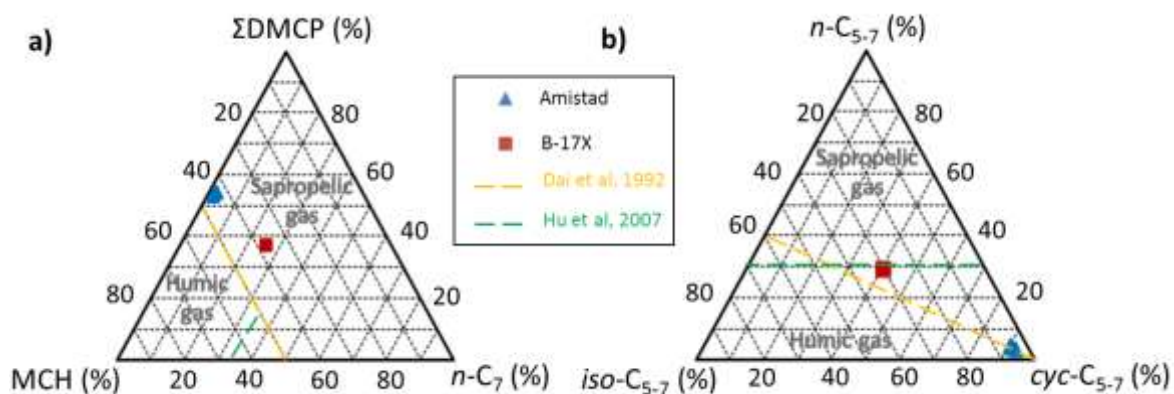


Figure 31: a) y b), respectivamente, diagramas ternarios de C<sub>7</sub> y C<sub>5-7</sub> hidrocarburos ligeros en muestras de gases del Campo Amistad y pozo Delfín B-17X.

Además, la abundancia relativa de C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> isoalcanos, parafinas normales y ciclanos también se puede utilizar para elucidar el origen del petróleo (Cao et al., 2012; Chen et al., 2014). Las altas abundancias de C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> *n*-alcanos y sus iso-isómeros son indicativos de gases de tipo sapropélico y húmico, respectivamente. El condensado B-17X se sitúa en la zona "sapropélica", pero los condensados del campo Amistad caen cerca de la línea de separación entre las zonas "sapropélica" y "húmica" (Fig. 31b). En relación con este último resultado, todas las muestras del campo Amistad comprenden pocos alcanos normales junto con abundantes compuestos cíclicos e isoparafinas en la fracción de hidrocarburos ligeros (ver Fig. 31b), lo que confirma procesos de biodegradación en los intervalos productivos.

Los valores de heptano e isoheptano se utilizan habitualmente para indicar la madurez térmica del petróleo (e.g., Chen et al., 1987). Según Thompson (1983), el valor de heptano puede denotar el nivel de madurez del petróleo y su posible biodegradación: los porcentajes superiores al 30%, entre 18% y 30%, desde 12% a 18% e inferiores al 12% sugieren un nivel altamente maduro, normalmente maduro, biodegradable y poco maduro, respectivamente. Los condensados del campo Amistad tienen valores de heptano próximos al 2%, lo que podría indicar procesos de biodegradación en este campo. La cromatografía de crudo total de cualquier condensado del campo Amistad exhibe una proporción relativamente alta de

hidrocarburos en el rango desde  $n\text{-C}_5$  a  $n\text{-C}_7$  (Fig. 32). Esta observación puede indicar la mezcla de un primer fluido biodegradado con al menos una carga posterior de petróleo, la cual habría sido menos alterada. En contraste, el condensado del pozo Delfín B-17X presenta un nivel normal de madurez (cerca del 21%). En este último caso, el nivel de madurez deducido a partir de los hidrocarburos ligeros es ligeramente menor que aquel deducido a partir de los valores de los isótopos de carbono para el metano (Sun et al., 2016). Teniendo en cuenta que los niveles de madurez inferidos de los datos isotópicos de carbono y los hidrocarburos ligeros reflejan niveles de maduración térmica para las fracciones de hidrocarburos ligeros y pesados, respectivamente, las disparidades entre ambos resultados no permiten descartar una acumulación de hidrocarburos en varias etapas (Chen et al., 2010).

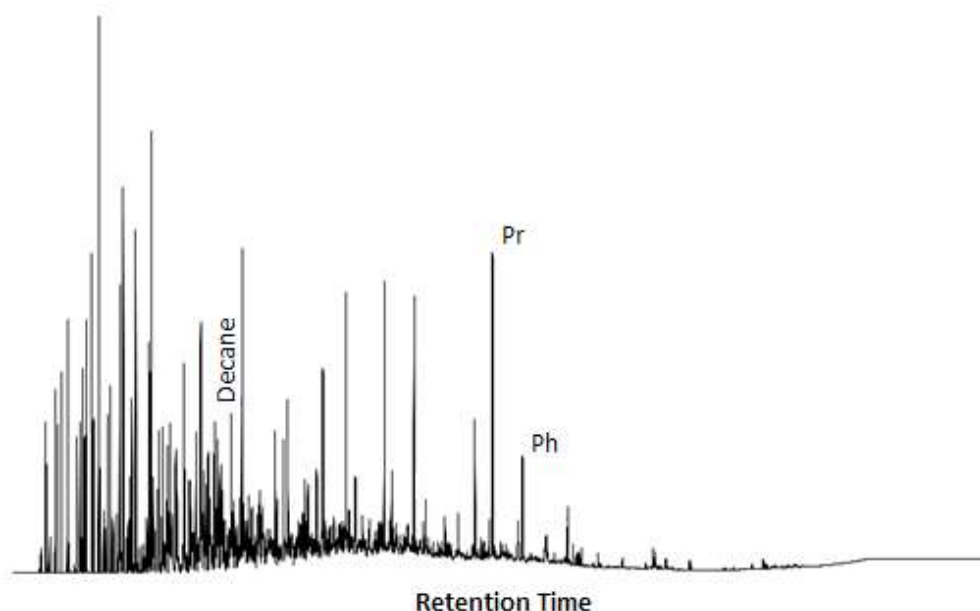


Figura 32: Ejemplo de cromatograma de crudo total para una muestra de condensado representativa.

### 5.2.3. Correlaciones crudo-crudo y condensado-roca madre

Datos previos de algunos pozos perforados en el campo Amistad sugieren que solo la Formación Dos Bocas tiene potencial generador de hidrocarburos gaseosos/líquidos en el área bajo estudio (Evangelista, 2019). Por lo tanto, se realiza aquí una evaluación geoquímica para correlacionar los condensados analizados con las probables rocas madres de la unidad Dos Bocas. Como se exhibe en la Tabla 17, las muestras de condensado del campo Amistad presentan valores de la ratio pristano/fitano muy similares (aprox. 2) a aquel correspondiente al condensado del pozo Delfín B-17X; mientras que los extractos de roca relativos a la Formación Dos Bocas también exhiben datos de Pr/Ph cercanos a 2 (Tabla 10), lo que sugiere una sedimentación en un ambiente relativamente óxico. Además, las relaciones de pristano y

fitano a sus alcanos normales adyacentes,  $n\text{-C}_{17}$  y  $n\text{-C}_{18}$  (Tablas 10 y 17), indicarían que el condensado inalterado del pozo B-17X fue generado a partir de un querógeno tipo II/III (Peters et al., 2005), lo que sugiere una correlación entre esta muestra líquida y el extracto de roca de la unidad Dos Bocas con valores similares de  $\text{Pr}/n\text{-C}_{17}$  y  $\text{Ph}/n\text{-C}_{18}$  (1.15 y 0.79).

Asimismo, y ya que los diamondoides ligeros son muy estables térmicamente y relativamente recalcitrantes, se pueden aplicar con éxito en la correlación crudo-crudo y crudo-roca madre en casos (por ejemplo, condensados) donde los biomarcadores clásicos están en escasez o ausentes (Schultz et al., 2001; Wei et al., 2007). A pesar de que los indicadores de origen y madurez basados en diamondoides deben usarse con precaución cuando existen procesos de fraccionamiento evaporativo (Chakhmakhchev et al., 2017), los condensados analizados y los extractos de roca de la unidad Dos Bocas exhiben valores similares (alrededor del 75% y 22%) para el índice de dimetildiamantanos 1 (relación de 3,4-DMD a 4,9-DMD más 3,4-DMD) y el parámetro de metildiamantanos (relación entre 4-MD y la suma de 1, 3 y 4-MD), lo que sugiere una materia orgánica precursora tipo II-III (Schultz et al., 2001) y niveles de madurez cerca del pico de la ventana de petróleo (Chen et al., 1996).

Además, estas muestras líquidas no craqueadas exhiben similares concentraciones absolutas de 3- y 4-metildiamantano (con valor línea base de aproximadamente 4.7 ppm), lo que podría indicar un origen común. Como era de esperar, los condensados del campo Amistad con fraccionamiento evaporativo presentan valores reducidos en un 20% (en torno a 25) de la relación entre 1- más 2-metiladamantano y 3- más 4-metildiamantano, en comparación con la muestra B-17X y los extractos de roca de la unidad Dos Bocas (Moldowan et al., 2015). Más aún, las firmas isotópicas específicas de compuestos diamondoides ligeros (CSIA-D) proporcionan una herramienta útil para la correlación crudo-crudo y crudo-roca madre en este caso. Así, los condensados bajo estudio correlacionaron casi perfectamente entre sí y con los extractos de roca de la unidad Dos Bocas (Fig. 33), lo que indica que todos ellos derivaron de rocas madres de edad Mioceno temprano. Finalmente, el modelado geoquímico 1D realizado con anterioridad en base al pozo exploratorio Amistad Sur, que penetró en la secuencia proporcionando datos de la reflectancia de la vitrinita, sugirió que las potenciales rocas generadoras de la Formación Dos Bocas alcanzaron la etapa de generación de petróleo durante el Neógeno y pueden estar todavía dentro de la ventana de petróleo en la parte sur de la Cuenca Progreso (Evangelista, 2019).

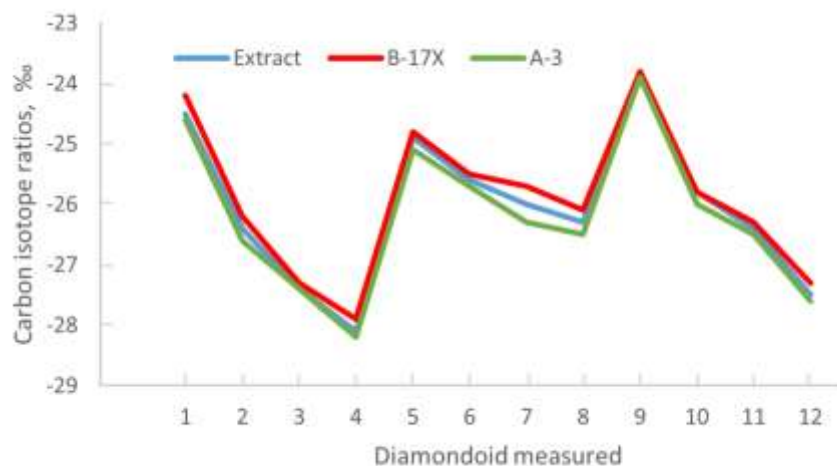


Figura 33: CSIA-D para las correlaciones crudo-crudo y crudo-roca madre entre muestras representativas de condensados y con un extracto obtenido de la Formación Dos Bocas. Notar la identificación de los diamantoides inferiores 1 a 12 en el siguiente orden: adamantano; 1-metiladamantano; 1,3-dimetiladamantano; 1,3,5-trimetiladamantano; 2-metiladamantano; *cis*-1,4-dimetiladamantano; *trans*-1,4-dimetiladamantano; 1,3,6-trimetiladamantano; 1,2-dimetiladamantano; *cis*-1,3,4-trimetiladamantano; *trans*-1,3,4-trimetiladamantano y, finalmente, 1,2,5,7-tetrametiladamantano.

#### 5.2.4. Origen y acumulación de hidrocarburos en el área estudiada

Los hidrocarburos producidos desde los reservorios del campo Amistad son metano de carácter biogénico con cantidades menores de gas y condensado generados térmicamente. La presencia de gas biogénico a elevadas profundidades suele ser el resultado del rápido sellado de las trampas en cuencas con subsidencia activa (Pieri, 2001). Además, cuando se combinan los datos de  $\delta^{13}\text{C}_1$  y  $\delta\text{D}_1$  (diagrama de Whiticar; ver Fig. 29a), las composiciones isotópicas para el metano en algunos gases del campo Amistad sugieren que el mecanismo de generación por actividad bacteriana sigue la vía de reducción de  $\text{CO}_2$  (Whiticar, 1999). El gas biogénico se origina a partir de la actividad microbiana en sedimentos desde profundidades cercanas a la superficie hasta 2 km. A bajas profundidades y temperaturas de soterramiento, los metanógenos generan  $\text{CH}_4$  mediante la reducción de  $\text{CO}_2$  a partir de la descomposición de la materia orgánica; mientras que la fermentación parece ser otro mecanismo generador de metano en sedimentos poco profundos. Sin embargo, la reducción de  $\text{CO}_2$  tiende a ser el mecanismo principal cuando aumenta la profundidad de soterramiento. Algunas muestras de gas exhiben valores de  $\delta^{13}\text{C}$  para el  $\text{CO}_2$  que varían entre -16.45‰ y -19.22‰ (Tabla 16), lo cual es consistente con un gas formado por génesis orgánica (Dai et al., 1996). Más aún, se estudiaron los parámetros  $\text{C}_2/\text{C}_1$  y  $\delta^{13}\text{C}_1$  para estimar el valor isotópico del componente dominante del gas biogénico. Dado que los gases biogénicos tienen cantidades extremadamente pequeñas o nulas de etano, se representan los valores de los gases de los



pozos A-7, A-8D y A-8A para extrapolar la signatura isotópica de componente dominante del gas biogénico, siendo su valor de  $\delta^{13}\text{C}_1$  próximo a  $-64\text{‰}$  (Fig. 34).

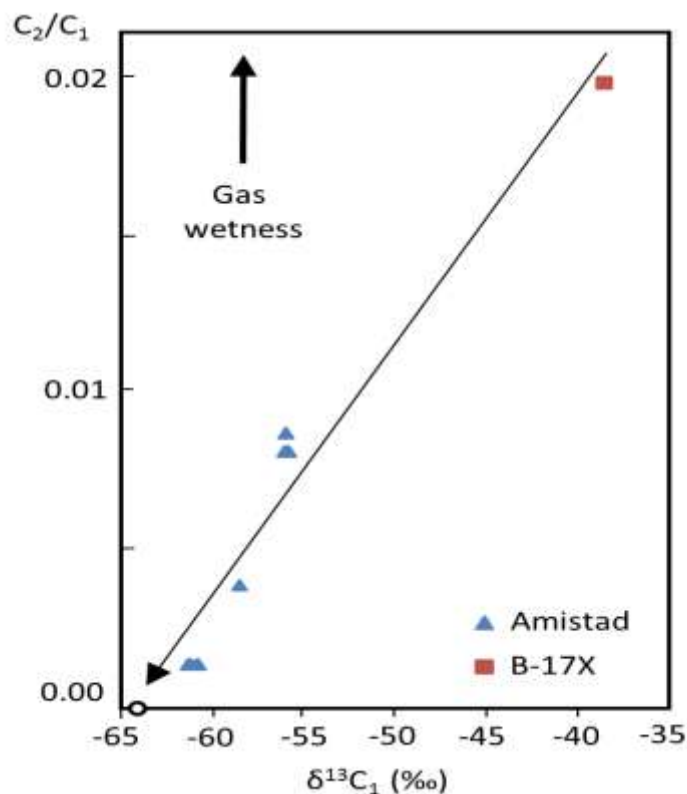


Figura 34: Gráfico de la signatura isotópica de carbono en metano versus la ratio molecular  $C_2/C_1$  para los gases muestreados. Este gráfico se usa para estimar el valor isotópico característico que se puede asignar al miembro final del gas de origen bacteriano presente en la región del Campo Amistad. Los datos de este gráfico también se pueden usar para determinar con precisión los componentes bacteriano y termogénico en las muestras de gas.

Respecto al gas B-17X, asumiendo que el valor de  $\delta^{13}\text{C}$  para el querógeno de la unidad Dos Bocas es cercano a  $-23\text{‰}$  (Montenegro y Benitez, 1991) y usando el modelo reportado por Chung et al. (1988), la gráfica del recíproco del número de átomos de carbono ( $1/n$ ) versus  $\delta^{13}\text{C}_n$  ( $r^2 > 0.999$ ) confirma la falta o escasez de  $C_1$  biogénico mezclado con  $C_1$  termogénico en dicha muestra (Rangel et al., 2003). También cabe observar que los gases A-7, A-8D, A-8A y B-17X se ajustan aproximadamente a una línea recta cuando se representa  $C_2/C_1$  frente a  $\delta^{13}\text{C}_1$  (Fig. 34), lo que sugiere que este último gas constituiría la componente termogénica de las muestras del campo Amistad. En base a los datos isotópicos de  $C_1$  y según Schoell (1984), los gases A-7, A-8D y A-8A contienen mayoritariamente metano de origen bacteriogénico mezclado con unos aportes respectivos de metano termogénico de  $<10\%$ ,  $\sim 17\%$  y  $\sim 30\%$ .

Las muestras líquidas del campo Amistad contienen una serie de hidrocarburos ligeros entre  $n\text{-C}_5$  y  $n\text{-C}_7$  que exhiben unas cantidades desproporcionadas de tolueno (valores de la ratio

Tol/ $n$ -C<sub>7</sub> o aromaticidad superiores a 3; Tabla 17), lo que sería indicativo de vaporización parcial. Esta característica es coherente con variaciones en los resultados de la ratio  $n$ -C<sub>6</sub>/ $n$ -C<sub>7</sub> (siendo su valor para el gas B-17X aproximadamente la unidad, en contraste con aquellos para los condensados del campo Amistad que están claramente por debajo de 1), lo que también sugeriría vaporización parcial (Mango, 1997). Considerando los datos geoquímicos y las correlaciones condensado-roca madre, el gas termogénico del pozo Delfín B-17X y los condensados muestreados podrían asociarse con petróleo crudo normal generado partir de facies generadoras de la Formación Dos Bocas depositadas en una ambiente deltaico distal y profundamente soterradas, el cual posiblemente migró verticalmente a lo largo de fallas.

Un escenario probable que explicaría el llenado de hidrocarburos por parte de la estructura Amistad implica el aporte de gas termogénico e hidrocarburos líquidos que podrían estar asociados a un crudo ligero, que hoy en día podría estar presente en reservorios situados por debajo de los actuales horizontes productivos a profundidades de hasta aproximadamente 6 km (Evangelista, 2019). Posteriormente, la mayoría de los hidrocarburos termogénicos originales se habrían perdido y/o separado en distintas fases antes de los procesos de biodegradación en reservorio y el consiguiente aporte de gas biogénico. El gas seco de origen biogénico puede dividirse en fases de petróleo líquidas y gaseosas. Por tanto, solo quedaron cantidades residuales de condensado alterado y gas termogénico en los reservorios del campo Amistad tras procesos de escape del mismo y de desplazamiento por parte del gas biogénico. El efecto de esta mezcla es que el componente termogénico de la fase gas resultante resulta diluido hasta tal punto que los gases del campo Amistad aparentan tener un origen totalmente bacteriogénico. La estructura Amistad tiene una compleja historia de fallas, soterramientos, levantamientos y erosión, por lo que pueden haber ocurrido múltiples cargas de hidrocarburos termogénicos, probablemente en diferentes intervalos de tiempo durante el pasado geológico debido a sus distintos niveles de madurez térmica. Además, un segundo soterramiento de sedimentos puede haber causado que la mayor parte del gas biogénico pasase a disolución acuosa y que un posterior alivio de la sobrecarga resultase en gas efervescente.

### **5.2.5. Compartimentación en la estructura Amistad**

Se realizó una comparación de datos químicos e isotópicos para las muestras gaseosas del campo Amistad, lo que permitió observar la compartimentación existente en dicho campo gasífero. Así, los datos de varios parámetros relativos a tales muestras se estudian mediante el

uso de diagramas Gstar al objeto de delinear compartimentos en la estructura Amistad (Márquez et al., 2013). Se examinaron una serie de 11 parámetros normalizados ( $C_1/C_2$ ,  $C_2/C_3$ ,  $iC_4/nC_4$ ,  $\delta^{13}C_1$ ,  $\delta^{13}C_2$ ,  $\delta^{13}C_3$ ,  $\delta^{13}iC_4$ ,  $\delta^{13}nC_4$ ,  $\delta^{13}C_3-\delta^{13}C_2$ ,  $\delta^{13}nC_4-\delta^{13}iC_4$  y  $\delta^{13}C_2-\delta^{13}C_1$ ) siguiendo la metodología propuesta por Prinzhofer et al. (2000). Estos parámetros están relacionados con los principales procesos que afectan la composición química e isotópica de los gases naturales: madurez térmica (todos ellos), eficiencia de acumulación (las tres diferencias entre datos isotópicas), migración segregativa (aquellos que incluyen datos del metano) o incluso biodegradación ( $C_2/C_3$  y  $iC_4/nC_4$ ). La Figura 35 presenta los resultados mencionados anteriormente representándolos en cuatro diagramas estrella.

Es de destacar, como era de esperar, que el gas A-8D del reservorio Cerro Mala exhibió una composición única (ver Fig. 35a). Las variaciones significativas en los datos químicos e isotópicos para los  $C_1$ - $C_4$  hidrocarburos entre esta muestra y los restantes gases del campo Amistad indican una falta de conectividad vertical entre los reservorios Progreso y Cerro Mala. Con respecto a los otros gases del campo Amistad, los diagramas Gstar observados en las Figuras 35b y 35c indican claros cambios composicionales en un grupo de muestras de gas procedentes de la parte sur del campo (A-4, A-6, A-7, A-11 y A-12) al compararlo con otro grupo de gases muestreados en la parte central del reservorio Progreso (A-1, A-5 y A-8A). Como consecuencia, la falla normal F1 de orientación este-oeste actúa como un sello efectivo entre, al menos, dos compartimentos separados sin ninguna comunicación entre sí (Fig. 27b), lo que concuerda con los datos previos reportados por Barzallo y Bermúdez (2016). Además, la presencia de barreras a la difusión dentro de la parte central y sur del reservorio Progreso en el campo Amistad no puede descartarse por completo; aunque las diferencias entre los gases del mismo grupo están próximas al margen de precisión analítica, lo que sugiere unas variaciones muy leves en maduración térmica, migración segregativa y eficiencia de acumulación.

Por último, las diferencias muy poco apreciables entre las muestras A-1, A-5 y A-8A al compararlas con los gases A-2 y A-3 (ver Figs. 35c y 35d) no confirman la noción de compartimentación en el área centro-norte del campo Amistad, donde la falla normal F2 de orientación este-oeste también parece constituir una barrera para la difusión solo desde tiempos recientes (ver Fig. 27b). De hecho, las pequeñas diferencias entre las dos últimas muestras estuvieron dentro del rango propio del error experimental, lo que indica que ambas se pueden agrupar, representando un compartimento o subcompartimento separado en la parte

## Resultados

norte del reservorio Progreso en el campo Amistad. Los valores relativamente bajos de la ratio  $C_1/C_2$  para ambos gases sugieren que se habrían visto afectados por la pérdida preferencial de  $CH_4$  por escape de gas a través de la roca sello. Esta característica es consistente con los datos del estudio de Barzallo y Bermúdez (2016).

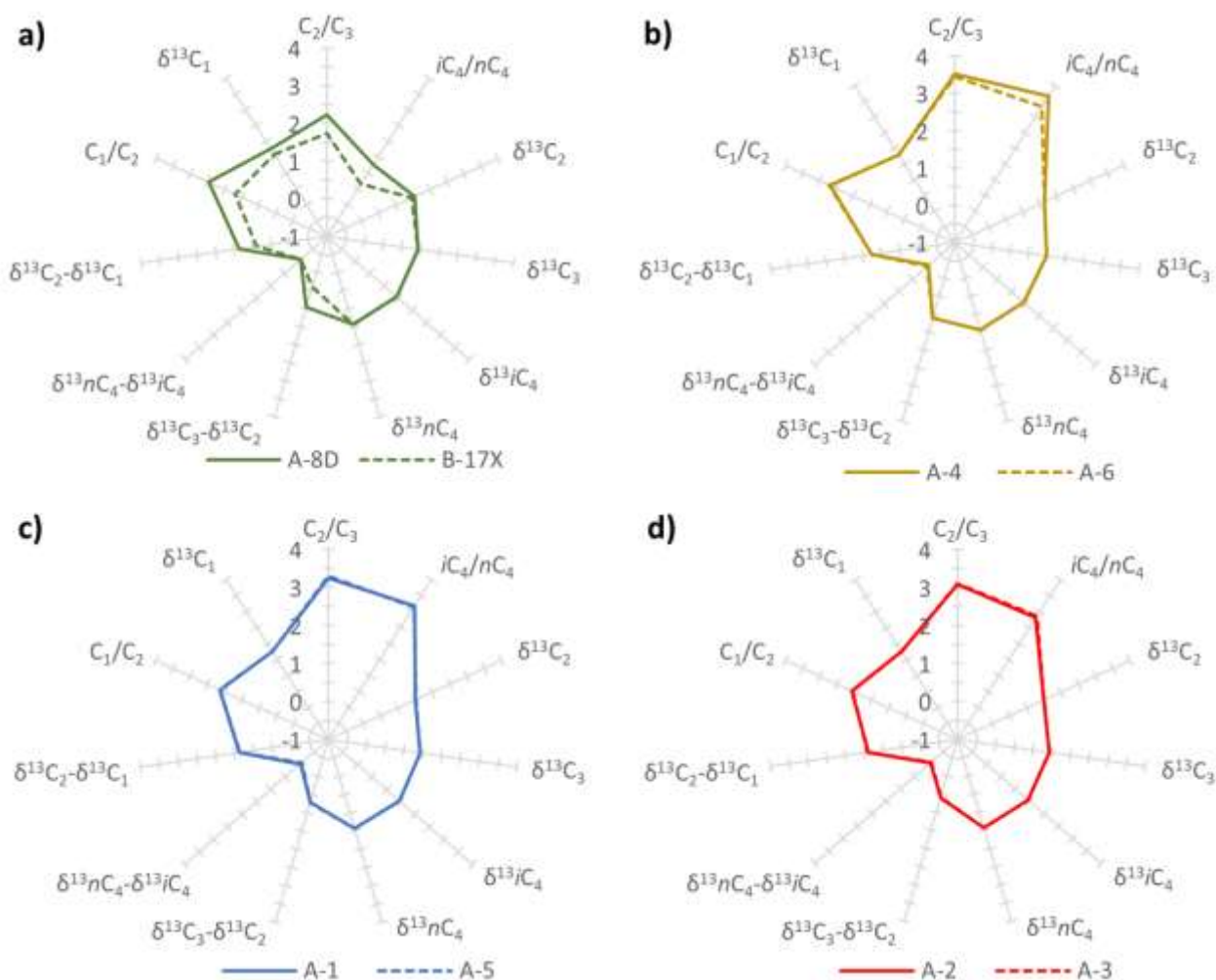


Figura 35: a), b), c) y d), cuatro diagramas Gaster normalizados para los grupos de muestras gaseosas del Campo Amistad procedentes de los reservorios en estudio. Las escalas son las mismas para los 11 ejes de cada diagrama.

# **CONCLUSIONES**

Primeramente, se ha conseguido identificar los tipos de crudos muestreados en la Península de Santa Elena y el Golfo de Guayaquil, pudiéndose agrupar los mismos en tres familias diferentes:

- La primera familia engloba a la mayoría de los crudos del Bloque Santa Elena
- La segunda familia incluye a los crudos del sur del Golfo de Guayaquil
- La tercera familia comprende a los crudos del Campo Aragón.

Una gran cantidad de las muestras de petróleo analizadas (excepto las del Campo Aragón) se han visto afectadas tanto por biodegradación como por mezcla de crudos, aunque un insumo significativo corresponde a cargas de petróleo inalteradas. En estos crudos, la alta abundancia relativa de oleanano indica una fuente de edad terciaria. Entre el conjunto de rocas de origen anterior al terciario, las formaciones Calentura y Cayo no se correlacionan con la signatura de biomarcadores de los crudos que han sido analizados, aunque los estratos del Cretácico Superior podrían proporcionar reservas de petróleo adicionales en la costa suroeste de Ecuador que aún no han sido exploradas.

En virtud de los análisis de biomarcadores y diamondoides superiores, los crudos de los prospectos Albacora y Golfo de Guayaquil-1, así como del campo Zorritos, parecen estar correlacionados con la Formación Dos Bocas y/o su equivalente lateral, la Formación Heath de la Subcuenca Tumbes. Asimismo, la Formación Socorro sería la principal roca madre de la mayoría de los crudos de la Península de Santa Elena.

Más concretamente, en relación con este grupo de crudos de la Península de Santa Elena, se excluyen aquellos del campo Aragón, pues este campo se correlacionaría con las formaciones de San Eduardo y/o Clay Pebble Beds.

Respecto a los crudos de la Península de Santa Elena, es difícil establecer las correlaciones definitivas entre los crudos y la roca madre de la que proceden, aunque mayoritariamente parece que provienen de la mezcla de dos cargas de petróleo principales. La primera de ellas se asocia a rocas de tipo siliciclástico propias de un ambiente transicional, que serían las correspondientes a la Formación Socorro; mientras

la segunda carga estaría asociada a rocas de origen carbonático y marino, como la Formación San Eduardo o la unidad estratigráfica Clay Pebble Beds.

Los crudos del sur del Golfo de Guayaquil probablemente contengan una carga de petróleo fresco inalterado procedente de las lutitas de la Formación Dos Bocas, de origen deltaico distal, que se superpuso a una carga de petróleo anterior que muy posiblemente había procedido de la Formación Socorro. La migración del crudo probablemente se dio a través de fallas que fueron reactivadas por actividad tectónica reciente. Se asume, por tanto, que las cocinas potenciales estarían atravesadas por sistemas de fallas que habrían facilitado la migración a media distancia.

La determinación del nivel de madurez térmica de los crudos muestreados en el Bloque Santa Elena y el Golfo de Guayaquil muestran que la riqueza en materia orgánica y la madurez térmica son bajas en la mayoría de las muestras de roca a lo largo de la secuencia de edad neógena en el área del Campo Amistad. Solo unas pocas muestras de roca de la formación Dos Bocas contienen la suficiente materia orgánica como para ser consideradas rocas madre potenciales, pero incluso en estas muestras la maduración térmica es baja.

La relación vitrinita/huminita en la mayoría de estas últimas muestras de roca representa una reflectancia ligeramente suprimida.

En cuanto a la determinación del origen de los gases naturales del campo Amistad en el sur del Golfo de Guayaquil, así como de todos los condensados que han sido analizados mediante sus huellas cromatográficas. Los datos moleculares y los análisis isotópicos específicos de diamandoides inferiores (CSIA-D) indican una correlación geoquímica tipo crudo-roca madre entre dichos hidrocarburos y las muestras de roca de la Formación Dos Bocas. Los gases que se han producido a partir de los reservorios de Amistad y el pozo Delfín B-17X están compuestos principalmente por hidrocarburos en los que predomina el metano biogénico y el metano termogénico, respectivamente. Este último gas podría representar el componente o miembro final termogénico que explicaría el carácter mixto de los gases del campo Amistad. Los resultados, combinados con los datos

geológicos disponibles para el área bajo estudio, llevan a la conclusión de que el área del campo Amistad ha experimentado una historia geológica

compleja en la que se generaron hidrocarburos térmicos líquidos y gaseosos a partir de rocas madres depositadas en un ambiente de tipo deltaico-distal (Formación Dos Bocas) y que estaban profundamente soterradas; de modo que estos hidrocarburos migraron a lo largo de fallas profundas hasta los reservorios del Mioceno tardío. Más tarde, el petróleo térmico se filtró y fue parcialmente desplazado por el metano biogénico generado a posteriori durante los eventos de elevación.

Consecuentemente, no se puede descartar que cantidades adicionales de petróleo puedan estar presentes en reservorios más profundos, por lo que se debería considerar la perforación de algunos pozos exploratorios para testar el potencial petrolero por debajo de las niveles actuales en el campo Amistad.

Los resultados de los análisis también muestran que los hidrocarburos condensados del campo Amistad presentan biodegradación y vaporización parcial.

Finalmente, las heterogeneidades identificadas en los diagramas Gastar no son totalmente indicativas de la existencia de tres compartimentos en el reservorio Progreso del campo Amistad conectados lateralmente por las fallas normales F1 y F2. Pero se puede inferir, considerando los análisis de alcanos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, una comunicación razonable dentro de las partes meridional, central y septentrional del reservorio Progreso en el campo Amistad, aunque es imposible concluir la homogeneización completa de fluidos en cada uno de ellos.



# **REFERENCIAS**

Aguilar, R. (2005). Evolución Tectonoestratigráfica y Sistema Petrolífero de la Cuenca Progreso en Ecuador y Perú. 12. Guayaquil, Ecuador.

Alvarado, A., Audin, L., Nocquet, J.M., Jaillard, E., Mothes, P., Jarrín, P., Segovia, Rolandone, F., Cisneros, D., 2016. Partitioning of oblique convergence in the Northern Andes subduction zone: migration history and the present-day boundary of the North Andean Sliver in Ecuador. *Tectonics* 35, 1048-1065.

Andrusevich V.E., Engel M.H., Zumberge J.E., Brothers L.A., 1998. Secular episodic changes in stable carbon isotope composition of crude oils. *Chemical Geology* 152, 59-72.

Araujo, E.S., Mansoori, G.A., Xue, Y. and Lopes, P.L.B. (2011) ‘Diamondoid molecules behavior prediction by ab initio methods’, *Physics Express*, Vol. 1, No. 2, 67–88

ARCH. (2015). Boletín estadístico. Ecuador.

ASTM, 2005. Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, and Iron in Crude Oils and Residual Fuels by Inductively Coupled Plasma (ICP) Atomic Emission Spectrometry: Annual Book of the American Society For Testing Materials Standards, v. 05.03. West Conshohocken, Pennsylvania, ASTM International.

ASTM, 2006. Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer Method). West Conshohocken: ASTM International.

ASTM, 2010. Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. West Conshohocken: ASTM International.

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*, Vol. 87, Nos. 10–11, 2122–2130.

Balaban, A.T. and von Schleyer, P.R. (1978) 'Systematic classification and nomenclature of diamond hydrocarbons I – graph-theoretical enumeration of polymantanes', *Tetrahedron*, Vol. 34, 3599–3609.

Benítez, S. (1983). Contribución al Estudio de las Cuencas Sedimentarias.

Benítez, S., 1995, Évolution géodynamique de la Province côtière sud-équatorienne au Crétacé-supérieur-Tertiaire, These de Doctoaat d' Universite Institute Dolomieu, Grenoble, 160 p.

Bennett, B., Fustic, M., Farrimond, P., Huang, H., Larter, S.R., 2006. 25-Norhopanes: Formation during biodegradation of petroleum in the subsurface. *Organic Geochemistry* 37, 787-797.

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

Bhattacharya J.P., Walker, R.G., 1992. Deltas, in Walker, R.G., and James, N.P., eds., *Facies Models: Response to Sea-Level Change*: Geological Association of Canada, p. 157–177.

Böcker, J., Littke, R., Hartkopf-Fröder, C., Jasper, K., Schwarzbauer, J., 2013. Organic geochemistry of Duckmantian (Pennsylvanian) coals from the Ruhr Basin, western Germany. *International Journal of Coal Geology* 107, 112-126.

Boreham, C.J., Crick, I.H., Powell, T.G., 1988. Alternative calibration of the methylphenanthrene index against vitrinite reflectance: application to maturity measurements on oils and sediments. *Organic Geochemistry* 12, 289–294.

Bristow, C.R., 1975, On the age of Zapotal sands of southwest Ecuador: *Newsl. Stratigr.*, v. 4, p. 119-134.

Bristow , C.R. 1976, The age of the Cayo Fonnation, Ecuador: Newsl. Stratigr., v. 4, p.169-173.

Bristow, C.R. and Hoffstetter, R., 1977, Lexique Stratigraphique International, vol. V, Fasc. 5a2, Ecuador; Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, 410 p.

Cadena E.A., Abella J., Gregori MD. 2017. New findings of Pleistocene fossil turtles (Geoemydidae, Kinosternidae and Chelydridae) from Santa Elena Province, Ecuador. PeerJ

Calahorrano, A., Sallares, V., Collot, J.-Y., Sage, F. and Ranero C. R. “Non-Linear Variations of the Physical Properties along the Southern Ecuador Subduction Channel: Results from Depth-Migrated Seismic Data,” *Earth Pla- net Science Letters*, Vol. 267, No. 3-4, 2008, pp. 453-467.

Cassani, F., Gallango, O., Talukdar, S., Vallejos, C., Ehrmann, U., 1988. Methylphenanthrene maturity index of marine source rock extracts and crude oils from the Maracaibo Basin. *Organic Geochemistry* 13, 73–80.

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.*, Vol. 25, 170–190.

Chung, H.M., Rooney, M.A., Toon, M.B., Claypool, G.E., 1992. Carbon isotope composition of marine crude oils. *AAPG Bulletin* 76, 1000-1007.

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

Cobos, L. (2010). Estudio Integrado del Golfo de Guayaquil del Mioceno al Reciente. *Tesis de Grado*. Guayaquil, Ecuador.

Cornford, C., Gardner, P., Burgess, C., 1998. Geochemical truths in large data sets. I: Geochemical screening data. *Organic Geochemistry* 29, 519-525.

Cornford, T., Gardner, P., Killops, S., Killops, V. (2004). The P:IGI Geochemical Manual. 180.

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

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

Daly, M. C., Correlation between Nazca/Farallon Plate kinematics and forearc basin evolution in Ecuador, *Tectonics* 8, pp. 769-790.

J. A. Deckelman, J.A., Connors, F.X., Shultz, A.W., Glagola, P.A., Menard, W. M., Schwegal, S.R. and Shearer, J. N., 2008. Neogene oil and gas reservoirs in the Progreso Basin, offshore Ecuador and Peru: implications for petroleum exploration and development. *Journal of Petroleum Geology*, 31, pp 43-60.

De la Cruz, C., Márquez, N., Escobar, M., Segovia, S. 1997. An improved chromatographic method for the separation of saturated hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, resins and asphaltenes from heavy crude oils. 213th American Chemical Society National Meeting, San Francisco, April 13-17, pp. 416-418.

Dickinson, W. and Súcsek, C. A., 1979, Plate tectonics and sandstone compositions, *Amer. Ass. Petr. Geol. Bull.* 63, pp. 2164-2182.

Dumont, J.F., Santana, E., Vilema, W., Pedoja, K., Ordoñez, M., Cruz, M., Jiménez, N., Zambrano, I., 2005. Morphological and microtectonic analysis of Quaternary deformation from Puná and Santa Clara islands, Gulf of Guayaquil, Ecuador (South America). *Tectonophysics* 399, 331-350.

Dzou, L.I., Noble, R.A., Sentfle, J.T., 1995. Maturation effects on absolute biomarker concentration in a suite of coals and associated vitrinite concentrates. *Organic Geochemistry*, 23, 681-697.

Egbue, O. and Kellogg, J. "Pleistocene to Present North Andean 'Escape'," *Tectonophysics*, Vol. 489, No. 1-4, 2010, pp. 248-257.

Encalada, B.A., 2017. Análisis de alternativas para evitar el ahogamiento de los pozos de gas perforados en el Amistad field. BSc thesis, Facultad de Ingeniería, Universidad Tecnológica Equinoccial, Quito, pp. 63.

Escobar, M. (2008). Fundamentos de la Geoquímica del Petróleo. Margarita, Venezuela: ALAGO.

Escobar, M., Márquez, G., Inciarte, S., Rojas, J., Esteves, I., Malandrino, G., 2011. The organic geochemistry of oil seeps from the Sierra de Perijá eastern foothills, Lake Maracaibo Basin, Venezuela. *Organic Geochemistry* 42, 727-738.

Espitalié, J., Laporte, J., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J., Boutefeu, A., 1977. Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Revue Institut Français du Pétrole* 32, 23-42.

Esquinas, N., Márquez G., Permanyer A., Gallego, J.R. 2018. Geochemical evaluation of crude oils from the Caracara and Tiple areas, eastern Llanos Basin, Colombia: Palaeo biodegradation and oil mixing. *Journal of Petroleum Geology* 41, 113-134.

Evangelista, Z., 2019. Modelo 1D de historia de soterramiento de la Cuenca petrolera Progreso. BSc thesis, Universidad de Huelva. Huelva (Spain), pp. 63.

Evans, C.D.R. and Whittaker, I. E., 1982, The geology of the Western part of the Borbon Basin, North-west Ecuador; in Leggett, J. K. (ed) " Trench- Forearc Geology: Sedimentation and Tectonics on Modern and Ancient Active Plate Margins. Geol. Soc. Lon. Sp. Pub. 10, pp. 191-198

- Everitt, B.S., 1993. Cluster Analysis. In: Edward Arnold ed. Multivariate statistics. Oxford University Press, London, pp. 42-50.
- Feininger, T. and C. R. Bristow, 1980, Cretaceous and Paleogene geologic history of Coastal Ecuador, Geol. Roundshau, v. 69, p. 849-874.
- Fildani, A., Hanson, A.D., Chen, Z., Moldowan, J.M., Graham, S.A. and Arriola, P.R., 2005. Geochemical characteristics of oil and source rocks and implications for petroleum systems, Talara basin, northwest Peru. AAPG Bulletin, v. 89, 1519-1545.
- Fleck, S., Michels, R., Izart, A., Elie, M., Landais, P., 2001. Paleoenvironmental assessment of Westphalian fluvio-lacustrine deposits of Lorraine (France) using a combination of organic geochemistry and sedimentology. International Journal of Coal Geology 48, 65–88.
- Fort, R.C. and von Schleyer, P.R. (1964) ‘Adamantane: consequences of the diamondoid structure’, *Chem. Rev.*, Vol. 64, 277–300.
- Galarraga, F., Reategui, K., Martínez, A., Martínez, M., Llamas, J.F., Márquez, G., 2008. V/Ni ratio as a parameter in palaeoenvironmental characterisation of nonmature medium-crude oils from several Latin American basins. Journal of Petroleum Science and Engineering, 61, 9-14.
- Galarraga, F. Urbani, F. Escobar, M., Márquez, G., Martínez, M., Tocco, R., 2010. Main factors controlling the compositional variability of seepage oils from Trujillo State, Western Venezuela. Journal of Petroleum Geology 33, 255-268.
- Gallego, J. R., Ortiz, J. E., Sierra, C., Torres, T., Llamas, J. F., 2013. Multivariate study of trace element distribution in the geological record of Roñanzas peat bog (Asturias, N. Spain). paleoenvironmental evolution and human activities over the last 8000calyr BP. Science of the Total Environment 454-455, 16-29.

Gómez, E.E., Minchala, J.A., 2003. Estudio estratigráfico de la Formación Calentura en el Sector Pedro Carbo: Implicaciones hidrocarburíferas. Tesis de Grado, Escuela Superior Politécnica del Litoral, Guayaquil, 293 p.

Goossens, P.J., and Rose, W.I., 1973, Chemical composition and age determination of tholeiitic rocks in the Basic Cretaceous Complex, Ecuador: Geological Society of America Bulletin, v. 84, p. 1043–1052.

Grantham, P.J., Wakefield, L.L., 1988. Variations in the sterane carbon number distributions of marine source rocks derived crude oils through geological time. Organic Geochemistry 12, 61-73.

Grice K., Alexander R., Kagi R.I., 2000. Diamondoid hydrocarbon ratios as indicators of biodegradation in Australian crude oils. Organic Geochemistry 31, 67-73.

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. Journal of Petroleum Science and Engineering, Volume 213,110410, ISSN 0920-4105.

Hakimi, M.H, Abdullaha, W.H., Shalabya, M.R., 2011. Organic geochemical characteristics of crude oils from the Masila Basin, eastern Yemen. Organic Geochemistry 42, 465-476.

He, M., Moldowan, J.M., Nemchenko-Rovenskaya, A., Peters, K.E., 2012. Oil families and their inferred source rocks in the Barents Sea and northern Timan-Pechora Basin, Russia. AAPG Bulletin 96, 1121-1146.

Head, I.M., Jones, D.M., Larter, S.R., 2003. Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil. Nature 426, 344-352.



Higley, D.K., 2004. The Progreso Basin Province of Northwestern Peru and Southwestern Ecuador: Neogene and Cretaceous-Paleogene Total Petroleum Systems. U.S. Geological Survey Bulletin 2206-B, Denver, 25 pp.

Huang, H.P., Bowler, B.F.J., Oldenburg, T.B.P., Larter, S.R., 2004. The effect of biodegradation on polycyclic aromatic hydrocarbons in reservoir oils from the Liaohai basin, NE China. *Organic Geochemistry* 35, 1619-1634.

Hughes, W.B., Holba, A.G., Dzou, L.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., 1996. *Petroleum Geochemistry and Geology*, 2nd Edition, San Francisco, Freeman and Company, 617 p.

Jaillard, E., Ordonez, M., Benitez S., Berrones, G., Jimenez, N., Montenegro, G., and Zambrano, I., 1995, Basin Development in an Accretionary, Oceanic-Floored Fore-Arc Setting: Southern Coastal Ecuador During Late Cretaceous-Late Eocene Time, in: A. J. Tankard, R. Suarez. S., and H. J. Welsink, *Petroleum Basins of South America*, American Association of Petroleum Geologists Memoir 62, p. 615-631.

Jiang W.M., Li Y., Xiong Y.Q., 2018. The effect of organic matter type on formation and evolution of diamondoids. *Marine and Petroleum Geology* 89, 714-720.

Jiménez, N.M., 1985. Corte estratigráfico de la Cuenca Progreso. Tesis de Grado, Universidad central del Ecuador, Quito, 137 p.

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.*, Vol. 31, No. 4, 267-272.

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*, Vol. 92, No. 5, 549–556.

Keller, G., Adatte, T., Hollis, C., Ordóñez, M., Zambrano, I., Jiménez, N., Stinnesbeck, W., Alemán, A., Hale-Erich, W., 1997. The Cretaceous/Tertiary boundary event in Ecuador: reduced biotic effects due to eastern boundary current setting. *Marine Micropaleontology* 31, 97- 133.

Kraemer, P.E., Weiner, A., and Alvarez, P., 2001, Tectonostratigraphic framework of a transtensional forearc basin—The Tumbes Basin of northwestern Perú: American Association of Annual Convention June 3-6, 2001, Denver, Colorado.

Kronman, G.E., Rushworth, S.W., Jagiello, K., and Aleman, A., 1995, Oil and gas discoveries and basin resource predictions in Latin America, *in* Tankard, A.J., Suarez Soruco, R., and Welsink, H.J., eds., *Petroleum basins of South America: American Association of Petroleum Geologists Memoir* 62, p. 53–61.

Landa, S., Machacek, V., Mzourek, M. and Landa, M. (1933) 'Special publication', *Chim. Ind.* (Publ. No. 506).

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.R., Wilhelms, A., Head, I.M., Koopmans, M.P., Aplin, A. di Primio, R., Zwach, C., Erdmann, M. & Telnaes, N. (2003) The controls of the composition of biodegraded oils in the deep surface- Part 1: biodegradation rates in petroleum reservoirs. *Organic Geochemistry*, 34, 601-613.

Lebrat, M., F. Megard, C. Dupuy, and J. Dostal, 1987, Geochemistry and tectonic setting of pre-collision Cretaceous and Paleogene volcanic rocks of Ecuador, *Geological Society of America Bulletin*, v. 99, p. 569–578.

Lewan M.D., 1984. Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 2231-2238.

Lewan M.D., Maynard J.B., 1982. Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 2547-2560.

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.

Lindsey EL, Lopez EX. 2015. Tanque Loma, a new late-Pleistocene megafaunal tar seep locality from southwest Ecuador. *Journal of South American Earth Sciences* 57:61–82 DOI 10.1016/j.jsames.2014.11.003.

Lorenzo, E. (2014). *Geoquímica orgánica del petróleo en la región sureste de la cuenca del lago de Maracaibo (Venezuela)*.

Lorenzo, E., Roca-Beltrán, W.A., Martínez, M., Morato, A., Escandón-Panchana, P.C., y Álvarez-Domínguez, C.P. (2018). Correlación geoquímica entre crudos y rocas del sistema petrolero de la península de Santa Elena y el golfo de Guayaquil. *Boletín de Geología*, 40(1), 31-42.

Lorenzo E., Morato, A. (2018) *Geología del Petróleo*. ISBN 978-9942-776-05-1

Luyendik, B. P., Kamerling, M. J., Terres, R., and Hornafius, J. S., 1985, Simple shear of Southern California during Neogene time suggested by paleomagnetic declinations, *Jour. Geophys. Resear.* 90, 12,454-12466.

Luzieux, L.D.A., Heller, F., Spikings, R., Vallejo, C.F., Winkler, W., 2006. Origin and Cretaceous tectonic history of the coastal Ecuadorian forearc between 1°N and 3°S:

Paleomagnetic, radiometric and fossil evidence. *Earth and Planetary Science Letters* 249, 400–414.

Mackenzie, A. S., 1984. Applications of biological markers in petroleum geochemistry. In: Brooks, S.J., Welte, D. (Eds.): *Advances in Petrological Geochemistry*. Academic Press, London, pp. 115-214.

Marchant, S., 1965, Gravity slides in Timor and Ecuador, *Geol. Mag.* 102, pp. 464-465.

Marocco, R., Lavenu, A., and Baudino, R., 1995, Intermontane Late Paleogene-Neogene Basins of the Andes of Ecuador and Peru—Sedimentologic and tectonic characteristics, in Tankard, A.J., Suarez Soruco, R., and Welsink, H.J., eds., *Petroleum basins of South America: American Association of Petroleum Geologists Memoir* 62, p. 597–613.

Márquez, G., Escobar, M., Lorenzo, E., Gallego, J.R., Tocco, R., 2013. Using gas geochemistry to delineate structural compartments and assess petroleum reservoir-filling directions: A Venezuelan case study. *Journal of South American Earth Sciences* 43, 1-7.

Márquez, G., Escobar M., Lorenzo, E., Duno, L., Esquinas, N., 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.

G. Márquez, A. Morato, M.A. Guzmán, C. Boente, C. Witt, 2022. Geochemical characterization of crude oils and potential source rocks from southern coastal Ecuador: Hypothetical petroleum systems, *Marine and Petroleum Geology*, Volume 138, 105545, ISSN 0264-8172

Meckenstock, R.U., Morasch, B., Warthmann, R., Schink, B., Annweiler, E., Michaelis, W., Richnow, H.H., 1999.  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  isotope fractionation of aromatic hydrocarbons during microbial degradation. *Environmental Microbiology*, 1, 409-414.

Milner, C.D.W., Rogers, M.A., Evans, C.R., 1977. Petroleum transformations in reservoirs. *Journal of Geochemical Exploration* 7, 101-153.

Moberly, R., Shepherd, G.L. and Coulbourn, W.T., 1982. Forearc and other basins, continental margin of northern and southern Peru and adjacent Ecuador and Chile. In: Leggett, J.K., (Ed.), Trench-Forearc Geology. *Geol. Soc. Lond., Spec. Publ.* 10, 171-189.

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*, Vol. 74, No. 10, 1512-1521.

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.

Moldowan, J.M., Dahl, J., Zinniker, D., 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.

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

Montenegro, G., Benítez, S., 1991. Estado actual del conocimiento geoquímico de la cuencas del suroeste ecuatoriano. *Boletín Geológico Ecuatoriano* 2(1), 27-46.

Montilla, L. A., Martínez, M., Márquez, G., Escobar, M., Sierra, C., Gallego, J. R., Gutiérrez, J. V. 2013. Geochemistry and chemostratigraphy of the Colón -Mito Juan units (Campanian-Maastrichtian), Venezuela: Implications for provenance, depositional conditions, and stratigraphic subdivision. *Geochemical Journal* 47, 537-546.

Moreno, M. A., 1983. Estratigrafía detallada del Grupo Azucar en los Acantilados de Playas, Tesis de Grado, Escuela Superior Politecnica del Litoral, Guayaquil., 182 p.

Moustafa, Y., Morsi, R. (2012). Biomarkers. En Dhanarasu, *Chromatography and its Applications* (pág. 20).

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

Nygren, W. E., 1950, Bolivar Geosyncline of Northwestem South America, Am. Ass. Petr. Geol. Bull. 34, pp. 1998-2006.

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

Olsson, A.A., 1939, Introductioná la Géologiedu Nord-Ouestdu Peru et du Sud-Ouestde l'Equateur; Ano. Off. Nat. Combo Liq., 14, pp. 551-604.

Palacas, J.G., 1983. Carbonate rocks as sources of petroleum: geological and chemical characteristics and oil-source correlations. Proceedings of the 11th World Petroleum Congress, Vol. 12. London: The World Petroleum Council; pp. 31-33.

Pardo-Casas, F., and Molnar, P., Relative motion of the Nazca (Farallon) and South American Plates since Late Cretaceous, *Tectonics*, 6, pp. 233-248.

Peters, K.E., 1986. Guidelines for evaluating petroleum source rocks using programmed pyrolysis. *AAPG Bulletin* 70, 318–329.

Peters, K., Walters, C., and Moldowan, J. 2005. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth history*, 2nd edition. Cambridge: Cambridge University Press, pp. 1132.

Pindell, J.L., and Tabbutt, K.D., 1995, Mesozoic-Cenozoic Andean paleogeography and regional controls on hydrocarbon systems, *in* Tankard, A.J., Soruco, R. Suárez, and Welsink, H.J., eds., *Petroleum basins of South America: American Association of Petroleum Geologists Memoir* 62, p. 101–128.

Pytlak L., Kowalski A., Gross D., 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., 1988. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils. *Marine and Petroleum Geology*, 5, 224-236.

Radke, M., Leythaeuser, D., Teichmüller, M., 1984. Relationship between rank and composition of aromatic hydrocarbons from coals of different origins. *Organic Geochemistry* 6, 423-430.

Radke, M., Welte, D.H., 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., 1983. The methylphenanthrene index (MPI): a maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. In: Bjoroy, M., Albrecht, C., Cornford, C., de Groot, K., Eglinton, G., Galimov, E., Leythaeuser, D., Pelet, R., Rullkötter, J., and Speers, G. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry*. New York: John Wiley and Sons, pp. 504-512.

Roca Beltrán, W.A. 2017. Correlación geoquímica entre crudos y rocas del sistema petrolero de las cuencas Progreso y Jambelí (Golfo de Guayaquil). Tesis de Grado. Universidad Estatal Península de Santa Elena.

Roperch, P., Megard, F., Laj, C., Mourier, T., Clube, T. M., and Noublet, C., 1987, Rotated oceanic blocks in western Ecuador, *Geophy. Research Lett.*, 14, p. 558-561.

Rullkötter, J., Spiro, B., Nissenbaum, A., 1985. Biological marker characteristics of oils and asphalts from carbonate source rocks in a rapidly subsiding graben, Dead Sea, Israel. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 1357-1370.

Schulz, L.K., Wilhelms, A., Rein, E. and Steen, A.S. (2001) 'Applications of diamondoids to distinguish source rock facies', *Org. Geochem.*, Vol. 32, No. 3, pp.365–375.

Seifert W.K., Moldowan, J.M., 1978. Application of steranes, terpanes and monoaromatic to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 77-95.

Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1981. Palaeoreconstruction by biological markers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 783-794.

Seiwerth, R. (1996) 'Prelog's Zagreb school of organic chemistry (1935–1945)', *Croat Chem. Acta*, Vol. 69, No. 2, pp. 379–397.

Sheppard, G., 1937, *The geology of southwestern Ecuador*: London, Billing and Sons, 275 p.

Shepherd, Glenn L., and Moberly, Ralph, 1981, Coastal structure of the continental margin, northwest Peru and southwest Ecuador, *in* Kulm, LaVerne D., Dymond, Jack, Dasch, E. Julius, Hussong, Donald M., and Roderick, Roxanne, eds., *Nazca Plate—Crustal formation and Andean convergence: Geological Society of America Memoir No. 154*, p. 351–391.

Small, J., 1962, *Stratigraphy of southwestern Ecuador and Ancon Oil field studies*, Ph. D. Diss, Univ. of Colorado. Denver, 185 p.

Sofer, Z., 1984. Stable Carbon Isotope composition of crude oils: application to source depositional environments and petroleum alteration. *AAPG Bulletin* 68, 31-49.

Spillmann, F., 1940. Contribución al conocimiento de fósiles nuevos de la avifauna ecuatoriana en el Pleistoceno de Santa Elena. Paper presented at the Eighth American Scientific Congress, Washington.



- 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.*, Vol. 41, No. 9, 1013–1018.
- Stainforth, R. M., 1948, Applied micropaleontology in coasta Ecuador. *Jour. Paleont.* 22, pp. 113-151.
- Stout, S.A. and Douglas, G.S. (2004) 'Diamondoid hydrocarbons – application in the chemical fingerprinting of natural gas condensate and gasoline', *Environ. Forensics*, Vol. 5, No. 4, pp.225–235.
- Summons R.E., Hope, J.M., Swart, R., 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.
- Sun Y., Chen Z., Xu S., Cai P., 2005. Stable carbon and hydrogen isotopic fractionation of individual n-alkanes accompanying biodegradation: evidence from a group of progressively biodegraded oils. *Organic Geochemistry* 36, 225–238.
- Thalman, H.E., 1946, Micropaleontology of Upper Cretaceous and Paleocene in westem Ecuador, *Amer. Ass. Petrol. Geol.*, v. 15, pgs 14-45.
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. Petroleum formation and occurrence, 2<sup>nd</sup> Edition. Springer-Verlag, New York, pp. 699.
- Travis, R.B., Gonzales, G., and Pardo, A., 1976, Hydrocarbon potential of coastal basins of Peru: American Association of Petroleum Geologists Memoir 25, p. 331–338.
- van Graas, G.W., 1990. Biomarker maturity parameters for high maturities: calibration of the working range up to the oil/condensate threshold. *Organic Geochemistry* 16, 1025-1032.

Vazquez, D. and Mansoori, G.A. (2000) 'Identification and measurement of petroleum precipitates', *J. Petroleum Sci. & Eng.*, Vol. 26, 49–55.

Volkman, J.K., Alexander, R., Kagi, R.I., Rowland, S.J., Sheppard, P.N., 1984. Biodegradation of aromatic hydrocarbons in crude oils from the Barrow Sub-basin of Western Australia. *Organic Geochemistry* 6, 619-632.

Volkman, J.K., Robert, A., Robert, I.K, Woodhouse, C.W., 1983. Demethylated hopanes in crude oils and their applications in petroleum geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 785-794.

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.*, Vol. 38, No. 6, 1910–1926.

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.*, Vol. 37, No. 11, pp.1421–1436.

Wenger, L.M., Davis, C.L., Isaksen, G.H., 2002. Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality. *SPE Reservoir Evaluation and Engineering* 5, 375-383.

Wingert, S.W. (1992) 'G.c.-m.s. analysis of diamondoids hydrocarbons in Smackover petroleums', *Fuel*, Vol. 71, No. 1, pp.37–43.

Witt, C and Bourgois, J "Forearc Basin Formation in the Tectonic Wake of a Collision-Driven, Coastwise Migrating Crustal Block: The Example of the North Andean Block and the Extensional Gulf of Guayaquil-Tumbes Basin (Ecuador-Peru Border Area)," *Geological Society of America Bulletin*, Vol. 122, No. 1-2, 2010, pp. 89-108.

Witt, C., Bourgois, J., Michaud, C., Ordonez, M., Jimenez, N., Sosson, M., 2006. Development of the Gulf of Guayaquil (Ecuador) during the Quaternary as an effect of the North Andean Block tectonic escape. *Tectonics* 25, TC3017, 22 p.

C. Witt, J.Y. Reynaud, D. Barba, M. Poujol, C. Aizprua, M. Rivadeneira, C. Amberg, 2019. From accretion to fore arc basin initiation: The case of SW Ecuador, Northern Andes. *Sedimentary Geology* 379, 138-157.

Woolhouse, A. D., Oung, J. N., Philp, R. P. and Weston, R. J. (1992) Triterpanes and ring-A degraded triterpanes as biomarkers characteristic of Tertiary oils derived from predominantly higher plant sources. *Org. Geochem.* 18, 23-31.

Yepes, H., Audin, L., Alvarado, A., Beauval, C., Aguilar, J., Font, Y., Cotton, F., 2016. A new view for the geodynamics of Ecuador: implication in seismogenic source definition and seismic hazard assessment. *Tectonics* 35, 1249–1279.

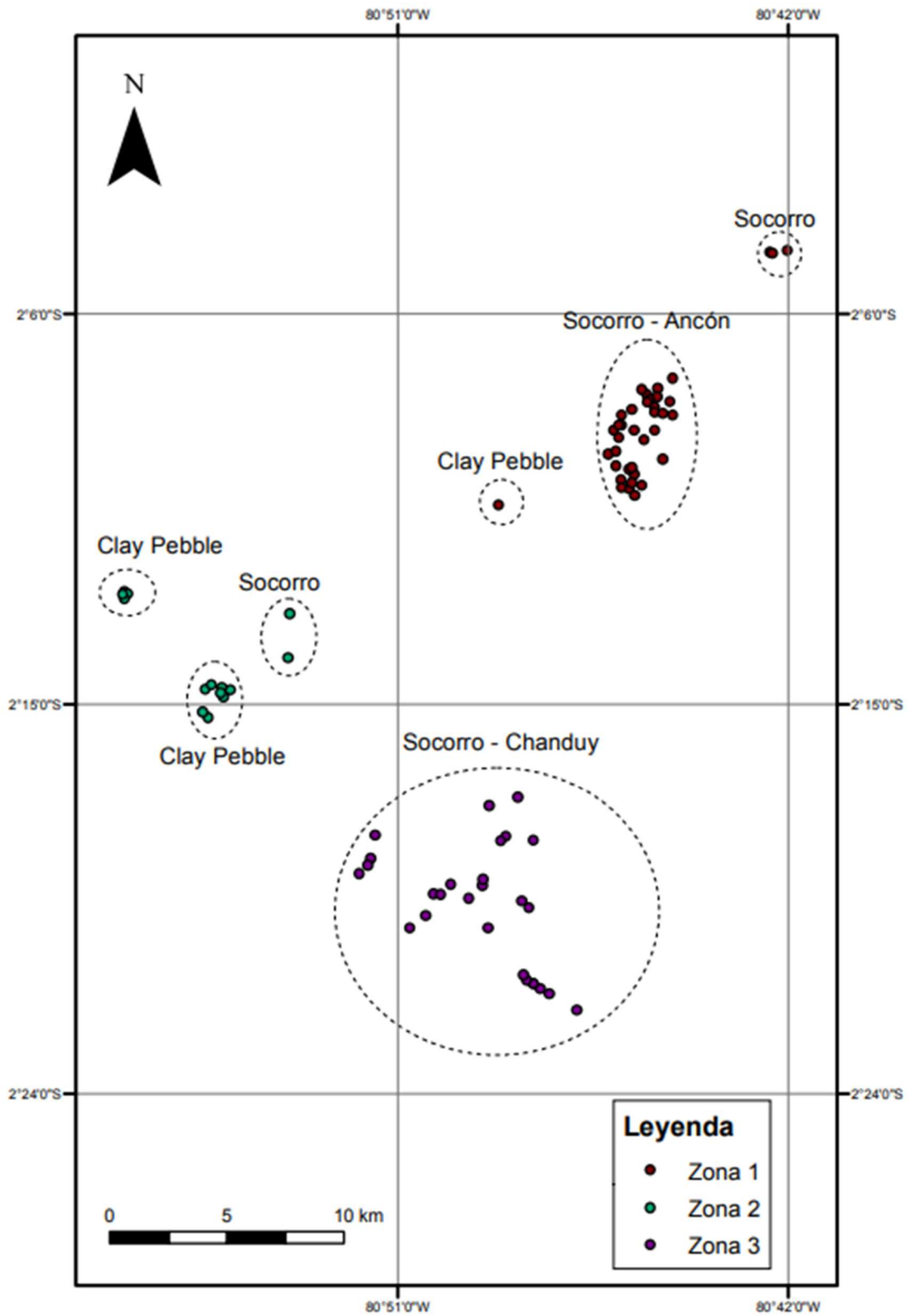
# **ANEXOS**

Anexo 1: Principales compuestos biomarcadores saturados y aromáticos identificados en los fragmentogramas.

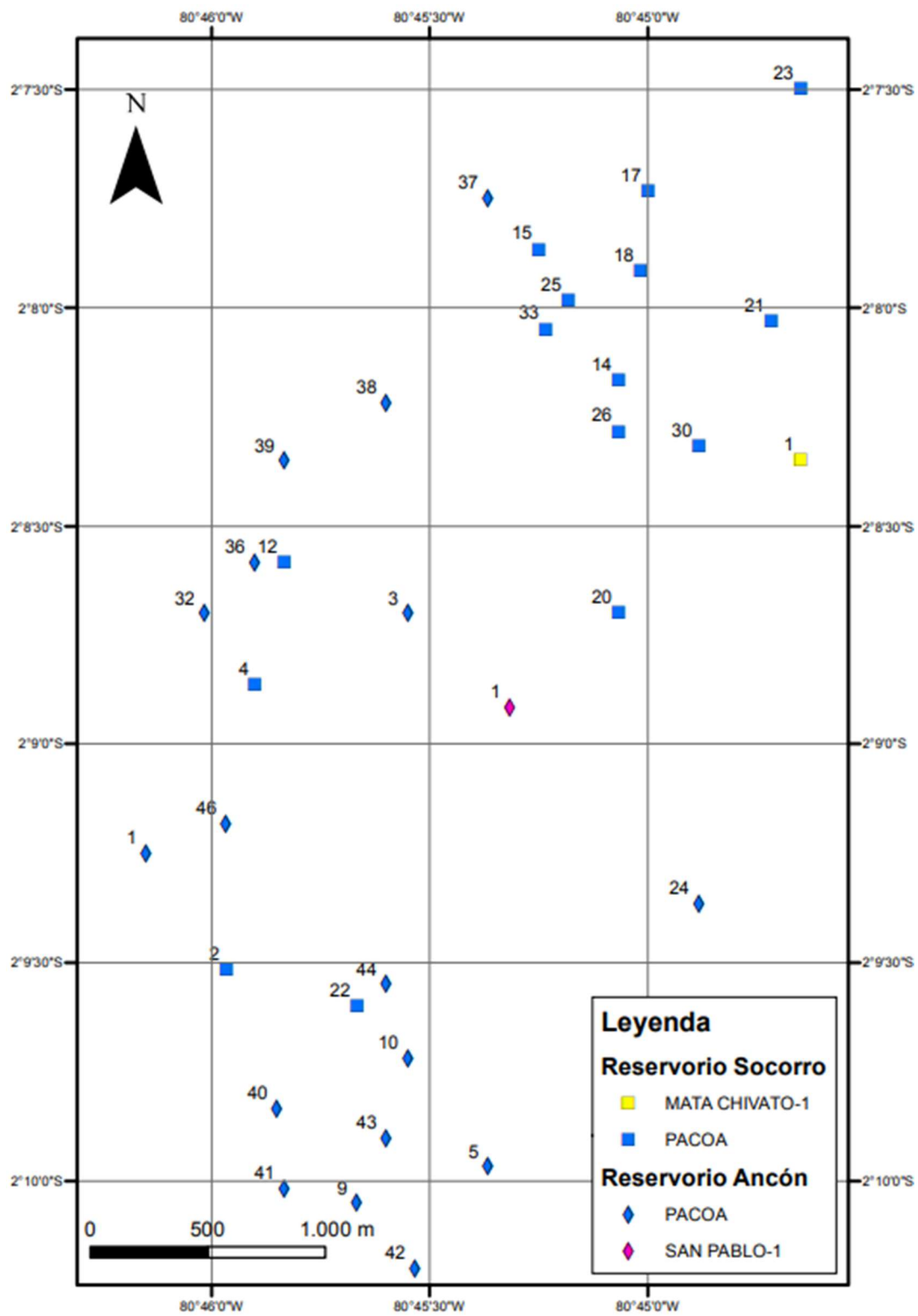
1	C <sub>20</sub> -Triciclopiprenano	38	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-29-Bishomohopano 22R
2	C <sub>21</sub> -Triciclopiprenano	39	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-29-Trishomohopano 22S
3	C <sub>22</sub> -Triciclopiprenano	40	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-29-Trishomohopano 22R
4	C <sub>23</sub> -Triciclopiprenano	41	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-29-Tetrahomohopano 22S
5	C <sub>24</sub> -Triciclopiprenano	42	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-29-Tetrahomohopano 22R
6	18(H)-des-A-oleanano	43	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-29-Pentahomohopano 22S
7	C <sub>25</sub> -Triciclopiprenano 17R+17S	44	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-29-Pentahomohopano 22R
8	C <sub>26</sub> -Triciclopiprenano 17R	45	13 $\beta$ (H),17 $\alpha$ (H)-Diacolestano 20S
9	C <sub>24</sub> -17,21-secohopano	46	13 $\beta$ (H),17 $\alpha$ (H)-Diacolestano 20R
10	C <sub>26</sub> -Triciclopiprenano 17S	47	5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-Colestano 20S*
11	C <sub>28</sub> -Triciclopiprenano 17R	48	5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-Colestano 20R*
12	C <sub>28</sub> -Triciclopiprenano 17S	49	5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-Colestano 20S
13	C <sub>29</sub> -Triciclopiprenano 17R	50	5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-Colestano 20R
14	C <sub>29</sub> -Triciclopiprenano 17S	51	13 $\beta$ (H),17 $\alpha$ (H)-Diasitostano 20R
15	18 $\alpha$ (H)-22,29,30-Trisnorneohopano	52	13 $\alpha$ (H),17 $\beta$ (H)-Diasitostano 20S
16	C <sub>30</sub> -Triciclopiprenano 17R	53	5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-Ergostano 20S
17	17 $\alpha$ (H)-22,29,30-Trisnorhopano	54	5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-Ergostano 20R*
18	C <sub>30</sub> -Triciclopiprenano 17S	55	5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-Ergostano 20S
19	18 $\alpha$ (H)-24,28-Bisnoroleanano	56	5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-Ergostano 20R
20	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-28,30-Bisnorhopano	57	5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-Estigmastano 20S
21	17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-25-Norhopano	58	5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-Estigmastano 20R
22	17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-28,30-Bisnorhopano	59	5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-Estigmastano 20S
23	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30-Norhopano	60	5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-Estigmastano 20R
24	18 $\alpha$ (H)-30-Norneohopano	61	2,6-Dimetilnaftaleno
25	18 $\alpha$ (H)-28-Noroleanano	62	2,7-Dimetilnaftaleno
26	28-Norhopano*	63	1,3+1,7-Dimetilnaftaleno*
27	17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-30-Normoretano	64	1,6-Dimetilnaftaleno
28	18 $\alpha$ (H)-Oleanano	65	1,4+2,3-Dimetilnaftaleno*
29	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-Hopano	66	1,5-Dimetilnaftaleno
30	18 $\alpha$ (H)-Neohopano	67	1,2-Dimetilnaftaleno
31	17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-Moretano	68	20-Esteroide triaromático
32	19 $\alpha$ (H)-Teraxastano	69	21-Esteroide triaromático
33	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-29-Homohopano 22S	70	26-Esteroide triaromático 20S
34	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-29-Homohopano 22R	71	26 (20R) +27 (20S)- Esteroide triaromático*
35	Gammacerano	72	28-Esteroide triaromático 20S
36	17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-29-Homomoretano 22S+22R	73	27-Esteroide triaromático 20R
37	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-29-Bishomohopano 22S	74	28-Esteroide triaromático 20R

\*Co-elusión

Anexo 2: Mapa global occidente.



Anexo 3: Zona 1 occidente.



Anexo 4: Zona 3

