

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



**GEOQUÍMICA DE YACIMIENTO DE LOS CRUDOS PERTENECIENTES A LA  
ARENISCA U6, FORMACIÓN OFICINA, CAMPO MELONES, SUB-CUENCA  
MATURÍN, AL NORTE DEL BLOQUE AYACUCHO**

Trabajo Especial de Grado  
presentado ante la ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
por el **Br. Jefferson A. Escobar  
M.**, como requisito para optar al  
Título de Licenciado en  
Geoquímica

Caracas, octubre 2015

## ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela como integrantes del Jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **GEOQUÍMICA DE YACIMIENTO DE LOS CRUDOS PERTENECIENTES A LA ARENISCA U6, FORMACIÓN OFICINA, CAMPO MELONES, SUB-CUENCA MATURÍN, AL NORTE DEL BLOQUE AYACUCHO**, presentado por el Br. Jefferson A. Escobar M., certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por esta Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciado en Geoquímica.



Prof. Patricia Lugo  
Tutora



Lic. Felipe Quintero  
Tutor



Prof. Karla Quintero  
Jurado



Prof. Katya Reategui  
Jurado

## **AGRADECIMIENTOS**

A mis padres, Ana Mercedes Moncada Colmenares y Alberto Enrique Escobar Romaro, a ellos que siempre han estado allí brindandome amor y apoyo incondicional, que han sido y seguirán siendo mi gran ejemplo a seguir, que me han enseñado las bases y valores para ser una gran persona, que me han inculcado la importancia de la familia, me han ayudado a levantarme de mis caídas y enseñado en nunca rendirme. Mamá y papá, no me alcanzarán las palabras para agradecerles todo lo que han hecho por mi y para decirles cuanto los amo.

A mi hija, Allison Michelle, por ser mi todo, mi vida, mi inspiración, mi alegría, mi fuerza, la lucecita que ilumina todos mis días. Gracias mi hija bella por todo, a pesar de que estas en tu segundo año de vida, me has ayudado mas de lo que te imaginas, solo con una sonrisa, un abrazo, un cariñito, una mirada, un te amo mucho, eres capaz de transformar el peor de los días en algo maravilloso y hermoso. Mi cachetona bella, te amo mucho y lo eres todo para mi.

A mi hermano, Albertson Michael, por ser mi mejor amigo y confidente, por apoyarme en todo momento y aconsejarme cuando lo necesitaba, por estar conmigo en las buenas y en las malas, por todo eso y mas te amo full hermano.

A Daniela Miranda, por todo el apoyo, la compañía y el amor que me has brindado durante estos años, por soportarme, escucharme y darme palabras de aliento cuando mas lo necesitaba, te amo mi negra bella, espero estar más tiempo a tu lado.

A mis familia materna y paterna, que siempre me brindaron su apoyo incondicional y palabras de aliento, que siempre estuvieron pendiente de mis pasos tanto academico como personales, por eso y mas los aprecio mucho.

A la ilustre Universidad Central de Venezuela, mi alma Mater, por haberme dado el privilegio de estudiar en sus aulas y brindarme una carrera sin pedir nada a cambio. Por hacerme vivir los momentos mas memorables de mi vida en todos sus espacios. Por dejarme conocer gente tan diversa y única. Por haberme hecho crecer como persona. Por ser la casa que vence las sombras.

A mis tutores la Dra. Patricia Lugo y el Lic. Felipe Quintero, por ser más que unos tutores. Por todo el apoyo, la comprensión y la orientación que me han brindado durante la realización de este trabajo. Por ser grandes profesionales y grandes personas, GRACIAS.

A PDVSA-INTEVEP, por darme la oportunidad de realizar mi Trabajo Especial de Grado en sus instalaciones y brindarme todo el apoyo que necesite en su momento.

A mis compañeros, Jesús Suarez, Endrina Ferrerira e Yrasenia Ceballos (Gente Pirólisis), a Javier Salazar y Andres Piñango (generación H<sub>2</sub>S), a Yulimar de Araujo, Juan Volcan y María Alejandra de Andrade (Aguas Negras), a Francis Nuñez (la Cuadripolo), a Samuela Bergolla (El señor Mene), a Luis Arreaza, Karly Padron, Rebeca Mirabales, Gabriela Lares y Carla Marquez, a todos ustedes les agradezco su comprensión y paciencia hacia mi persona y con los cuales he disfrutado momentos especiales durante toda la carrera, todos son dignos de admiración, les deseo mucho éxito, se les quiere full.

A los profesores del Instituto de Ciencias de la Tierra, que han sido los encargados de formarme como profesional transmitiéndome su experiencia y conocimiento. Especialmente agradezco a los profesores Carlos Barrios, Karla Quintero, Santiago Marrero, Raiza Fernandez, Manuel Martínez, porque han dejado en mí una huella importante.

Al personal de INTEVEP, en especial a Dayana Licon, Jhaisson Vasquez, Beatriz Angulo, Frank Cabrera, Alexander Silva, Jaquelin Gabro, Jose Hernandez, Lisandro Martínez, Nairobis Esparragosa, todos ustedes por estar día a día apoyándome en la culminación de este trabajo, se lo agradezco.

Finalmente pido disculpa a quienes olvide mencionar y que de alguna u otra manera me ayudaron a alcanzar tan preciada meta.

GRACIAS A TODOS....

## RESUMEN

El objetivo principal de esta investigación fue aplicar la geoquímica de yacimientos a los crudos de siete pozos pertenecientes a la arenisca U6 del campo Melones, a partir de análisis de datos llevados a cabo en este estudio.

Por medio de análisis elementales (vanadio, níquel y azufre), composición SARA y gravedad API, se definieron las características de los crudos, clasificándolos como pesado-extrapesoado. Asimismo se identificaron las condiciones fisicoquímicas bajo las cuales fueron generados estos crudos siendo estas reductoras, asociados a roca fuente carbonática. Con la ayuda de los biomarcadores de saturados y aromáticos se puntualizó que los crudos se encontraban mezclados producto de dos o más pulsos de la misma roca fuente.

Además, se realizaron relaciones entre los crudos utilizando la fracción *PNA* (parafinas, naftenos, aromáticos), datos de presión inicial de pozo, profundidad, viscosidad, destilación simulada y estadística multivariada, logrando separar los pozos en cuatro familias asociándolos a un yacimiento compartamentalizado, separados por tres fallas.

Finalmente, se realizó pirólisis en los asfaltenos separados de los crudos de la arenisca U6. En este sentido se elaboraron diagramas de estrellas utilizando relaciones de compuestos orgánicos logrando identificar seis familias de crudos que al compararlos con las familias obtenidas antes de la pirolisis estas no son coincidentes. Sin embargo, al considerar los resultados obtenidos para los porcentajes de destilados y el análisis estadístico multivariado se apreció la existencia de cuatro familia de crudos los cuales si coinciden con los resultados obtenidos antes de la pirolisis. Por lo tanto, se define que la técnica de pirólisis en asfaltenos es de gran utilidad para la geoquímica de yacimiento.

## INDICE

1.-INTRODUCCIÓN .....	1
2.- OBJETIVOS .....	3
3.- MARCO TEORICO .....	4
3.1- Petróleo y crudo .....	4
3.1.1- Hidrocarburos saturados .....	5
3.1.2- Hidrocarburos aromáticos.....	5
3.1.3- Resinas .....	5
3.1.4- Asfaltenos .....	6
3.2- Clasificación del crudo basada en la composición SARA .....	7
3.3- Clasificación del crudo basada en la gravedad °API .....	8
3.4- Crudos pesados y extra-pesados .....	10
3.5- Pirólisis.....	10
3.6- Yacimiento petrolero.....	11
3.7- Sellos .....	12
3.7.1- Sellos estratigráficos .....	12
3.7.2- Sellos diagenéticamente bandeados .....	13
3.7.3- Sellos precipitados.....	13
3.7.4- Sellos gradacionales. ....	13
3.7.5- Sellos asociados a fallas.....	13
3.7.6- Sellos asociados a <i>tar-mats</i> .....	13
3.8- Procesos que alteran la composición del crudo .....	13
3.8.1.- Alteración térmica .....	14
3.8.2- Biodegradación .....	15
3.8.3- Lavado por agua.....	17
3.8.4- Segregación gravitacional.....	19

3.8.5- Condensación retrograda .....	19
3.8.6- Fraccionamiento evaporativo .....	19
3.8.7- Desasfaltación .....	20
3.9- Geoquímica de yacimiento.....	20
3.10- Compartimentalización .....	21
3.11- Técnicas analíticas utilizadas para el estudio de compartimentalización.....	22
3.11.1- Técnicas cromatográficas .....	22
3.11.2- Análisis de parámetros totales o “bulk” .....	24
3.11.3- Análisis de isótopos de carbono .....	25
3.11.4- Pirólisis en asfaltenos.....	25
3.12- Herramientas utilizadas para el estudio de compartimentalización de yacimiento.....	27
3.12.1- Metodología de Thompson.....	28
3.12.2- Metodología de Mango .....	28
3.12.3- Metodología de Halpern .....	31
3.12.4- Biomarcadores .....	35
3.12.5- Salinidad del agua de formación .....	36
3.12.6- Programas estadístico multivariado .....	36
3.12.7- Presión y profundidad.....	37
3.13- Antecedentes .....	38
3.13.1- Magnier C. y Huc A., 1995 .....	38
3.13.2- Tocco R. y Alberdi., 1998 .....	39
3.13.3- Posada C.R.; Rangel A.; Rodríguez P.; Pérez L.E.; Gaviria R., 2001. ....	40
3.13.4- Lehne E., 2008 .....	40
3.13.5- Theuerkorn K., 2012 .....	41
3.14- Ubicación geográfica del área de estudio .....	41
3.15- Descripción del área del campo Melones .....	42
4.- MARCO METODOLÓGICO .....	44
4.1- Campo.....	45

4.2- Preparación y tratamiento de las muestras .....	46
4.2.1- Fracción Parafina, Nafteno y aromático ( <i>PNA</i> ) hasta $C_{15}$ .....	46
4.2.2- Destilación simulada a la fracción <i>PNA</i> .....	47
4.2.3- Determinación de la viscosidad .....	47
4.2.4- Deshidratación de la muestra .....	48
4.2.5- Determinación de vanadio (V), níquel (Ni) y azufre (S).....	48
4.2.6- Precipitación de los asfaltenos .....	49
4.2.7- Separación SAR.....	49
4.2.8- Biomarcadores .....	50
4.2.9- Purificación de los asfaltenos.....	51
4.2.10- Pirólisis de asfaltenos.....	51
4.2.11- Rotura de las ampollas.....	54
5.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	55
5.1- Composición y caracterización de los crudos. ....	56
5.1.2- Concentración de vanadio, níquel y azufre. ....	57
5.2- Proceso de alteración .....	61
5.2.1- Porcentaje de azufre .....	62
5.2.2- Parámetro de Thompson.....	62
5.2.3- Parámetro de Halpern.....	65
5.2.4- Biomarcadores .....	67
5.3- Correlación de crudos .....	70
5.4- Familia de crudos .....	73
5.4.1- Diagramas de estrellas. ....	74
5.4.2- Presión y profundidad .....	78
5.4.3- Viscosidad y profundidad.....	80
5.4.4- Porcentaje de destilado .....	81
5.4.5- Dendograma .....	83
5.5- Capacidad de sello de las fallas del campo Melones, arena U6.....	84

5.5.1- Capacidad sellante para la falla 1 que separa los pozos M-175, M-325 y M-172 .....	86
5.5.2- Capacidad sellante para la falla 2 que separa los pozos M-172, M-376 y M-380 .....	86
5.5.3- Capacidad sellante para la falla 2 que se para los pozos M-325, M-376 y M-380 .....	86
5.5.4- Capacidad sellante de la falla 3 que separa los pozos 229, 236 y 376 .....	87
5.6- Hidrocarburos pirolizados a partir de los asfaltenos .....	87
5.6.1- Evaluación sobre los parámetros de Thompson, Mango y Halpern. ....	88
5.6.2- Diagramas de estrellas utilizando <i>PNA</i> del pirolizado de asfaleno.....	88
5.6.3- Porcentaje de destilado del pirolizado de asfaltenos.....	91
5.6.4- Dendograma .....	93
6.- CONCLUSIONES .....	95
7.- RECOMENDACIONES .....	96
8.- BIBLIOGRAFIA.....	97

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación del crudo según su composición SARA (Tissot y Welte, 1984).....	8
Tabla 2. Gravedad API y gravedad específica para el rango °API de 0 a 60°F (Carrillo, 2008).....	9
Tabla 3. Clasificación de los crudos según la gravedad API. ....	9
Tabla 4. Características del yacimiento en función de su porosidad (tomado de Cuñado, 2012)..	12
Tabla 5. Caracterización del yacimiento en función de su permeabilidad (tomado de Cuñado, 2012).....	12
Tabla 6. Solubilidad de algunos hidrocarburos en agua (tomado del Escobar, 2008).....	18
Tabla 7. Compuestos obtenidos a través de la pirolisis y utilizados para realizar los diagramas de estrellas (Magnier y Huc, 1995).....	26
Tabla 8. Parámetros usados para la correlación y alteraciones del diagrama de estrella (Halpern, 1995).....	32
Tabla 9. Rotulado de las muestras .....	46
Tabla 10. Parámetros instrumentales. ....	49
Tabla 11. Listado de pozos con los valores de intervalo de profundidad, gravedad API y composición SARA de los crudos del campo Melones.....	57
Tabla 12. Concentraciones de vanadio y níquel. ....	58
Tabla 13. Concentraciones de la relación vanadio vs. níquel. ....	58
Tabla 14. Concentración de azufre de muestras de crudo del campo Melones. ....	60
Tabla 15. Crudos del bloque Ayacucho-Junín y del campo Melones, de acuerdo a las concentraciones de azufre (%m/m) y los elementos trazas (ppm.) (tomado de López y Lo Mónaco, 2010). ....	60
Tabla 16. Parámetros de Thompson (Thompson, 1987).....	63
Tabla 17. Relaciones de aromaticidad y parafínica correspondiente a los crudos de arenisca U6 del campo Melones. ....	64
Tabla 18. Parámetros de Halpern para definir procesos de alteración (Halpern, 1995).....	65

Tabla 19. Valores correspondiente a los parámetros de Halpern (1995) para los crudos de la arenisca U6. ....	66
Tabla 20. Parámetros de Halpern para correlación (Halpern, 1995). ....	70
Tabla 21. Valores de las relaciones utilizadas en el parámetro de Halpern (1995) para definir origen y madurez. ....	71
Tabla 22. Valores correspondiente al parámetro de Mango (1987) para los crudos de la arenisca U6 campo Melones. ....	72
Tabla 23. Relaciones utilizadas en los diagramas de estrella. ....	74
Tabla 24. Parámetros de presión y profundidad de las muestras del campo Melones .....	79
Tabla 25. Propiedades físicas de los crudos pertenecientes al campo Melones. ....	80
Tabla 26. Matriz de n variables (relaciones de compuestos orgánicos) para n muestra. ....	85
Tabla 27. Relaciones de compuestos orgánicos utilizados en la elaboración de los diagramas de estrellas después de la pirólisis. ....	89

## INDICE DE FIGURA

Figura 1. Separación de las fracciones del crudo (modificado del Speight, 2007).....	5
Figura 2. Posibles compuestos producto de la pirólisis (tomado de Afanasjeva, 2014).....	11
Figura 3. Procesos que afectan la composición del crudo después del entrapamiento.....	14
Figura 4. Diagramas de estrellas (tomadas del Magnier y Huc, 1995).....	27
Figura 5. Gráfico de parafinicidad vs. aromaticidad de Thompson (Thompson, 1988). ....	28
Figura 6. Gráfico de invariancia de Mango para crudos de la Cuenca Sabine (Mango, 1987). ....	29
Figura 7. Gráfico de origen P3 vs. (P2+N2) para las cuencas Sabine y Mindland (Mango, 1990). .....	30
Figura 8. Gráfico de P2 vs. N2/P3 para las cuencas Sabine y Mindland (Mango, 1990).....	30
Figura 9. Cromatografía de gas de un crudo condensado donde aparecen todos los compuestos utilizados en los parámetros de Mango (Ten Haven, 1996). ....	31
Figura 10. Diagrama de estrella de Halpern para determinar alteración del crudo de Arabia Saudita (Halpern, 1995). ....	33
Figura 11. Diagrama de estrella de Halpern para determinar correlación entre crudos de Arabia Saudita (Halpern, 1995). ....	33
Figura 12. Dendograma (tomado de Posada <i>et al.</i> , 2001).....	37
Figura 13. Profundidad vs. presión del campo Colorado (tomado Flores y Martínez, 2010).....	38
Figura 14. Diagrama de estrella del pirolizados de los crudos del campo Hosting .....	39
Figura 15. Diagrama de estrella de los pirolizados de crudos del campo desconocido .....	39
Figura 16. Ubicación del campo Melones. ....	42
Figura 17. Cuenca Oriental de Venezuela (González <i>et al.</i> , 1980).....	42
Figura 18. Diagrama de un corte estructural de la Cuenca Oriental de Venezuela. ....	43
Figura 19. Esquema experimental del procedimiento.....	44
Figura 20. Cabezal de pozo donde se toma las muestra.....	45
Figura 21. Envase ámbar para la toma de muestra de crudo (A), septum (B) y envases de polietileno lineal no pigmentado con una capacidad de 2 litros .....	45

Figura 22. Vial de inyección (A); Equipo AgilentTecnologies 6890N Network GC System (B).	47
Figura 23. Viscosímetro SV-10 .....	48
Figura 24. Montaje de la extracción soxhlet.....	51
Figura 25. Papel de filtro con asfaltenos.....	51
Figura 26. Ampolla .....	52
Figura 27. Ampollas en la línea de vacío.....	52
Figura 28. Sellado de la ampolla.....	53
Figura 29. Mufla. ....	53
Figura 30. Corta vidrio.....	54
Figura 31. Marca alrededor de la ampolla. ....	54
Figura 32. Ampolla en nitrógeno líquido.....	54
Figura 33. Fractura de la ampolla .....	54
Figura 34. Sellado del vial con fracción del pirolizado .....	55
Figura 35. Composición SARA de los crudos del campo Melones.....	57
Figura 36. Gráfico de la relación vanadio vs. níquel, que permite definir el ambiente de sedimentación de la roca fuente (Galarraga <i>et al.</i> 2007).....	59
Figura 37. Relación vanadio vs. níquel.....	61
Figura 38. Relación entre las concentraciones de azufre (%m/m) y la gravedad API en las muestras de crudo analizadas (modificado de Tissot y Welte, 1984).....	62
Figura 39. Diagrama de Thompson para los crudos del campo Melones.....	65
Figura 40. Diagramas de Halpern de 8 ejes que indica proceso de alteración (Halpern, 1995). ...	67
Figura 41. Fragmentograma m/z 113 para la muestra M-236.....	68
Figura 42. Comparación entre los fragmentograma de m/z 191 y 177 de la muestra M-236.....	69
Figura 43. Fragmentograma de m/z 178 + 192 para la muestra M-236.....	70
Figura 44. Diagrama de cinco ejes que indica madurez y origen (Halpern, 1995).....	71

Figura 45. Correlación entre los crudos de la arenisca U6 campo Melones de acuerdo a los parámetros de Mango.....	72
Figura 46. Diagramas de estrellas Pozos M-325 (A); M-376 (B); M-380 (C). .....	75
Figura 47. Diagrama de estrella pozo M-229 (A) y M-236 (B).....	76
Figura 48. Diagrama de estrella pozo 172 .....	77
Figura 49. Diagrama de estrella pozo 175 .....	77
Figura 50. Mapa campo Melones con las fallas que separan a los pozos de la arenisca U6 (fuente: estudio integrados división Ayacucho. PDVSA, 2015).....	78
Figura 51. Comportamiento de los puntos de presión y profundidad de los pozos del campo Melones.....	80
Figura 52. Relación profundidad vs. viscosidad. ....	81
Figura 53. Temperatura de ebullición vs. porcentaje destilado, para las muestras del campo Melones.....	82
Figura 54. Dendograma de los pozos pertenecientes a la arenisca U6. ....	84
Figura 55. Comparación entre cromatograma de referencia y una muestra de pirolizado (M-236). .....	88
Figura 56. Diagrama de estrella pozo M-325 (A) y M-380 (B).....	89
Figura 57. Diagrama de estrella pozo M-376 (A); M-229 (B); M-236 (C); M-172(D) y M-175 (E).....	91
Figura 58. Temperatura de ebullición vs. porcentaje destilado después de la pirólisis, para las muestras del campo Melones. ....	92
Figura 59. Dendograma de las muestras de la arenisca U6 posterior a la pirólisis.....	93

## 1.-INTRODUCCIÓN

El petróleo es una de las principales fuentes de energía, que luego de ser procesado genera diversos productos de alto valor agregado, que son usados como combustibles y materia prima para la industria petroquímica.

Venezuela es el principal país exportador de petróleo en América Latina. Gracias a ello, la economía venezolana depende fuertemente de los ingresos petroleros, lo que justifica los esfuerzos para incrementar la producción y calidad de los crudos existentes; Venezuela cuenta con grandes reservas de crudos, principalmente pesado y extrapesado, proveniente de cinco cuencas petrolíferas: Maracaibo-Falcón, Oriental, Tuy-Cariaco, Apure-Barinas y la Faja Petrolífera del Orinoco.

Los crudos pesados y extra-pesado representan importantes reservas de energía a nivel internacional y por lo tanto, se están convirtiendo cada vez más importante en el área de geoquímica de yacimiento en términos de exploración; Estos crudos se caracterizan por tener una mayor proporción de asfaltenos, la fracción más polar y de mayor masa molecular.

La geoquímica de yacimiento parte del principio que dentro de un yacimiento donde no existan barreras de permeabilidad (sellos, fallas, diferencias petrofísicas) ocurrirá una homogeneización composicional de los crudos, de tal forma, que en cualquier parte del yacimiento se presentará la misma composición. En caso contrario, podría atribuirse a efectos de compartimentalización (Kaufman *et al.*, 1990).

Según Thompson (1988) y Mango (1990, 1994), la compartimentalización se puede determinar a través de técnicas analíticas, tales como, cromatografía de crudo total (fracción C<sub>5</sub>-C<sub>45</sub> y cromatografía gaseosa de la fracción liviana (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>). La primera técnica consiste en la identificación de compuestos como *n*-alcanos y la mayor parte de los isoprenoides, con la finalidad de realizar comparaciones entre crudos. La segunda técnica, es la de mayor uso en geoquímica de yacimiento y corresponde al estudio de la fracción liviana del crudo; la cual, es considerada para elaborar gráfico que permiten determinar alteración, origen de los crudos y realizar correlaciones entre crudos utilizando diagramas de estrellas. Este último permite definir compartimentalización considerando la composición de los crudos en los yacimientos, si son iguales es indicativo que pueden estar conectados, provenir de un mismo origen o incluso haber

sufrido procesos post-genéticos similares. Por lo contrario, si los diagramas son distintos, puede inferirse compartimentalización. (Vásquez *et al.*, 2014).

Además, en los últimos años se han utilizado técnicas analíticas aplicadas a crudos biodegradados con el fin de realizar estudio geoquímico en el yacimiento. Una de las técnicas es la pirolisis en asfaltenos, la cual consiste en la descomposición térmica de esta fracción dando como resultado *n*-alcanos de bajo y alto masa molecular (C<sub>15</sub>- y C<sub>15</sub>+ respectivamente) (Behar y Pelet, 1985). Por lo tanto, la presencia de *n*-alcanos con bajo masa molecular (C<sub>15</sub>-), permite realizar la caracterización geoquímica en el yacimiento, logrando definir procesos de alteración y a su vez identificar la posible existencia de uno o más compartimentos (Magnier y Huc, 1995).

En el campo Melones, la caracterización de yacimiento es de gran importancia ya que en dicho campo no se ha realizado trabajo alguno referente a geoquímica de yacimiento, dado que al considerar la gravedad °API del crudo (oscilan de 8 a 15°), el mismo es clasificado como crudo pesado a extra-pesado. Además considerando los datos estructurales (otorgado por PDVSA-TIGRE, División Ayacucho) se asume la existencia de posible compartimentalización. Por lo tanto, la presente investigación tiene el objetivo de caracterizar el yacimiento y poder definir la existencia de compartimentalización.

En este sentido, la determinación de compartimentos a través de datos geoquímicos permitirá conocer la distribución espacial de las reservas, la forma óptima de explotarlas y definir la toma de decisiones para el trabajo de perforación. La presencia de uno o más compartimentos traerá como consecuencia un mayor número de pozos a perforar y por ende un impacto directo en el factor de recobro.

## 2.- OBJETIVOS

### Objetivo General

Realizar estudio geoquímico de yacimiento a los crudos pertenecientes a la arenisca U6, Formación Oficina, campo Melones, Sub-Cuenca Maturín, al norte del bloque Ayacucho.

### Objetivos Específicos

- 1- Caracterizar los crudos considerando la gravedad API, concentración de vanadio (V), níquel (Ni), azufre (S) y fracción SARA.
- 2- Establecer los procesos de alteración de los crudos provenientes de la arenisca U6, a partir de la concentración de azufre (%S), parámetros de Thompson, parámetros de Halpern y biomarcadores de hidrocarburos saturados y aromáticos.
- 3- Realizar correlaciones de crudos tomando en cuenta relación V/Ni, parámetros de Mango y parámetros de Halpern.
- 4- Identificar familias de crudos de la arenisca U6, considerando la fracción PNA (hasta C<sub>15</sub>-), viscosidad, profundidad y presión.
- 5- Evaluar la capacidad sellante de las fallas que separaran a los pozos que constituyen el yacimiento U6.
- 6- Realizar correlaciones de crudos a partir de los productos obtenidos mediante la pirólisis de los asfaltenos.

### 3.- MARCO TEORICO

#### 3.1- Petróleo y crudo

El petróleo se define como una sustancia aceitosa y viscosa (menos denso que el agua) de origen natural e inflamable constituido por una mezcla de compuestos orgánicos de estructura variada y de masas moleculares diferentes, que se extrae de lechos geológicos continentales y marítimos. De acuerdo a su naturaleza, se consideran diferentes métodos de análisis y procesamiento acorde con la complejidad del crudo y considerando los productos que se desea obtener. Esta mezcla posee fracciones en diversos estados físicos: una fracción sólida o semisólida (asfalto, bitumen), líquida (crudo) y gaseosa (gas natural) (Thomas, 2001).

La fracción líquida correspondiente al crudo, está constituida por hidrocarburos saturados y aromáticos y por compuestos heteroatómicos denominados resinas y asfaltenos, estos últimos poseen estructuras complejas y de alta masa molecular (Thomas, 2001).

En general, es posible agrupar los constituyentes del petróleo en cuatro grupos orgánicos bien definidos en base a su polaridad: a) hidrocarburos saturados, b) hidrocarburos aromáticos, c) resinas y d) asfaltenos, siendo conocida esta clasificación como SARA (Speight, 1984; Thomas, 2001). Estas fracciones son obtenidas a partir de las extracciones de los maltenos con solventes de diferentes polaridades mediante cromatografía de columna. Estos últimos se definen como la fracción soluble en hidrocarburos saturados de bajo punto de ebullición y se encuentran constituidos por anillos aromáticos, nafténicos y con muy pocas cadenas parafínicas (Speight, 1984). En la figura 1 se aprecia las fracciones de crudos separados según su polaridad.

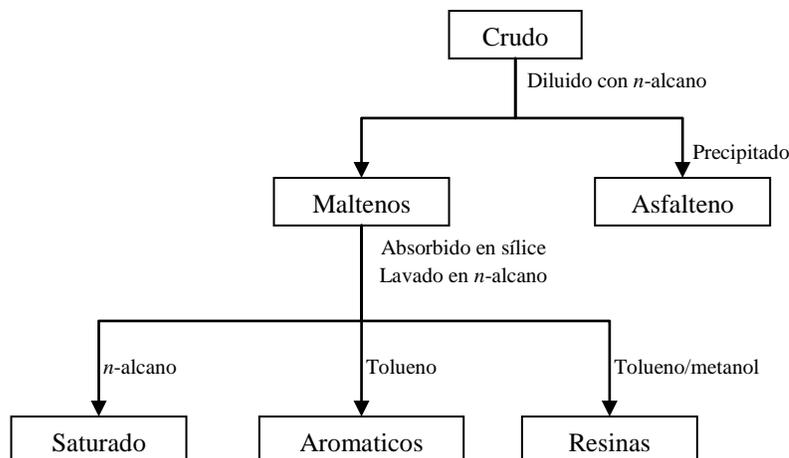


Figura 1. Separación de las fracciones del crudo (modificado del Speight, 2007)

A continuación, se describen las características de los grupos orgánicos obtenidos en la separación SARA:

**3.1.1- Hidrocarburos saturados:** son hidrocarburos no polares formados principalmente por carbono e hidrógeno (además de oxígeno, azufre y nitrógeno en menor proporción), incluyen a los alcanos de cadenas lineales y ramificadas, así como a los cicloalcanos (Hunt, 1979). Todos los  $n$ -alcanos desde  $C_1$  hasta  $C_{40}$  se encuentran presentes en los crudos, usualmente en concentraciones de 15-20% pero su concentración es baja en crudos degradados (Tissot y Welte, 1984).

**3.1.2- Hidrocarburos aromáticos:** son compuestos insaturados de estructuras cíclicas con uno o varios anillos bencénico, cuyos átomos están unidos por dobles enlaces conjugados con una energía de resonancia inusualmente elevada. Existen diversos tipos de hidrocarburos aromáticos presentes en los crudos, estos son: el benceno, naftaleno, fenantreno y antraceno. Todos estos compuestos presentan anillos aromáticos (Hunt, 1979; Mullins *et al.*, 2007).

**3.1.3- Resinas:** Representan la fracción no coloidal del crudo, insoluble en propano líquido (21°C) pero completamente soluble en el crudo, incluyendo fracciones livianas (Hunt, 1979; Speight, 2007). Exhiben una estructura intermedia entre la fracción liviana del crudo y los asfaltenos; además, mantienen a estos últimos dispersos en el crudo, actuando así como surfactante (Mullins *et al.*, 2007).

Las moléculas de resinas contienen unidades básicas de anillos aromáticos, grupos alquilos (mayormente grupos metil y un menor número de cadenas largas), ramificados y cíclicos, además de algunos grupos polares que incluyen átomos de azufre, nitrógeno y oxígeno; contienen también una cantidad menor de ácidos, ésteres y éteres (Tissot y Welte, 1984). Adicionalmente, las fracciones de resinas al igual que los asfaltenos poseen gran cantidad de metales como vanadio y níquel (Tissot y Welte, 1984).

**3.1.4- Asfaltenos:** los asfaltenos constituyen una familia de sustancias químicas definidas como solubles en solventes aromáticos, tal como, el benceno o tolueno e insoluble en alcano como *n*-pentano, *n*-hexano o *n*-heptano (Alboudwarej *et al.*, 2002; Mullins *et al.*, 2007). Constituyen entre el 0 y 20% de la masa total del crudo, son sólidos friables e infusibles, de color marrón oscuro a negro y aunque la composición no está totalmente definida se establece que están constituidos por una mezcla compleja de componentes poliaromáticos, determinada principalmente por carbono e hidrogeno (90% o más de su peso total). Por lo tanto, son compuestos de alto masa molecular (700 a 2.000g/mol). Esta variación en masa molecular manifiesta la existencia del fenómeno de asociación en los asfaltenos. Comúnmente los asfaltenos tienen un punto de ebullición superior a 540°C y se encuentran suspendidos en el crudo mediante la formación de coloides estabilizada por moléculas de resinas (Tissot y Welte, 1984; Speight, 2007).

Consecuentemente, el estudio de esta fracción se ha incrementado en los últimos años debido a los problemas que representa en la industria petrolera y a pesar de este efecto negativo, los asfaltenos exhiben características estructurales y de composición que les hacen una herramienta valiosa para las investigaciones geoquímicas de los yacimientos petrolíferos (North, 1985). Por otro lado, la estructura química y las propiedades físico-químicas de los asfaltenos no están bien definidas y comprendidas como los hidrocarburos livianos. Esto es un reflejo del mayor valor económico que poseen los crudos con alto contenido de *n*-alcanos livianos a diferencia de los crudos que poseen mayor concentración de componentes con alto masa molecular (asfaltenos) (Hortal *et al.*, 2006).

Los métodos de laboratorio estándar, tales como cromatografía gaseosa, puede caracterizar los componentes más livianos del crudo. Incluso los *n*-alcanos grandes pueden analizarse a través de métodos cromatográfico especiales. No obstante, en el mundo de los

asfaltenos, los métodos estándares a menudo no son aplicables, de manera que se requieren medidas extraordinarias para extraer información precisa sobre esta fracción (Gray, 2003); sin embargo, análisis espectroscópicos como resonancia magnética nuclear (RMN) e infrarrojo con transformada de Fourier (IRFT) han aportado información que indica que la molécula de asfaltenos contienen anillos poliarómáticos con cadenas alquílicas y heteroátomos como nitrógeno (N), azufre (S), oxígeno (O) (Wu y Preusnitz, 1998); también pueden contener metales principalmente V y Ni (Tissot y Welte, 1984). La cantidad de anillos aromáticos pueden ir desde 4 hasta 20 anillos bencénicos y comparándolo con las resinas, hay un incremento de la masa molecular, de la aromaticidad y contenido de compuestos N y S (Hunt, 1979).

### **3.2- Clasificación del crudo basada en la composición SARA**

Se fundamenta en el contenido de los varios tipos moleculares en el crudo; *n*-alcanos cicloalcanos (naftenos) y la suma de aromáticos, resinas y asfaltenos. También toma en cuenta el contenido de azufre (Tissot y Welte, 1984). Deben considerarse las siguientes premisas:

- La concentración de alcanos incluye parafinas normales y ramificadas.
- La de naftenos no incluye ciclos aromáticos.
- La de aromáticos si incluye los naftenoaromáticos.

En la tabla 1 se presenta los valores de los compuestos (SARA) que se deben considerar para poder clasificar los crudos.

Tabla 1. Clasificación del crudo según su composición SARA (Tissot y Welte, 1984).

Crterios	Tipos	Características
Hidrocarburos Saturados > 50% p/p Aromáticos < 50% p/p Azufre < 1% p/p	Parafínicos	parafinas > 40% p/p > naftenos; (resinas + asfaltenos) < 10% p/p
	Parafínicos- Nafténicos	5% < (resinas + asfaltenos) < 15% p/p; 25% < aromáticos < 40%; azufre < 1%
	Nafténicos	Saturados < 50%; Naftenos > 40% > parafinas
Saturados ± 50% p/p Aromáticos ± 50% p/p	Aromáticos Intermedios	Parafinas > 10%; Azufre > 1% p/p; 10% < (resinas + asfaltenos) < 30% y más 40% < aromáticos < 70% benzo y dibenzotiofenos □ (25 - 30% de los aromáticos)
	Aromáticos Asfálticos	Parafina < 10% Naftenos ± 25% 30% < (resinas + asfaltenos) < 60% 1% < azufre < 9% p/p
	Aromáticos Nafténicos	Parafinas < 10% Naftenos ± 25% Azufre < 1% Resinas ± 25%

### 3.3- Clasificación del crudo basada en la gravedad °API

La gravedad API de un crudo, denota la relación correspondiente de peso específico del crudo con respecto al agua (Carrillo, 2008). A modo general se define como:

$$^{\circ} API = \frac{141,5}{\text{gravedad.especifica}} - 131,5$$

(Perry, 1992)

En la tabla 2, se muestra la gravedad API y gravedad específica para el rango API de 0 a 60°F (Carrillo, 2008).

Tabla 2. Gravedad API y gravedad específica para el rango °API de 0 a 60°F (Carrillo, 2008).

Gravedad °API	Gravedad específica
0	1,076
10	1
20	0,934
30	0,8762
40	0,8251
50	0,7796
60	0,7389

El análisis de la formula demuestra que la gravedad API se comporta de manera inversa a la gravedad específica del material. El agua es la base para este sistema; de esta manera, el agua tiene una gravedad API de 10. Para los crudos y sus fracciones los valores de gravedad API pueden variar de menos de 10 a más de 400, pero para las mayoría de los crudos se hallan comprendidos en el intervalo de 20 a 45°API. Los hidrocarburos más livianos tiene valores de la gravedad API incluso por encima de 52 °API (Essenfeld y Barberii,2001). En la tabla 3, se presenta la clasificación de los crudos basando en la gravedad API.

Tabla 3. Clasificación de los crudos según la gravedad API.

Tipo de Crudo	Gravedad API
Condensado	>40
Liviano	30,1 - 40
Mediano	22,1-30
Pesado	10,1-22
Extra-pesados	<10

### **3.4- Crudos pesados y extra-pesados**

Estos crudos, importante recurso natural en el mundo, son difíciles y caros de producir y refinar. Por lo general mientras más pesados o denso es el crudo, menor es su valor económico (Conaway, 1999).

La densidad del crudo es importante para evaluar el valor del recurso y estimar el rendimiento y los costos de refinación, la propiedad del fluido que más afecta la producibilidad y la recuperación es la viscosidad del crudo. Cuanto más viscoso es, más difícil resulta producirlo.

Originalmente, cuando la roca fuente produce el crudo, este no es pesado. Los expertos en geoquímica generalmente coinciden en que casi todos los crudos comienzan con densidad de entre 30 y 40 °API. El crudo se vuelve pesado solo luego de una degradación ocurrida durante la migración y luego del entrapamiento. La degradación se produce a través de una variedad de procesos biológicos, químicos y físicos. Alternativamente, los crudos pesados pueden ser originados por una roca fuente inmadura por lo que se habla de crudos inmaduros (Tissot y Welte, 1978).

El crudo pesado promete desempeñar un rol muy importante en el futuro de la industria petrolera y muchos países están tendiendo a incrementar su producción, revisar las estimaciones de reservas, comprobar las nuevas tecnologías e invertir en infraestructura para asegurarse de no dejar atrás sus recursos de crudo pesado (Alboudwarej *et al.*, 2006).

### **3.5- Pirólisis**

El proceso de pirólisis consiste en la descomposición de la materia orgánica por acción del calor y en ausencia de oxígeno u otros reactantes (Afanasjeva, 2014).

La pirólisis se asemeja a procesos como el craqueo, la desvolatilización, la carbonización, la destilación seca, la destilación destructiva y la termólisis, el cual involucra reacciones químicas con un agente externo conocido como medio de gasificación. Durante este proceso numerosas moléculas complejas hidrocarbonadas del petróleo se rompen en moléculas más pequeñas y simples de gas, líquido y residuos sólidos. La pirólisis típicamente se lleva a cabo en un intervalo relativamente bajo de temperaturas de 300 a 650°C (Douda *et al.*, 2004). El proceso de pirólisis permite la conversión de asfaltenos a productos de mayor valor agregado y consiste en la ruptura

de enlaces carbono-carbono, con el consiguiente fraccionamiento de la molécula en dos o más fragmentos de menor tamaño (Akmaz *et al.*, 2012). Simultáneamente, hay una carbonización parcial con liberación de hidrógeno elemental por ruptura de enlaces carbono-hidrógeno, y buena parte de los hidrocarburos resultantes contienen menor porcentaje de hidrógeno que la materia prima; estos hidrocarburos pertenecen a la serie olefínica. Esta reacción se presenta cuando el vapor de uno de los homólogos superiores del metano se hace pasar a través de un tubo metálico al rojo (500-700°C) y se producen varias reacciones de desintegración térmica. Los posibles compuestos que son de esperarse en la pirólisis (Yoshida, 1984) se indican en la figura 2.

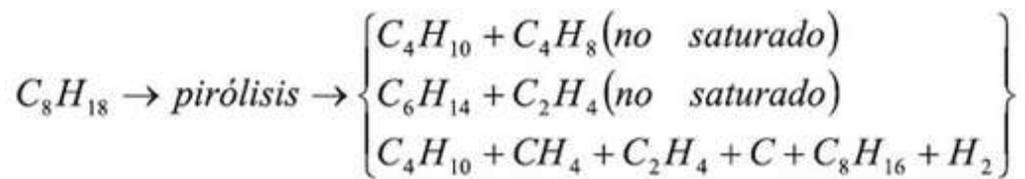


Figura 2. Posibles compuestos producto de la pirólisis (tomado de Afanasjeva, 2014).

### 3.6- Yacimiento petrolero

Un yacimiento de petróleo es una formación geológica que contiene gas, crudo y agua en diferentes proporciones, estos fluidos están presentes en los espacios porosos y permeables, entre los granos de arenas o en las cavidades de rocas carbonáticas, recubierta de un sello con una baja permeabilidad y porosidad (tablas 4 y 5), el cual permite la acumulación de los fluidos (Hughes, 1999).

Según Curtis *et al.* 2003, la producción de hidrocarburos en el yacimiento puede ser afectada por la temperatura y la presión, controlando la viscosidad y la solubilidad de los fluidos (gas, crudo y agua). Por esta razón, las fases de la solución petróleo/gas pueden verse sometidas a variaciones muy significativas en respuesta a estos cambios.

Tabla 4. Características del yacimiento en función de su porosidad (tomado de Cuñado, 2012).

		Caracterización			
		Excelente	Buena	Mala	Muy mala
Porosidad	Areniscas	25-30%	20-26%	15-20%	<15%
	Carbonatos	15-20%	10-15%	5-10%	<5%

Tabla 5. Caracterización del yacimiento en función de su permeabilidad (tomado de Cuñado, 2012).

Permeabilidad (mD)	Caracterización
1-10	Muy mala
10-100	Mala
100-1000	Buena
>1000	Excelente

mD: milidarcy

### 3.7- Sellos

Gluyas y Swarbrick (2004) indican que los sellos son la parte fundamental de la trampa, puesto que impiden la migración del petróleo de la roca que lo contiene. Cualquier fase litológica puede formar un sello; sin embargo, los atributos que favorecen a una roca para que actúe como sello incluyen los espacios pequeños de poro, alta ductibilidad, gran espesor y de medida lateral alta.

Las rocas más comunes en formar sellos son las lutitas, las cuales, representan aproximadamente del 60% al 70% de todas las rocas sedimentarias. Las lutitas pueden estar conformadas por minerales carbonatados, silicatos o ambos, y las secuencias de lutitas son a menudo de espesores mayores a 50 metros y lateralmente mayores a 1km<sup>2</sup>.

A continuación se mencionaran diferentes tipos de sellos:

**3.7.1- Sellos estratigráficos:** están compuestos por una unidad litológica uniforme que ha sido compacta (o cementada) preferencialmente debido a su composición química o textural original. Algunos sellos horizontales parecen tener un aumento de tamaño durante el soterramiento. Estos sellos parecen ascender a través de unidades litológicas y podrían atravesarlas (Acosta y Blanco, 2008).

**3.7.2- Sellos diagenéticamente bandeados:** los sellos de este tipo pueden tener una estructura de láminas internas, que se han desarrollado en la diagénesis y que están en una escala inferior al espesor de una unidad litológica individual. También se han observado sellos verticales diagenéticamente bandeados (Acosta y Blanco, 2008).

**3.7.3- Sellos precipitados:** son resultados de la precipitación de cementos, como los carbonatos en las areniscas. También se pueden formar por la precipitación de sales dando origen a domos salinos. Estos pueden haber llenado poros o fracturas o incluso remplazado los granos de la roca (Acosta y Blanco, 2008).

**3.7.4- Sellos gradacionales:** los sellos no son necesariamente láminas horizontales o verticales, sino que pueden tomar la forma según los cambios texturales y podrían culminar en láminas planas de muy bajas permeabilidades (Acosta y Blanco, 2008).

**3.7.5- Sellos asociados a fallas:** muchos de los sellos laterales están asociados a una falla. La falla puede constituir (o contener) el sello, o generar una perturbación que desarrolla un sello adyacente a la falla a través de una interacción de la misma con el ambiente durante la diagénesis (Acosta y Blanco, 2008).

**3.7.6- Sellos asociados a *tar-mats*:** un *tar-mats* es producto de la precipitación de los asfaltenos frecuentemente cercana a discontinuidades geológicas; presentan un enriquecimiento de asfaltenos que oscilan de 20 a 60%. Los sellos asociados a los *tar-mats* representan barreras impermeables ocasionando división vertical del yacimiento (Acosta y Blanco, 2008).

### **3.8- Procesos que alteran la composición del crudo**

Los procesos que afectan la composición de los crudos tienen lugar antes, durante y después de entramparse (Blanc y Connan, 1994). Una vez que el crudo se encuentre acumulado en el yacimiento de petróleo, éste puede ser alterado ocasionando cambios en las características originales del mismo. Los primeros factores que afectan la composición de los crudos son los efectos ocurridos durante la migración primaria y secundaria de los hidrocarburos. Entre los principales procesos de alteración se tienen: alteración térmica (aumento de temperatura dentro

del yacimiento), degradación física y biológica (lavado por agua y biodegradación), segregación gravitacional, condensación retrograda, dismigración (separación-migración), fraccionamiento evaporativo y desasfaltación (Waples, 1981; Tissot y Welte, 1984; Hunt, 1996; Posada *et al.*, 2001; Escobar, 2008).

Algunos procesos pueden incrementar la gravedad API y la relación gas/petróleo, pero generalmente desmejoran la calidad del crudo dando como resultado baja gravedad API. En la figura 3, se muestran los principales procesos que afectan la composición de los crudos después del entrapamiento (Posada *et al.*, 2001).



Figura 3. Procesos que afectan la composición del crudo después del entrapamiento

### 3.8.1.- Alteración térmica

Este proceso es semejante a la maduración del querógeno, ocurre bajo la influencia de temperatura, lo que deriva en el craqueo térmico de los hidrocarburos. Con el aumento de la profundidad, existe un gradiente térmico creciente, que favorece la tendencia del crudo en el yacimiento a transformarse en un crudo más liviano; se observa un incremento lineal de compuestos que contienen menos de 15 átomos de carbono, simultáneamente los gases (especialmente metano) incrementan su abundancia relativa (Tissot y Welte, 1984). En las resinas y asfaltenos ocurre descarboxilación, deshidratación y desulfuración, generado como resultado  $CO_2$ ,  $H_2O$  y  $H_2S$ , también se ve favorecida la formación de hidrocarburos aromáticos

policondensados para producir un residuo denominado asfáltica (material con punto de fusión sobre los 110°C) o pirobitumen (sólidos infusibles e insolubles) (Hunt,1979).

Una característica común de los crudos en yacimiento, es la tendencia a incrementar su gravedad API con el aumento en la profundidad. Este fenómeno ocurre por el aumento de la temperatura alcanzando un orden de los 160-200°C, considerando un gradiente geotérmico normal (Tissot y Welte, 1984). Tal proceso, lleva al craqueo de los hidrocarburos aumentando la cantidad de hidrocarburos livianos al igual que la gravedad API y disminuyendo la concentración de azufre (Tissot y Welte, 1984).

### **3.8.2- Biodegradación**

Es el proceso por el cual los crudos en los yacimiento son alterados a través del ataque de microorganismos (principalmente bacterias, pero también levaduras, mohos y hongos filamentos) al crudo, en el cual utilizan compuestos orgánicos como fuente de energía bajo condiciones aeróbicas, dando como resultado la remoción selectiva de ciertos tipos de compuestos orgánicos presentes en él, ocasionando cambios en la composición del crudo (Tissot y Welte, 1984). La biodegradación por oxidación microbiana ocurre generalmente en yacimientos someros (<2000 metros) y a una temperatura aproximada de 90°C, donde el crudo debe tener una alta disponibilidad de nutrientes, estar libre de sulfuro de hidrogeno (H<sub>2</sub>S) y estar en contacto con aguas meteóricas que pueden transportar oxígeno disuelto y microorganismo hacia el yacimiento, y el contacto entre ambas fases permite el inicio de alteración del crudo (Tissot y Welte, 1984; Connan, 1984; Blanc y Connan, 1994).

Connan (1984), indica que la eliminación selectiva de los *n*-alcanos y algunos compuestos aromáticos aumenta la concentración de los compuestos NSO; ocasionando una disminución de la calidad del crudo, esto genera que los crudos que son biodegradados tengan características de crudos pesados y extra-pesados. Además, Peters y Moldowan (1993) indican que este proceso de alteración ocasiona cambios (físicos) significativos en el crudo, los cuales pueden ser:

-Disminución de la gravedad API.

-Disminución de la volatilidad.

- Aumento de los terpanos tricíclicos.
- Aumento de la viscosidad.
- Aumento en la concentración de azufre.
- Aumento de la concentración de compuestos NSO (resinas y asfaltenos).

### **3.8.2.1- Biodegradación de las fracciones del crudo**

**3.8.2.1.1- Hidrocarburos saturados y aromáticos:** Los hidrocarburos deben ser activados para que puedan ser consumidos por los microorganismos. En la degradación aeróbica, el oxígeno es tanto el terminal aceptor de electrones como también un reactante necesario para la activación y posterior conversión a compuestos intermedios oxigenados (Peters *et al.*, 2005). Los hidrocarburos saturados son comúnmente activados por enzimas mono-oxigenadas que incorporan oxígeno, formando un alcohol primario; la oxidación continúa en el carbono terminal, generando aldehídos y posteriormente ácidos grasos (Peters *et al.*, 2005).

**3.8.2.1.2- *n*-alcanos:** los *n*-alcanos en el rango de C<sub>8</sub> a C<sub>12</sub> son removidos preferencialmente a tempranas etapas de biodegradación. Los hidrocarburos livianos, en el intervalo C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>, también exhiben una secuencia de biodegradación, donde el propano es alterado primero, seguido por el butano, pentano y luego los hidrocarburos de más de 6 átomos de carbono (Peters *et al.*, 2005). El etano es comparativamente resistente, y el metano parece conservarse (Peters *et al.*, 2005).

Las cadenas largas de *n*-alcanos, en el rango de 10 a 24 átomos de carbono son degradadas más rápidamente; sin embargo, los *n*-alcanos de cadenas de gran longitud son más difíciles de transportar a través de las membranas celulares, y aquellos *n*-alcanos menores de 10 átomos de carbono, tienden a ser tóxicos para muchos microorganismos; por otro lado, los *n*-alcanos más pequeños (entre 3 y 6 átomos de carbono), pueden ser oxidados para formar alcoholes secundarios y cetonas (Peters *et al.*, 2005). Los hidrocarburos saturados ramificados más complejos, impiden la activación del carbono terminal mediante la oxigenación por enzimas; por esta razón, los *n*-alcanos e iso-alcanos son removidos primero durante la degradación microbial del crudo (Peters *et al.*, 2005).

En cuanto a los cicloalcanos, Peters *et al.* (2005), señalan que éstos son bastantes resistentes a la biodegradación aeróbica; sin embargo, existe una vía para la activación de cicloalcanos, que conduce a la apertura del anillo y a la posterior formación de ácidos grasos, que luego pueden ser degradados a través de mecanismos de oxidación.

Los hidrocarburos bencénicos y fenólicos, son activados mediante enzimas mono o dioxigenasas, resultando en la formación de catecol (1,2- dihidroxibenceno); este compuesto intermedio, puede ser sometido a una división orto o meta para generar diversos productos de degradación, que pueden ser empleados para producir energía o para biosíntesis. Estas reacciones pueden degradar también a compuestos como el naftaleno, fenantreno y dibenzotiofeno (Peters *et al.*, 2005).

**3.8.2.1.3- Alcanos ramificados:** los grupos metilo inhiben la biodegradación; sin embargo, un grupo metil individual parece tener poca o ninguna resistencia a la remoción microbial en comparación con el *n*-alcano correspondiente. Los isoalcanos son preservados en comparación con sus equivalentes normales. Los isoprenoides acíclicos con múltiples grupos metilos son más bioresistentes que los *n*-alcanos que poseen un tiempo de elución similar en la cromatografía de gases (CG). Las relaciones pristano/*n*-C17 y fitano /*n*-C18 pueden ser empleadas para medir el grado relativo de biodegradación; crudos de ligera a moderadamente biodegradados poseen altas relaciones, en comparación a crudos no biodegradados.

**3.8.2.1.4- Resinas y asfaltenos:** Como consecuencia de la biodegradación selectiva de compuestos saturados y aromáticos, ocurre un incremento de la fracción NSO del crudo; una causa secundaria de este aumento, es la producción directa de compuestos heteroatómicos (principalmente especies oxidadas) por los microorganismos (Peters *et al.*, 2005).

### **3.8.3- Lavado por agua**

El lavado por agua es un fenómeno que se produce cuando existe interacción del agua con el crudo, donde las aguas meteóricas ingresan al yacimiento a través de fallas, fracturas y zonas de alta permeabilidad y consiste en la remoción gradual de la fracción de los hidrocarburos aromáticos en el rango de la gasolina tales como: metano, etano, benceno y tolueno (Hunt, 1995).

En la tabla 6, se presentan los compuestos solubles con su respectivo grado de solubilidad (Hunt, 1995).

Se considera que el proceso del lavado por agua y la biodegradación actúan conjuntamente en el proceso de alteración y llevan a la producción de yacimientos de crudos pesados (Bailey *et al.*, 1973; Hunt, 1995).

Tabla 6. Solubilidad de algunos hidrocarburos en agua (tomado del Escobar, 2008)

Hidrocarburo	Solubilidad (ppm)
<i>n</i> -Pentano	38
<i>n</i> -Hexano	9,5
<i>n</i> -Heptano	0,7
<i>n</i> -Octano	2,4
2,2,4-Trimetilpentano	156
Ciclopentano	55
Dimetilciclohexano	6
Benceno	1780
C <sub>2</sub> -benceno	146-170,5
C <sub>3</sub> -benceno	48,2-75,2
Tolueno	534,8
Etilbenceno	152
Isopropilbenceno	50
Naftaleno	31,3
Metilnaftalenos	24,6-25,8
2-etilnaftaleno	8
Fenantreno	1,1

Los efectos causados por el proceso de lavado por agua sobre los crudos son:

1. Disminución relativa en la concentración de hidrocarburos en los intervalos de átomos de carbonos que oscilan C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> y de naftenos frente parafinas; también disminuye el contenido de los hidrocarburos aromáticos, tales como: benceno, tolueno y xileno.
2. Disminución de la gravedad API producto de la eliminación de las fracciones más livianas.

### **3.8.4- Segregación gravitacional**

Es el proceso que altera la composición del crudo en respuesta a la acción de la gravedad, observándose que los compuestos de mayor masa molecular (resinas y asfaltenos) descienden en la columna de petróleo, mientras que los compuestos de menor masa molecular se concentran en la parte superior del yacimiento. Por otra parte, se puede dar por, procesos de inversión de gravedad que involucran una presión menor y más altas cantidades de gas al tope del yacimiento que en la base. Asimismo, la segregación gravitacional puede ocurrir por levantamiento de una estructura, ya cargada de hidrocarburos o por efectos tectónicos, logrando cambios súbitos en la presión y temperatura del yacimiento (Allen y Allen, 1990; Lira-Galeana *et al.*, 1994).

### **3.8.5- Condensación retrograda**

Este fenómeno es característico de yacimientos de gas y condensado. La condensación retrógrada es causada por las fuerzas que actúan sobre las moléculas de diferentes tamaños y dependen del balance de esas fuerzas. Cuando la presión disminuye, las fuerzas de atracción entre las moléculas livianas y pesadas es menor, debido a que las moléculas livianas se apartan mucho de las pesadas, cuando esto ocurre la atracción entre las moléculas pesadas se hace más efectiva ocasionando su condensación, por lo tanto se tiene que la fase líquida de un hidrocarburo se separa y se genera un sistema de fase de gas con la reducción de la presión (Tissot y Welte, 1984). Este fenómeno conlleva a que exista un enriquecimiento en compuestos del tipo asfaltenos y resinas en el crudo.

### **3.8.6- Fraccionamiento evaporativo**

Este proceso consiste en la pérdida anormal de compuestos livianos del crudo, en el intervalo de las gasolinas (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>), caracterizada por una volatilización preferencial de parafinas livianas de bajo masa molecular sobre los compuestos aromáticos de alta masa molecular en el crudo. Puede ser detectada en regiones del yacimiento asociadas con fallas o barreras de permeabilidad ineficientes, y su reconocimiento es importante porque este fenómeno permitirá la acumulación de condensados en niveles estratigráficos suprayacente (Thompson, 1987).

### 3.8.7- Desasfaltación

Es el proceso mediante el cual produce la floculación y precipitación de asfaltenos comúnmente en crudos de baja gravedad API (medianos a pesados), ocasionado por disolución de grandes cantidades de fluidos livianos y gases generados en el crudo, ya sea por alteración térmica en el yacimiento ocasionando la floculación de la fracción con mayor masa molecular, las cuales son transportadas durante la migración secundaria y alcanzan al yacimiento del crudo más pesado (Milner *et al.*, 1977; Tissot y Welte, 1984).

### 3.9- Geoquímica de yacimiento

Como se definió anteriormente, los yacimientos son estructuras geológicas complejas donde el petróleo almacenado puede distribuirse en distintos compartimentos y pueden ser afectados por la presencia de otros fluidos, provocando fenómenos tan distintos como la biodegradación o desasfaltación. Según Essensfeld y Barberri (2001), es importante describir los fluidos que se encuentran en el yacimiento, ya que permiten observar diferencias composicionales de los crudos, evaluar el yacimiento y definir si se encuentra dividido (compartimentalizado). Estos fluidos (petróleo, agua y gas) tienen propiedades que dependen de la presión y temperatura a la cual se encuentren sometidos (Nieves, 2012).

La evaluación de los parámetros como presión, volumen y temperatura (PVT) son muy costosos en la actualidad y no son concluyentes en definir los procesos de alteración (biodegradación, segregación gravitacional), en este sentido, la geoquímica de yacimiento adquiere un papel importante.

Durante los últimos años, la información geoquímica empleada en los estudios de tipo exploratorio ha incrementado su aplicación en las evaluaciones de yacimiento (Larter y Aplin, 1995), que a través de la fracción (C<sub>15-</sub>) permite determinar la existencia de discontinuidades (Kaufman *et al.*, 1990).

Además, la geoquímica de yacimiento junto con la estratigrafía, interpretación sísmica, petrofísica, análisis de presiones y análisis de producción e inyección, son consideradas herramientas útiles para crear modelos estadísticos y dinámicos de yacimientos más robustos y mejor soportados (Posada *et al.*, 2001).

### **3.10- Compartimentalización**

La historia de compartimentalización se remonta al año 1976 cuando Bradley y Powley (1976), introdujeron esta idea por primera vez. Estos autores identificaron en una cuenca sedimentaria la presencia de regiones aisladas hidráulicamente de sus alrededores por capas de roca relativamente delgadas de baja permeabilidad, que mantienen un gradiente de presión hidrostático constante dentro de ellas y diferente al de sus alrededores, a lo que llamaron a estas regiones "compartimentos de fluidos o de presión".

Un yacimiento puede estar subdividido en regiones o compartimentos, donde cada compartimento puede tener sus propias características de presión y fluido, lo que obstaculiza el desarrollo eficaz y efectivo de los campos petroleros y la subsiguiente recuperación de hidrocarburo (Flores y Martínez, 2010).

Basado en lo anterior, durante la producción de un campo petrolero los compartimentos son considerados unidades de flujo independiente (Flores y Martínez, 2010).

La compartimentalización es uno de los principales problemas en la explotación de yacimiento petrolero, ya que puede convertir un yacimiento relativamente grande y continuo en un grupo de pequeños yacimientos. Igualmente, un yacimiento puede estar compartimentalizado de dos maneras, de forma lateral o vertical. El primer caso es generado por sello tipo falla o variaciones laterales de capas arenosas con capas lutíticas con una baja permeabilidad. Mientras que el segundo caso, ocurre en regiones de la formación que están separadas por extensas zonas laterales de rocas de baja permeabilidad como lutitas, carbonatos o mantos asfálticos ("tar-mats") (Flores y Martínez, 2010).

Según Bradley y Powley en 1976, la compartimentalización suele visualizarse cuando se hace un ajuste histórico de los datos de presión y producción con los datos de modelado del yacimiento. En el caso de los compartimentos de presión se presentan varios comportamientos notables. Sus presiones internas pueden ser significativamente mayores o menores. Además, las presiones anormales en campos sedimentarios son un fenómeno a nivel mundial (Acosta y Blanco, 2008).

Conocer los compartimentos es de gran importancia para el entendimiento de los regímenes de flujo en el yacimiento que controlan la diagénesis, la migración y entrapamiento de crudos.

Las diferentes posibilidades de entrapamiento en un yacimiento compartamentalizado muestra la importancia del estudio de este fenómeno (Acosta y Blanco, 2008).

Para la medición de continuidad del yacimiento es necesario ver detalladamente la huella digital del crudo (fracción  $C_{15-}$ ), debido que los crudos presentes en un mismo campo pueden tener similar historia geológica y gravedad API, lo cual no permite diferenciar los crudos de composición similar. Es por ello, que el estudio de los compuestos livianos de un crudo (fracción  $C_{15-}$ ) en una cromatograma es vital para poder distinguir entre crudos con tales características (Vargas, 2000).

Asimismo, cuando se usa los fluidos del yacimiento para hacer determinación de continuidad, se debe considerar dos criterios importantes: 1) la huella digital del crudo y 2) crudos en el yacimiento que no están comunicados de manera vertical ni lateral y pueden tener significativamente diferentes huellas digitales (Vargas, 2000).

### **3.11- Técnicas analíticas utilizadas para el estudio de compartamentalización**

Una variedad de técnicas analíticas han sido utilizadas para el estudio de compartamentalización considerando los fluidos en el yacimiento, alguna de ellas serán nombradas y explicada a continuación:

#### **3.11.1- Técnicas cromatográficas**

La cromatografía de gases es una técnica analítica que permite separar los compuestos orgánicos e inorgánicos térmicamente estables y volátiles, los cuales son reportados a través de cromatogramas (Blanco y Cerda, 1998). Los métodos analíticos empleados para este tipo de estudio, están basados en una marcha geoquímica considerando análisis generales de propiedades de los crudos y técnicas de alta resolución como cromatografía liviana, biomarcadores e isótopos de carbono (Posada y Trinidad, 1999). Sin embargo, cuando el objetivo es la obtención de consistente y reproducibles huellas digitales de un crudo, la cromatografía de columna capilar con detector de ionización a la llama es la técnica más empleada.

### 3.11.1.1- Cromatografía gaseosa de crudo total o “Wholeoil” – análisis C<sub>5</sub>-C<sub>45</sub>.

Esta cromatografía identifica los compuestos *n*-alcanos y la mayor parte de los isoprenoides. Los crudos pueden ser comparados empleando el método “*fingerprints*” (huella digital) (Kaufman *et al.*, 1990). La selección de picos es realizada en la región de *n*-alcanos C<sub>10</sub> a C<sub>30</sub> y pueden ser diferentes para cada estudio. Asimismo, se determina el área de los picos con el objetivo de elaborar dendogramas y diagramas estrellas a partir de las relaciones entre las áreas de los compuestos orgánicos (Posada *et al.*, 2001).

### 3.11.1.2- Cromatografía gaseosa de la fracción liviana- análisis C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>

El análisis de los hidrocarburos livianos en la fracciones C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> es el de mayor uso en las interpretaciones de geoquímica de yacimientos (Thompson, 1988; Mango, 1987, 1990, 1994), ya que los hidrocarburos de dicha fracción son los más afectados por los procesos de alteración secundaria (lavado por agua, biodegradación y fraccionamiento evaporativo) en el yacimiento. Ahora bien, para el uso de esta técnica se debe contar con crudos no alterados y con un alto contenido de fracción liviana (Posada *et al.*, 2001).

Además, la identificación de la fracción liviana en el cromatograma y las relaciones entre ellas, permiten entender algunos procesos que afectan a los crudos dentro de un yacimiento ocasionando diferencia composicional (Posada *et al.*, 2001).

Debido a la alta presencia de picos en el cromatograma, es difícil nombrar los compuestos más importantes. En vez de eso, se trata a los cromatogramas como una huella digital de los crudos utilizando un estándar, es decir, un sistema numérico secuencial, donde a cada pico le es asignado un número, esto comienza con el primer compuesto eludido y continúa hasta el último (Posada *et al.*, 2001). Los picos seleccionados para la correlación son normalizados a partir de relaciones, compensando así las variaciones entre las muestras y al ruido de la línea base; dichas relaciones son calculadas entre picos adyacentes y entre picos donde la separación es muy pequeña, para así obtener una excelente reproducibilidad de estos (Posada *et al.*, 2001).

La correlación de cromatogramas puede realizarse de diversas maneras. Una por acercamiento e identificación visual de los picos. Este proceso es de gran importancia para la

comparación de patrones complicados cuando el número de crudos en estudio es pequeño (Posada *et al.*, 2001).

Otra metodología, es el uso de representaciones gráficas empleando igualmente el método de huella digital y los resultados son representados en gráficos de estrella, diagramas clúster, mapas y gráficos X vs. Y (Posada *et al.*, 2001).

### **3.11.1.3- Destilación simulada**

Rodríguez (2007), define la destilación simulada como el conjunto de métodos que utilizan la técnica de cromatografía de gases para caracterizar fracciones de petróleo permitiendo predecir una distribución de sus rangos de puntos de ebullición de los hidrocarburos. Las muestras son analizadas mediante la utilización de una columna de cromatografía empacada o impregnada con una fase líquida no polar que separa los hidrocarburos en función de sus puntos de ebullición y a través de un programa lineal de incremento de temperatura del horno del equipo, se obtiene el porcentaje de destilado del producto existente en el rango de temperatura correspondiente a cada fracción.

En los últimos años, la destilación simulada se ha utilizada para realizar correlación crudo-crudo considerando el porcentaje de destilado que presenta cada fracción del crudo con respecto a su temperatura de ebullición (Martínez, 2010).

### **3.11.2- Análisis de parámetros totales o “bulk”**

En los análisis de parámetros totales se determinan los valores de propiedades como gravedad API, y la concentración de elementos no hidrocarburos como azufre (S), níquel (Ni) y vanadio (V). Estos parámetros dan idea de algunos cambios por efectos de biodegradación, relaciones del ambiente de sedimentación y madurez térmica de la roca fuente e incluso permiten distinguir grupos o familias de crudos (Posada *et al.*, 2001).

### 3.11.3- Análisis de isótopos de carbono

La aplicación geoquímica de los análisis isotópicos ha sido objetivo de muchos estudios, ya que, son herramientas muy eficientes empleados en la determinación de madurez térmica y tipo de materia orgánica. Es por ello que se utiliza para hacer estudios de correlaciones entre petróleo y roca fuente (Posada *et al.*, 2001).

La biodegradación tiene muy pocos efectos sobre la composición isotópica del carbono en el petróleo (Sun *et al.*, 2005). Investigaciones realizadas sobre bacterias, han demostrado que la composición isotópica de  $^{13}\text{C}$  para los *n*-alcanos de  $^{12}\text{C}$  en adelante, no se ve afectada por la biodegradación. Además, los distintos procesos que tienen lugar durante la generación de hidrocarburos, migración acumulación y alteración en el yacimiento no dan lugar a cambios en las composiciones isotópicas, con lo cual los valores se mantienen constante (Sun *et al.*, 2005).

### 3.11.4- Pirólisis en asfaltenos

La técnica de pirólisis en asfaltenos consiste en la descomposición térmica de los asfaltenos presente en los crudos (Behar y Pelet, 1985). En los últimos años, esta técnica se ha utilizado para la caracterización geoquímica de yacimiento en crudos que presenten alto grado de biodegradación, por lo que al no mostrar la fracción liviana ( $\text{C}_{15-}$ ) es difícil realizar la caracterización geoquímica convencional utilizando la huella digital del crudo. Esta huella permiten definir procesos de alteración y a su vez identificar la posible existencia de uno o más compartimentos (Magnier y Huc, 1995).

Considerando lo expuesto anteriormente, varios autores explican que los compuestos orgánicos productos de la pirólisis ( $\text{C}_8$  y  $\text{C}_{35}$ ) mantienen la huella digital del crudo y apoya la aplicación de los asfaltenos para la correlaciones entre crudos, ya que pueden suplir e incluso reemplazar en el caso de crudos biodegradados la información dada por las distribuciones de hidrocarburos presente en el yacimiento. Por consiguiente, los análisis de la fracción de saturados obtenidos a través de la pirólisis son una herramienta adecuada para estudios de correlación y utilizada para la identificación de variaciones en la composición de los crudo en un yacimiento petrolero (Behar *et al.*, 1984; Pelet *et al.*, 1986; Cassani y Eglinton, 1986; Magnier y Huc, 1995; Lehne y Dieckman, 2010).

Magnier y Huc (1995), realizaron estudios geoquímicos de yacimientos considerando relaciones de compuestos orgánicos obtenidos de la pirolisis en asfaltenos, con el objetivo de realizar diagramas de estrellas y definir la heterogeneidad composicional de los crudos en el yacimiento. A continuación (tabla 7) se presenta las relaciones utilizadas para elaborar los diagramas de estrellas (figura 4).

Tabla 7. Compuestos obtenidos a través de la pirolisis y utilizados para realizar los diagramas de estrellas (Magnier y Huc, 1995).

A		B		A/B
2,6-dimetilnonano	131	1-metil, 2-N,propilbenceno	126	131/126
2-metildodecano	234	2,6,10-trimetilundecano	251	234/251
1-metil, 2-etilbenceno	83	2,6-dimetiloctano	132	83/132
2,6-dimetildecano	214	5-metilindano	191	214/191
2-metilundecano	215	5-metilindano	191	215/191
2,6,10-trimetildodecano	265	3-metiltridecano	254	265/254
2,6-dimetilundecano	233	3-metildodecano	235	233/235
2,6-dimetilheptano	91	3-etilheptano	96	91/96
2,6-dimetiloctano	132	1,2,4-trimetilbenceno	80	132/80
2,6-dimetilheptano	91	orto-xileno	75	91/75
2,6,10-trimetilundecano	251	3-metildodecano	235	251/235
2,6-dimetilnonano	131	1-metilindano	125	131/125
2,6-dimetiloctano	132	metil, propil CYC6	175	132/175
2-metiloctano	92	3-etilheptano	69	92/69
<i>n</i> -tridecano	249	2,6-dimetilundecano	233	249/233
2,6-dimetilnonano	131	2,5-dimetilnonano	130	131/130
2-metilhexano	28	2,3-dimetilpentano	26	28/26
2,6,10-trimetiltridecano	282	4-metiltetradecano	267	282/267
<i>n</i> -octano	73	4-metiloctano	101	73/101
meta-xileno	72	Etilbenceno	70	72/70
2,3-dimetilheptano	88	4-metilcano	101	88/101
2,3-dimetilheptano	88	2,4-dimetiloctano	89	88/89
1-metil,2-N,propilbenceno	126	3-metildecano	141	126/141
Etilbenceno	70	1,1,3,4-tetrametilpentano	78	70/78
3-etilheptano	96	dimetil, Etil CYC5	113	96/113
1-metil, 3-etilbenceno	84	2,6-dimetiloctano	132	84/132
<i>n</i> -propilbenceno	118	metil, propil CYC6	175	118/175
<i>n</i> -dodecano	231	<i>n</i> -undecano	211	231/211
dimetil,etilCYC5	113	<i>n</i> -nonano	117	113/117
4-metilheptano	69	2,2-dimetilhexano	57	69/57
2,4-dimetilhexano	61	2-dimetilciclohexo	52	61/52

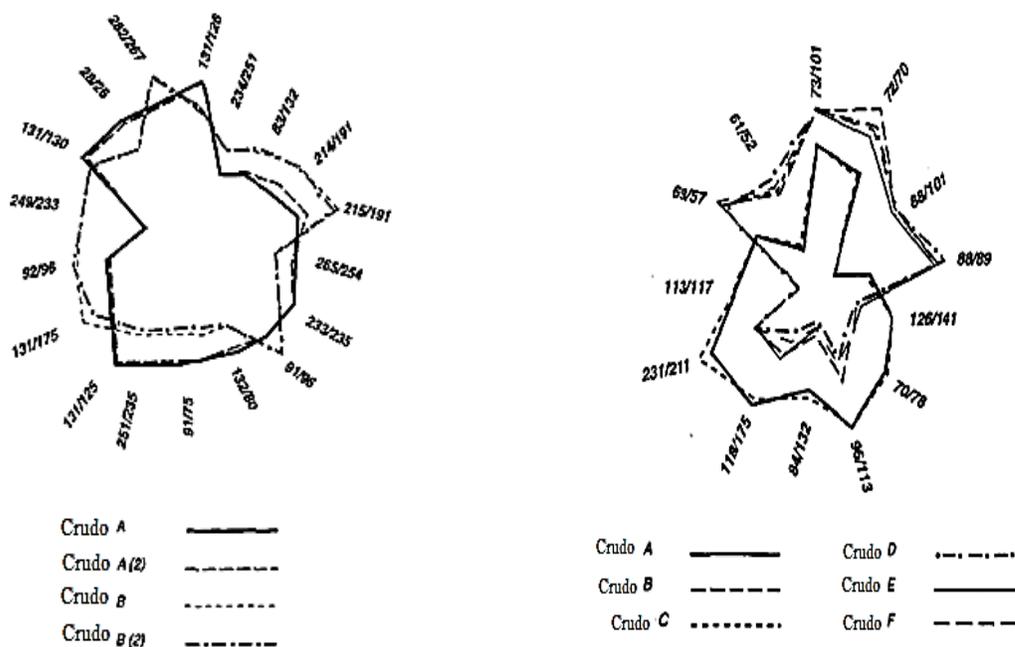


Figura 4. Diagramas de estrellas (tomadas del Magnier y Huc, 1995).

### 3.12- Herramientas utilizadas para el estudio de compartimentalización de yacimiento

Para realizar el estudio de compartimentalización utilizando las metodologías propuestas por Thompson (1988), Mango (1990) y Halpern (1995), se debe considerar la fracción liviana del crudo (fracción  $C_{15}^-$ ), el cual consiste en compuestos con menor a quince átomos de carbono. Además, existen otras herramientas para la determinación de compartimentalización, que pueden ser: estadística multivariada utilizada para distinguir familias de crudos agrupándolos según sus composiciones química, salinidad del agua de formación y para crudos pesados se consideran los compuestos producto de la pirólisis de los asfaltenos.

Mango (1990), propone trabajar con los compuestos  $C_7$  dentro de la fracción de hidrocarburos livianos, ya que son menos volátiles que  $C_5$ - $C_6$  y contienen menos isómeros que  $C_8$  y  $C_9$ , por lo que resulta relativamente más sencilla su separación cromatográfica. Asimismo, los hidrocarburos de bajo masa molecular proveen información detallada que pueden relacionarse con el ambiente de depositación, la madurez térmica del crudo, los procesos de alteración post-entrapamiento y la temperatura de expulsión del crudo (Elsinger, 1993).

Es por ello, que la fracción C<sub>15</sub>- es la de mayor uso en las interpretaciones de geoquímica de yacimientos, ya que es considerada la huella digital del crudo (Thompson 1988; Mango, 1987, 1990, 1994.), dado que a partir de la misma se pueden establecer los procesos de alteración, tales como, lavado por agua, biodegradación y fraccionamiento evaporativo, así como también definir compartimentalización de yacimiento.

### 3.12.1- Metodología de Thompson

Thompson (1988), presenta el gráfico de parafinicidad vs. aromaticidad donde relaciona la parafinicidad con el fraccionamiento evaporativo, y parafinicidad (*n*-C<sub>7</sub>/metilciclohexano) con la madurez del crudo. A través del gráfico, Thompson clasifica los crudos de acuerdo al tipo de alteración, sea este fraccionamiento evaporativo, madurez, lavado por agua y biodegradación, separándolos en regiones tal como se muestra en la figura 5, donde el sentido de las flechas indican una tendencia de incremento en el proceso o bien que el proceso es más avanzado.

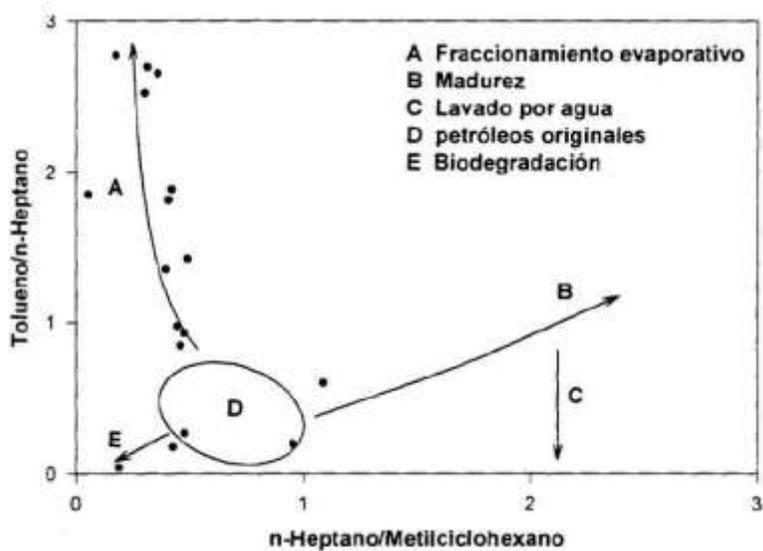


Figura 5. Gráfico de parafinicidad vs. aromaticidad de Thompson (Thompson, 1988).

### 3.12.2- Metodología de Mango

Mango (1987), encontró que existen parámetros invariantes que pueden ser útiles para establecer correlaciones y clasificaciones válidas entre crudos livianos y condensados. Así, las

relaciones consideradas por Mango especifica que el porcentaje en masa del (2-metilhexano + 2,3-dimetilpentano) vs. (3-metilhexano + 2,4-dimetilpentano) permanecen constantes en crudos de una misma familia, por lo que una serie homologa de crudos se asocia con una elevada invariancia de dicha relación. La figura 6, muestra la relación planteada por Mango, la cual permite definir familias de crudos considerando una tendencia lineal para aquellos crudos de una misma familia y en caso contrario crudos de distintas familias.

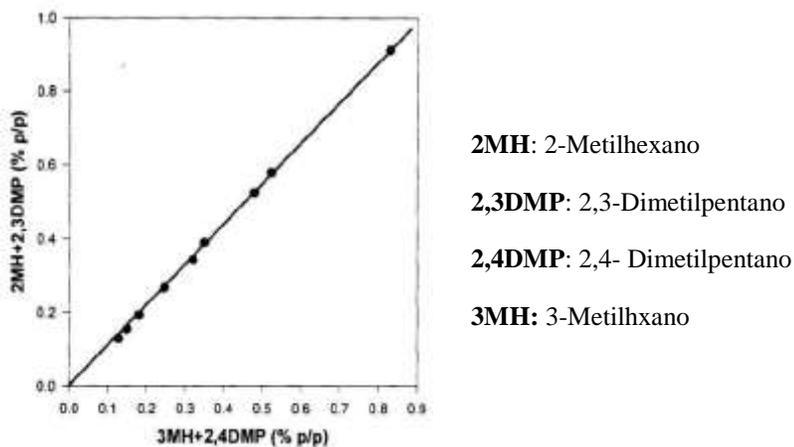


Figura 6. Gráfico de invariancia de Mango para crudos de la Cuenca Sabine (Mango, 1987).

Adicionalmente, Mango propone dos gráficas (figura 7 y 8) complementarias para clasificar crudos, considerando las relaciones P3 vs. (P2+N2) y P2 vs. (N2/P3), dichos gráficos son referentes a las cuencas Midland (Texas, USA) y Sabine (golfo de México), donde:

P2= 2-metilhexano + 3-metilhexano

N2= 1,1-dimetilciclopentano + 1,3-dimetilciclopentano (cis + trans)

P3: 2,2-dimetilheptano + 2,4-dimetilpentano + 3,3-dimetilpentano + 2,3 dimetilpentano + 3-etilpentano.

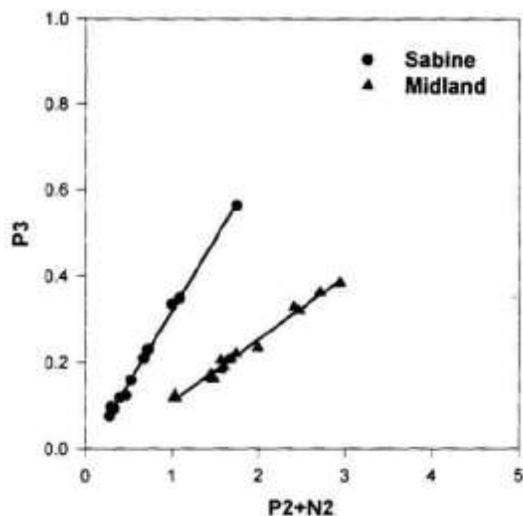


Figura 7. Gráfico de origen P3 vs. (P2+N2) para las cuencas Sabine y Mindland (Mango, 1990).

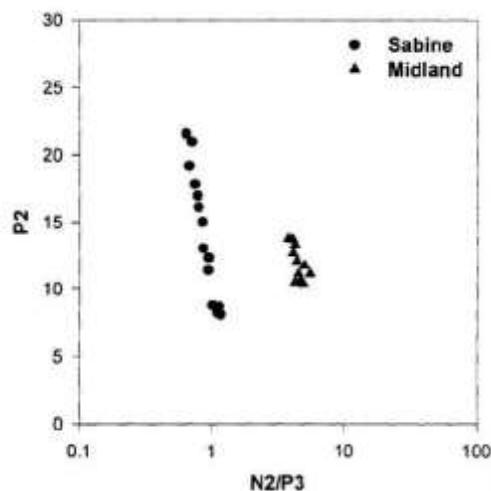


Figura 8. Gráfico de P2 vs. N2/P3 para las cuencas Sabine y Mindland (Mango, 1990).

La figura 7, corresponde al gráfico de P3 vs. (P2+N2) y se basa en que los metilhexanos, los dimetilpentano y los dimetilciclopentanos, son variables dependiente del tipo de materia orgánica presente en la roca fuente del petróleo; por lo tanto, permanecen constantes para una serie homologa de crudos como puede observarse en el ejemplo de las cuenca Midland y Sabine (Mango, 1990).

En la figura 8, se muestra el gráfico de P2 vs. (N2/P3), el criterio establecido por Mango (1990) consiste en que N2 y P3 son productos generados a partir de P2, por lo cual, independientemente de la alteración térmica, su relación debe ser muy similar para una serie homologa de crudos. Mientras más vertical sea la tendencia de los crudos más homologa será la relación, tal como se presenta en la serie de la cuenca Midland, el cual es más vertical con respecto de la serie Sabine.

En la figura 9, se presenta un cromatograma de crudo condensado donde se observan todos los compuestos utilizados por Mango (1990) para definir sus relaciones (Ten Haven, 1996).

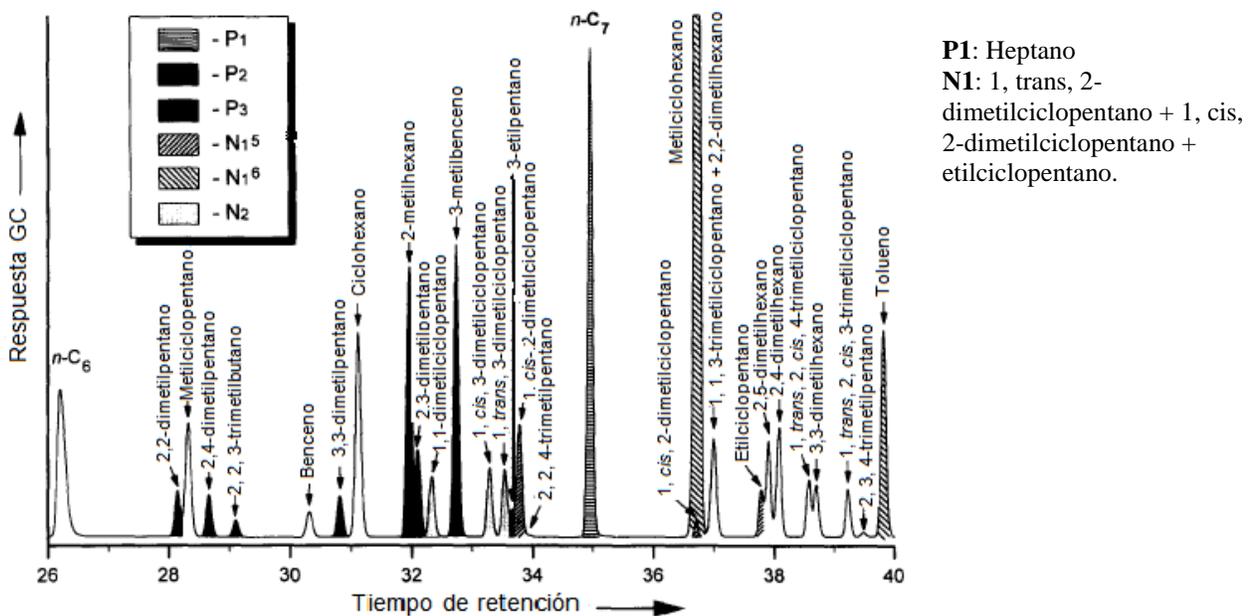


Figura 9. Cromatografía de gas de un crudo condensado donde aparecen todos los compuestos utilizados en los parámetros de Mango (Ten Haven, 1996).

### 3.12.3- Metodología de Halpern

Halpern (1995), utiliza dos diagramas de estrellas para realizar una clasificación y comparación de crudos con la finalidad de establecer diferencias composicionales y determinar la posible compartimentalización en el yacimiento. Los diagramas de estrellas planteado por Halpern están compuestos por 5 ó 8 ejes, cada eje corresponde a un parámetro y cada parámetro posee una relación entre compuestos orgánicos, dichos compuestos se encuentran en la fracción

liviana del crudo (fracción C<sub>15</sub>-). En la tabla 8, se muestran los parámetros con sus respectivas relaciones utilizados por Halpern (1995) para elaborar los diagramas de estrellas considerando parámetros de C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> corresponden al diagrama de 5 ejes, mientras que los parámetros de Tr1 a Tr8 pertenecen al diagrama de 8 ejes.

Tabla 8. Parámetros usados para la correlación y alteraciones del diagrama de estrella (Halpern, 1995).

Parámetros	Relaciones
C <sub>1</sub>	2,2-dimetilpentano/P3
C <sub>2</sub>	2,3-dimetilpentano/P3
C <sub>3</sub>	2,4-dimetilpentano/P3
C <sub>4</sub>	3,3-dimetilpentano/P3
C <sub>5</sub>	3-etilpentano/P3
Tr1	Tolueno/1,1-dimetilciclopentano
Tr2	<i>n</i> -C <sub>7</sub> /1,1-dimetilciclopentano
Tr3	3-metilheptano / 1,1-dimetilciclopentano
Tr4	2-metilheptano/ 1,1-dimetilciclopentano
Tr5	P2/1,1-dimetilciclopentano
Tr6	1,2-dimetilciclopentano/1,1-dimetilciclopentano
Tr7	1,3-dimetilciclopentano/1,1-dimetilciclopentano
Tr8	P2/P3
P2	2-metilciclohexano
P3	2,2-dimetilciclopentano + 2,3-dimetilpentano + 3,3-dimetilpentano + 3-etilpentano

Como ejemplo se tiene los diagramas de estrellas (figura 10 y 11) para los crudos de Arabia Saudita, donde Halpern (1995) trata de determinar diferentes familias de crudos, la Arab D (Jurásico) y la Khuff (Pérmico); para posteriormente determinar a cuál de ellas corresponde la muestra 9x13 Annulus.

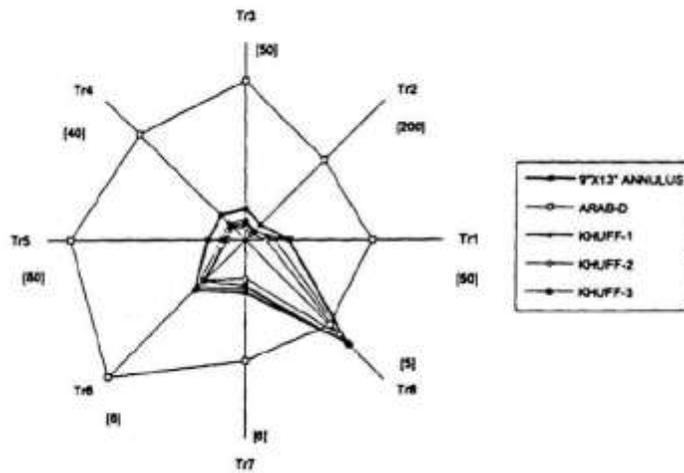


Figura 10. Diagrama de estrella de Halpern para determinar alteración del crudo de Arabia Saudita (Halpern, 1995).

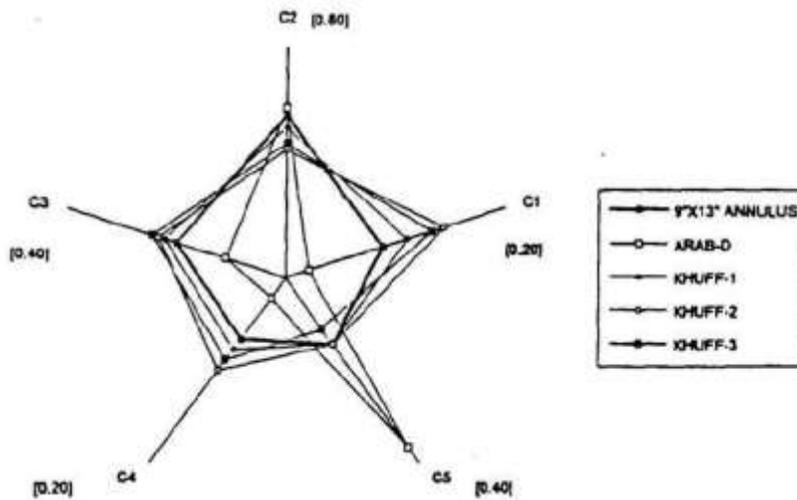


Figura 11. Diagrama de estrella de Halpern para determinar correlación entre crudos de Arabia Saudita (Halpern, 1995).

El diagrama de 8 ejes (figura 10), es utilizado para identificar tipo de alteración (biodegradación, lavado por agua y evaporación), mientras que el de 5 ejes (figura 11) permite realizar correlación en términos de origen y grado de madurez (Halpern, 1995).

Para el caso del diagrama de 8 ejes se considera lo siguiente:

El eje Tr1, mide la disminución de tolueno (más soluble en agua) y es útil para determinar el proceso del lavado por aguas, es decir, mientras menor concentración de Tr1 se presente, el proceso de alteración que predomina es el de lavado por aguas. Las relaciones restantes miden biodegradación (Tr2 a Tr8), donde el eje Tr8 expresa la relación más resistente y estable con respecto a la biodegradación, y esta resistencia disminuye hacia el eje Tr2.

Por otra parte, el diagrama de estrella de 5 ejes está formado por relaciones que son estables a los procesos de alteración y que están relacionados con el origen de los crudos. Esto significa que las relaciones son invariantes virtualmente dentro de una misma familia, pero que muestran cambios significativos entre los crudos de diferentes familias. Lo indicado anteriormente se determina de la siguiente manera:

Las relaciones  $C_1$  a  $C_5$  son utilizadas para monitorear fraccionamiento evaporativo y migración entre muestras de una misma familia (Halpern, 1995).

Thompson (1983, 1987, 1988) publicó una serie de trabajos que proveen información de origen y madurez en la fracción liviana de crudos no alterados, y permiten interpretar procesos de transformación en el yacimiento, como la degradación bacteriana y fracción de fase. Mango (1987, 1990, 1994) y Ten Haven (1996) afirmaron que algunos componentes de la fracción de hidrocarburos  $C_7$  en el crudo se pueden utilizar para indicar madurez, ambiente depositacional y tipos de alteración. Halpern (1995), utilizó relaciones de compuestos  $C_7$  para correlacionar crudos (condensado-liviano) y evaluar grados relativos de transformación post-generativa entre crudos. Asimismo, Thompson (1988) explica que el mal tratamiento de la muestra (muestreo, manejo o almacenamiento) implica un proceso de evaporación de los componentes presente en la misma, lo cual ocasiona un efecto crítico en la obtención de resultados confiables, debido a que diversos factores como el masa molecular, estructura isomérica, tipo de hidrocarburo (lineal, ramificado, cíclico o aromático), en general la composición del petróleo, juegan un determinante papel en las velocidades de evaporación.

### 3.12.4- Biomarcadores

Los biomarcadores son compuestos orgánicos complejos, constituidos por carbono, hidrógeno y otros elementos, los cuales pueden estar presentes en la materia orgánica en sedimentos, rocas y crudos cuyas estructura puede ser relacionada con su precursor orgánico hallado en organismos, los cuales corresponden a plantas superiores, fitoplancton, zooplancton, restos de animales, algas y bacterias. La estructura orgánica de un biomarcador exhiben pocos o ningún cambios durante las etapas de maduración de la materia orgánica (diagénesis y catagénesis) (Peters *et al.*, 2005). Los biomarcadores son útiles debido a que son empleados para establecer:

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

Para identificar los biomarcadores de la fracción saturada, se realiza mediante análisis de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas obteniendo una distribución denominada fragmentograma o cromatograma de masa, con relaciones masa/carga ( $m/z$ ) específicas. Los iones monitoreados son el 191 (terpanos) y el 217 (esteranos), donde se identifican los biomarcadores comúnmente empleados como parámetros geoquímicos, para deducir ambiente de sedimentación de la roca fuente, madurez térmica y biodegradación (Posada *et al.*, 2001; López, 2013). Para los estudios de yacimientos, las relaciones entre los biomarcadores identificados son utilizados para realizar diagrama de estrella, mapas y gráficos; siendo de utilidad para observar diferencias sutiles que podrían sugerir compartimentalización (Posada *et al.*, 2001).

### 3.12.5- Salinidad del agua de formación

Autores como Rahimpour (2006), han llegado a la conclusión que la salinidad del agua de formación varia con la porosidad de la arcilla adyacente. Si la arcilla esta compactada disminuye la porosidad y aumenta la salinidad. En caso de que la arcilla no se encuentre compacta la porosidad aumenta y la salinidad disminuye.

Por otra parte, la composición del agua de formación varía en un yacimiento compartimentalizado produciendo cambios en la composición isotópica (isótopos de oxígeno y estroncio), originada por la interacción entre roca y agua en los compartimentos (Smalley, 1992; Rahimpour, 2006).

Una de las maneras de monitorear la composición isotópica del agua de formación, es considerando la relación isotópica del estroncio ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ). Debido a que este elemento no se fracciona durante la precipitación o disolución de las sales en el yacimiento, permitiendo determinar barreras de permeabilidad al considerar los cambios repentinos en la concentración de estroncio, con lo que es posible definir una compartimentalización (Smalley, 1992).

El problema principal del análisis de la relación isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , es la contaminación con el lodo de perforación que puede presentar el núcleo al momento de la toma de muestra. Por fortuna, se puede determinar si la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  presenta sensibilidad a la contaminación, esto comparando la relación del contenido de estroncio en el agua de formación con el más alto contenido del lodo de perforación (Rahimpour, 2006).

### 3.12.6- Programas estadístico multivariado

En el programa estadístico multivariado se emplean técnicas que permitan agrupar valores. El análisis de agrupamiento o análisis de *clúster*, consiste en agrupar los crudos basándose en las similitudes que hay entre uno y otro. La medida de similitud es usualmente la distancia euclideana entre las muestras en espacios de n-dimensiones. El resultado de estos análisis es un gráfico comúnmente referido como un dendograma, el cual, ilustra los grupos formados en el plano XY, las muestras identificadas (eje X) y la distancia entre las muestras o grupos (eje Y). El análisis de *clúster* es particularmente usado para correlacionar crudos, cuando

el número de crudos y relaciones son grandes (Vargas, 2000). En la figura 12 se muestra un dendograma de crudos pertenecientes de la Formación Caballo; observándose la presencia de cuatro familias de crudos agrupadas por tener composiciones similares.

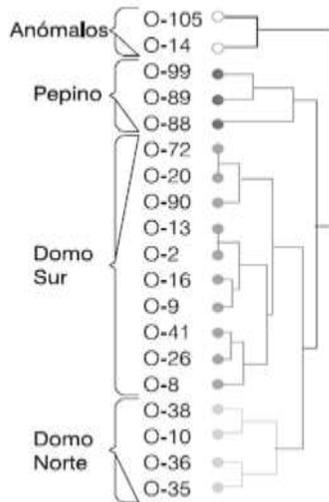


Figura 12. Dendograma (tomado de Posada *et al.*, 2001).

### 3.12.7- Presión y profundidad

Al realizar un gráfico de presión vs. Profundidad, se pueden definir familias de crudos de cada pozo. Un yacimiento con presencia de dos o más familias de crudos es considerado un yacimiento compartimentalizado. En la figura 13, puede observarse un ejemplo del campo Colorado de la Formación Mugrosa (Estados Unidos), donde hay diferencias entre los crudos a una profundidad de 3500 pies, indicando la existencia de compartimentos (Flores y Martínez, 2010).

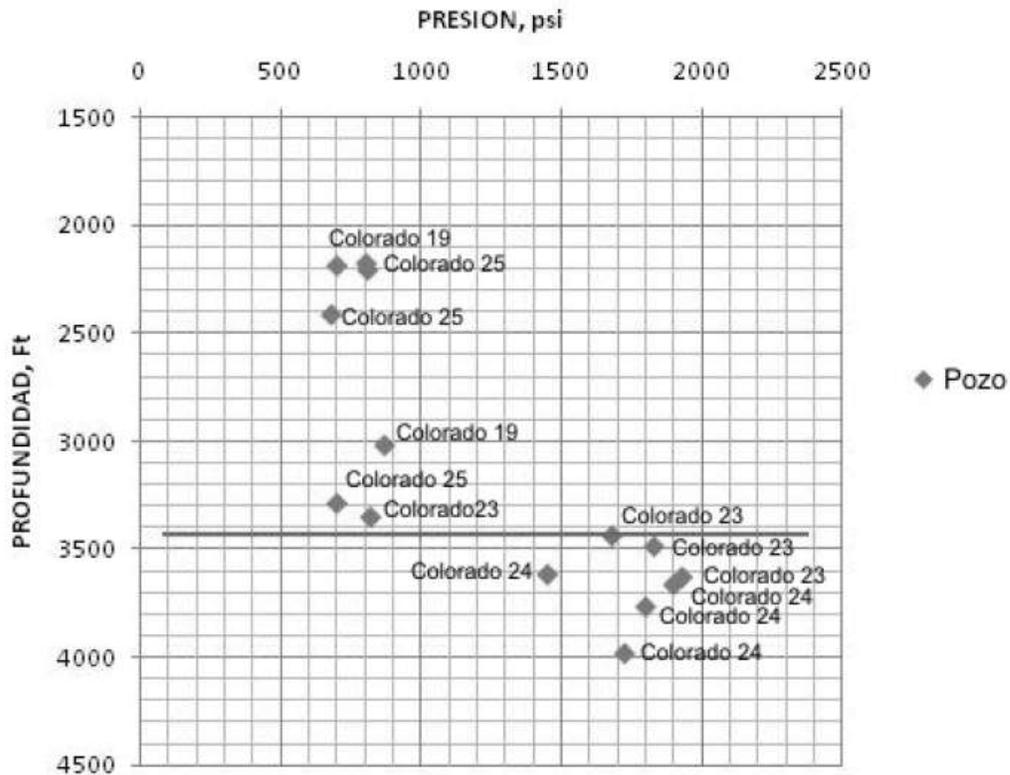


Figura 13. Profundidad vs. presión del campo Colorado (tomado Flores y Martínez, 2010).

### 3.13- Antecedentes

A continuación se presentan trabajos asociados a estudios de geoquímica de yacimiento considerando la pirolisis de asfaltenos como herramienta para definir la existencia de compartamentalización la investigación.

#### 3.13.1- Magnier C. y Huc A., 1995

Emplearon la técnica de pirólisis en asfaltenos como procedimiento alternativo, basándose en la huella digital de los hidrocarburos procedentes de la degradación térmica de los asfaltenos en el laboratorio.

Los autores utilizaron crudos de baja gravedad API de los campos Hosting y de un campo abandonado, estudiados cada uno por separados. En el campo Hosting se observó diferencia

composicional reflejándose así en los diagramas de estrellas (figura 14) y definiendo la existencia de dos compartimentos.

En el caso del pozo abandonado se presenta crudos muy alterados, los hidrocarburos producto de la pirólisis permitieron definir la presencia de un yacimiento heterogéneo evidenciándose en los diagramas de estrellas realizadas (figura 15).

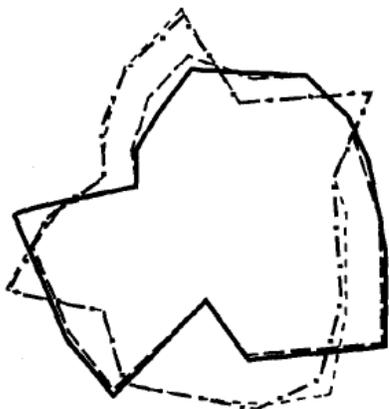


Figura 14. Diagrama de estrella del pirolizados de los crudos del campo Hosting

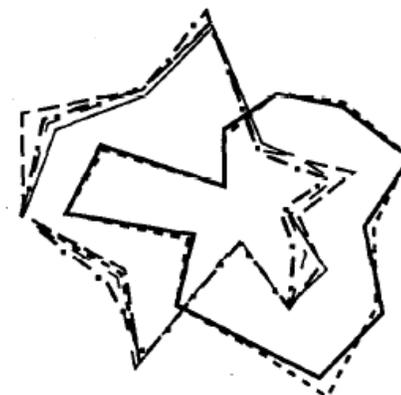


Figura 15. Diagrama de estrella de los pirolizados de crudos del campo desconocido

Los autores concluyen que el método utilizado en su investigación puede ser una herramienta potencial para estudio de compartimentalización, especialmente cuando el crudo se encuentre alterado por procesos post-entrapamiento, tales como: lavado por agua o biodegradación.

### 3.13.2- Tocco R. y Alberdi., 1998

Realizaron análisis geoquímico evaluando la distribución de los hidrocarburos considerando las fracciones  $C_{15-}$  y  $C_{15+}$  a 38 crudos de varias arenas productoras en la Formación Misoa del campo Lago centro, ubicado en el Lago de Maracaibo al oeste de Venezuela

Según los análisis, los autores indicaron que las muestras provienen de la misma roca fuente (Formación La Luna) y que fueron formadas durante las primeras fase de generación y producción de hidrocarburos. Los diagramas de estrellas y las relaciones entre compuestos de los

crudos analizados indican compartimentalización vertical del yacimiento, presentando diferencia composicional

### **3.13.3- Posada C.R.; Rangel A.; Rodríguez P.; Pérez L.E.; Gaviria R., 2001.**

Realizaron estudios a veinte muestras crudo liviano del campo Orito localizado en la cuenca del Putumayo al sur de Colombia, con el fin de establecer mediante caracterización geoquímica, la existencia de compartimentalización del yacimiento en la Formación Caballo. Para los análisis, utilizaron parámetros totales (*bulk*), cromatografía gaseosa de crudo total, cromatografía gaseosa de fracción liviana, biomarcadores e isótopos de carbono. Los resultados fueron observados a través de diagramas de estrella, gráficos XY, dendogramas y mapas de isovalores.

Según los resultados definieron compartimentalización para el yacimiento en la Formación Caballos. La compartimentalización obedecía a fallas estructurales que influyeron en el momento de llenado de la trampa y que han actuado como sellos parciales aislando los sectores y ocasionando heterogeneidad en la composición del crudo.

### **3.13.4- Lehne E., 2008**

Ejecutó un estudio geoquímico de yacimiento a 10 crudos (4 crudos biodegradados y 6 crudo no biodegradados) de Nigeria y a 16 rocas fuentes. Una de las técnicas utilizadas para el estudio geoquímico fue la pirólisis en asfaltenos, con la finalidad de utilizar los productos de la pirólisis para observar diferencia composicional.

Los resultados obtenidos de la técnica anteriormente indicada, permitieron al autor definir la existencia de discrepancia en la aromaticidad, en las relaciones de alcano/alquenos, y en el contenido del porcentaje de azufre orgánico presente en los crudos analizados. El autor concluye que la variación en los resultados obtenidos se debe a la existencia de un yacimiento compartimentalizado, producto de los diferentes procesos post-entrapamiento que se llevaron a cabo en el yacimiento.

### **3.13.5- Theuerkorn K., 2012**

Realizó estudio de caracterización de yacimiento usando la fracción de asfaltenos a 139 muestras, además de dos (2) rocas fuentes pertenecientes al campo Heidrun ubicado en el mar del norte de Noruega. El autor determino variación en composición entre las muestras estudiadas considerando la técnica de pirolisis en asfaltenos, observando diferencias significativas en lo que se refiere a niveles de biodegradación, tomando en cuenta la relación entre la aromaticidad y la gravedad API. Además relaciono el porcentaje de saturación de agua que se encontraban presente en diversas zonas del yacimiento, y las asocio con los diferentes niveles de biodegradación que presentaban los distintos crudos estudiados; concluyendo así, la existencia de dos compartimentos, uno ubicado al este y el segundo al oeste del campo.

### **3.14- Ubicación geográfica del área de estudio**

El campo Melones está enmarcado dentro de las coordenadas UTM (N.-953100, E.-390800, N.-971900, E.-428000) con datúm geodésico ubicado en la Canoa, estado Anzoátegui. Las muestras de crudos utilizadas en este trabajo de investigación provienen de la arenisca U6 del campo Melones, el cual, geológicamente está situado en el borde del flanco sur de la Cuenca Oriental de Venezuela en el área mayor de Oficina de la Subcuenca de Maturín, aproximadamente a 45 kilómetros al sureste del campo San Tomé, estado Anzoátegui. Posee una extensión de 699 km<sup>2</sup> aproximadamente. Limita al norte con el campo Levas, al sur con el campo Cariña, al este con el campo Dobokubi y al oeste con los campos Miga, Merey, Oleos y Bare. En la figura 16, se presenta el campo Melones junto a la ubicación de los cabezales de pozos correspondientes a dicho campo.

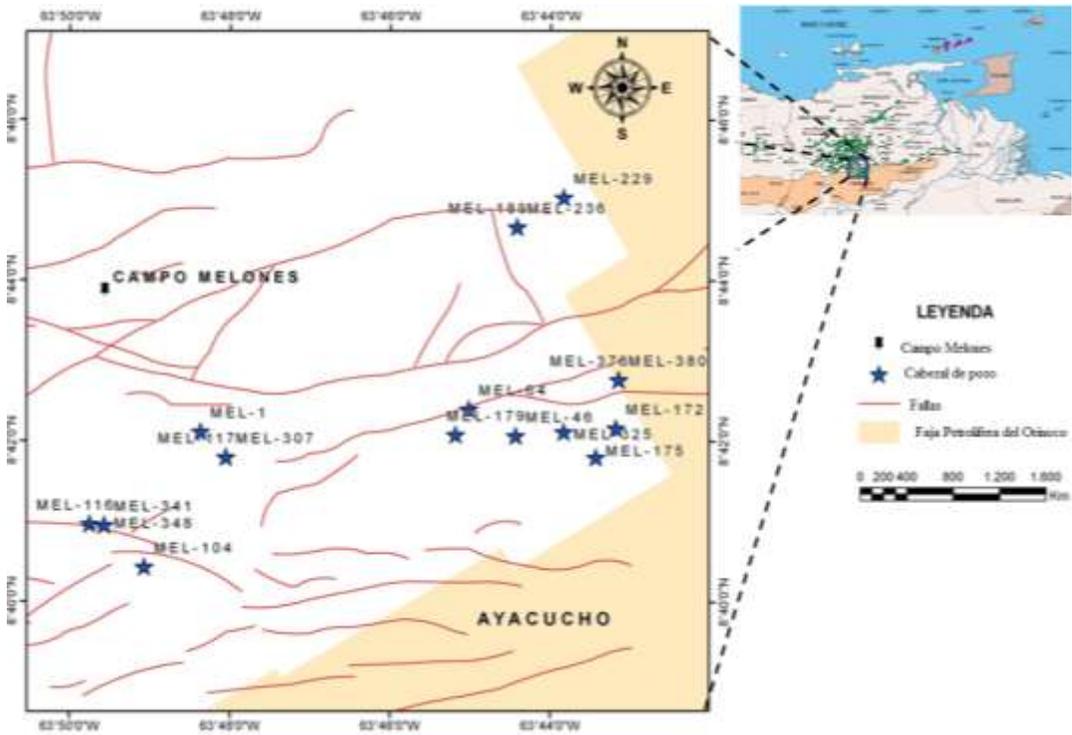


Figura 16. Ubicación del campo Melones.

### 3.15- Descripción del área del campo Melones

El modelo estructural de la zona indica que hacia el sur del corrimiento de Anaco, en el Área Mayor de Oficina, el régimen estructural es extensivo, representado por un homoclinal con un buzamiento entre 2° y 4° hacia el norte, cortado por una serie de fallas normales, la mayoría de ellas con buzamiento norte (figura 17) (González *et al.*, 1980).

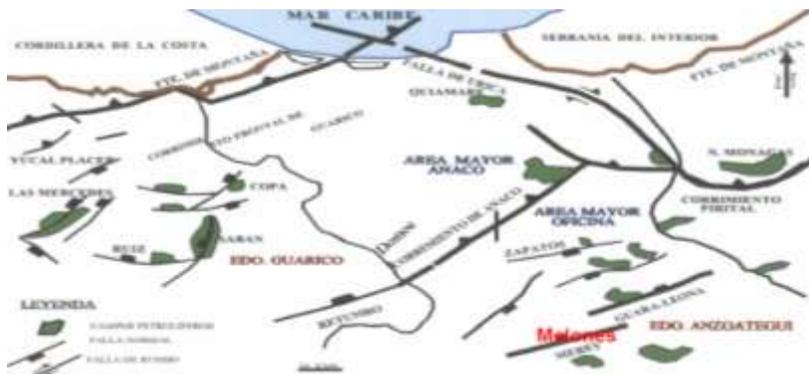


Figura 17. Cuenca Oriental de Venezuela (González *et al.*, 1980).

En general se observan dos sistemas preferenciales de fallamiento: Un sistema de rumbo noroeste-sureste, las cuales son interceptadas por fallas de rumbo noreste- suroeste. El sistema de fallas principales de rumbo noreste, presenta desplazamientos verticales de aproximadamente 200 pies, la intersección de estos patrones de fallas originan el entrampamiento de estos grandes volúmenes de hidrocarburos (Figura 18). En general, los yacimientos petrolíferos se localizan al norte de estas fallas (González *et al.*, 1980).



Figura 18. Diagrama de un corte estructural de la Cuenca Oriental de Venezuela.

#### 4.- MARCO METODOLÓGICO

En el siguiente esquema (figura 19) se presenta la metodología empleada en la investigación.

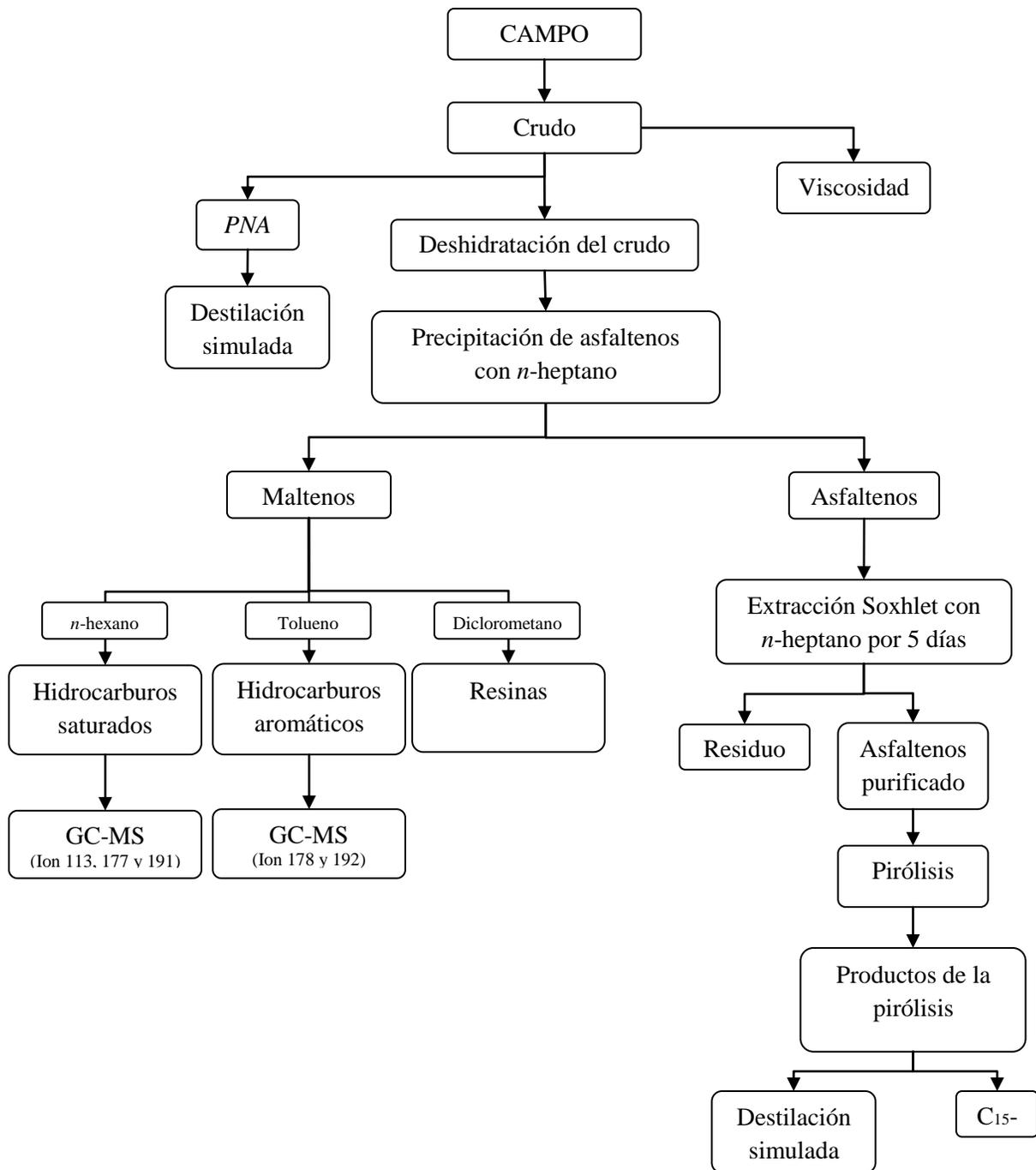


Figura 19. Esquema experimental del procedimiento.

#### 4.1- Campo

La campaña de recolección de muestras fue realizada en la segunda semana de enero de 2015, en la arenisca U6 del campo Melones. La toma de muestra se realizó en cabezal de pozo utilizando un sistema de trasvase (tubos y llaves que permite el control de la presión al momento de envasar el crudo) el cual es adaptado a la boquilla (conectar) del cabezal de pozo (figura 20), se recolectaron siete (7) muestras para la determinación de la fracción PNA (por duplicado); con envases ámbar de 250mL y septum (figura 21A y B) y siete muestra de crudo total; en envases de polietileno lineal no pigmentado con una capacidad de 2 litros (figura 21C), para determinar la concentración de vanadio, níquel y azufre, separación SARA, viscosidad y pirólisis de asfaltenos.

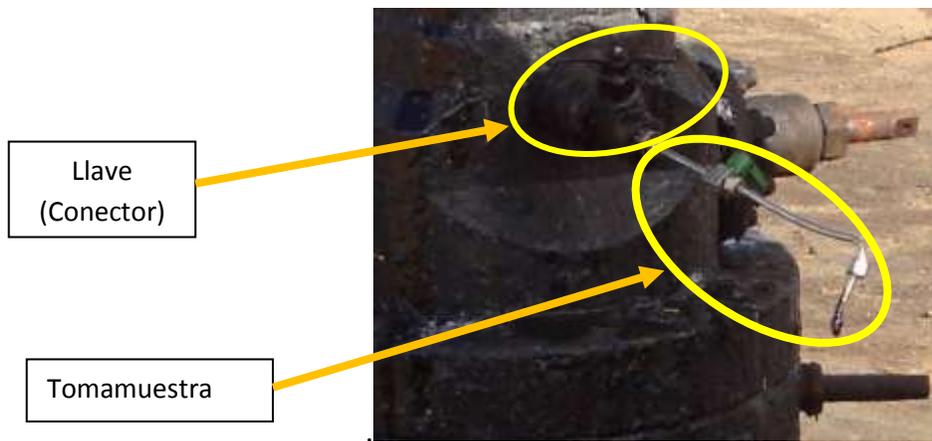


Figura 20. Cabezal de pozo donde se toma las muestra

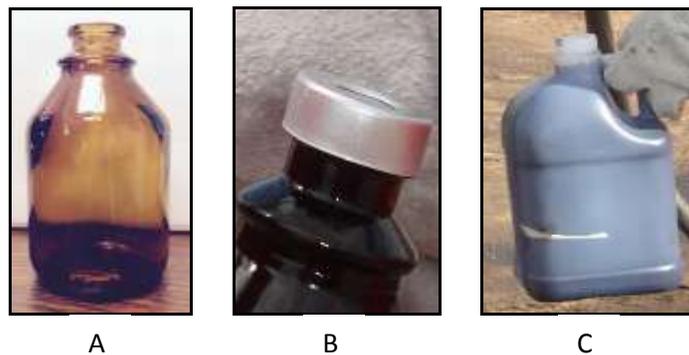


Figura 21. Envase ámbar para la toma de muestra de crudo (A), septum (B) y envases de polietileno lineal no pigmentado con una capacidad de 2 litros

Las muestras fueron etiquetadas según la rotulación mostrada en tabla 9 y posteriormente trasladadas a los laboratorios de PDVSA-INTEVEP y los laboratorios del Instituto de Ciencias de la Tierra (ICT), Facultad de Ciencias UCV.

Tabla 9. Rotulado de las muestras

Fecha
Nombre del Pozo    # Replica
Hora
Observaciones

## 4.2- Preparación y tratamiento de las muestras

### 4.2.1- Fracción Parafina, Nafteno y aromático (PNA) hasta C<sub>15</sub>-

Los crudos del campo Melones por presentar baja gravedad °API (7-14°) fueron disueltos en diclorometano (para análisis) para aumentar su movilidad y poder introducirse en los viales de inyección (inserto) con capacidad de 400 microlitros (figura 22A) para ser analizados.

El equipo utilizado, fue un cromatógrafo de gases marca *Agilent Technologies 6890N Network GC System* (figura 22B) que trabaja a una temperatura inicial de 35°C y un máximo de 450°C, posee una columna capilar de sílica fundida de fase estacionaria apolar (d:100 x 0,25 mm), nitrógeno (N<sub>2</sub>) como gas de arrastre y un detector de ionización de llama (FID: *Flame Ionization Detector*). Los compuestos elucidados son reportados en base a su masa molecular, volumen, densidad, grupos orgánicos.



A



B

Figura 22. Vial de inyección (A); Equipo AgilentTecnologies 6890N Network GC System (B)

#### 4.2.2- Destilación simulada a la fracción PNA

Esta técnica consiste en utilizar la cromatografía de gases para separar los componentes en orden de volatilidad, permitiendo determinar los compuestos según su rango de ebullición. Se lleva a cabo en un rango de temperaturas que oscilan entre 36 y 750°C (97 y 1,382°F), resolviendo componentes hasta C<sub>120</sub>, de acuerdo a la norma ASTM-7169.

#### 4.2.3- Determinación de la viscosidad

El equipo utilizado para la medición de viscosidad fue SV-10 (figura 23) utilizando 45mL por muestras (sin deshidratar) y temperaturas de 50°C con la finalidad de aumentar la movilidad de los crudos y poder realizar las mediciones correspondientes.



Figura 23. Viscosímetro SV-10

#### 4.2.4- Deshidratación de la muestra

La deshidratación de los crudos consistió en disolver 5g del crudo en 10 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , agregando sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) como agente desecante hasta no observar la presencia de agua (aglutinación del agente desecante en el fondo del beaker). Luego, se filtró por gravedad en un beaker previamente pesado, dejando evaporar el  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente, para determinar el porcentaje de humedad presente en los crudos.

#### 4.2.5- Determinación de vanadio (V), níquel (Ni) y azufre (S)

La determinación de la concentración de vanadio (V), níquel (Ni) y azufre (S) fue realizada mediante espectrometría de Fluorescencia de Rayos X, con un equipo marca *Bruker BXS*. El proceso radicó en colocar 50mL de muestra (previamente deshidratada) en un porta-muestras de plástico, el cual es introducido en el equipo para su determinación. Las condiciones utilizadas para las mediciones fueron bajo una atmosfera de helio con una velocidad de rotación de la muestra de 0,5 rev/s en un tiempo de veinte segundos (20 seg) para los elementos vanadio y níquel y un tiempo de dos minutos (2 min.) para azufre.

Las líneas analíticas utilizadas para cada elemento fueron las siguientes:

Vanadio (V)  $\longrightarrow$   $\text{K}\alpha_1\text{-HS}_{\text{minoritario}}$

Níquel (Ni)       $\longrightarrow$        $K\alpha_1$ -HSminoritario

Azufre (S)       $\longrightarrow$        $K\alpha_1$ - Mayoritario (bajo la norma ASTM-D2622)

Los parámetros instrumentales utilizados para cada línea son mostrados en la siguiente tabla 10.

Tabla 10. Parámetros instrumentales.

Elemento	Generador (kV)	Corriente (mA)	Colimador	Cristal	Filtro	Detector
Vanadio	50	20	0,46	LiF200	No	Flujo
Níquel	50	20	0,46	LiF200	No	Centelleo
Azufre	20	45	0,23	PET	No	Flujo

#### 4.2.6- Precipitación de los asfaltenos

La precipitación de los asfaltenos fue realizada añadiendo *n*-heptano a la muestra deshidratada en una relación 1:40 v/v crudo-solvente (López y Pasquali, 1988) dejando reposar en frío durante 12 horas. Posteriormente, el contenido fue trasvasado a tubos de centrifugación previamente pesados, las muestras fueron centrifugadas a 2000 rpm por 15 minutos (modificado del Liao *et al.*, 2006 en Faraco, 2011). El líquido (maltenos) fue trasvasado a un beaker previamente pesado, en el caso de los asfaltenos estos se disolvieron en diclorometano para ser trasvasado a un vial, dejando evaporar el solvente (diclorometano) durante un día para cuantificar los asfaltenos (Faraco, 2011).

#### 4.2.7- Separación SAR.

Los maltenos proveniente de los crudos fueron separados en las fracciones correspondientes a hidrocarburos saturados, aromáticos y resinas, mediante la técnica de adsorción por columna (López, 1992 en Quero, 2006).

Esta técnica está basada en la absorción selectiva de la muestra en solución, sobre la superficie activa de ciertos sólidos finamente divididos (fase estacionaria) debido a la diferencia de polaridad que guarda el solvente añadido (eluyente) con las sustancias presentes en la muestra. Tales variaciones en la polaridad generan una interacción entre la fracción de interés y la fase estacionaria o entre a fracción de interés y el eluyente, permitiendo así la separación de la muestra en las distintas sustancias que la constituyen.

Las cromatografías fueron realizadas utilizando columnas de aproximadamente 30 cm de longitud, las cuales fueron empaquetadas con alúmina activada suspendida en *n*-hexano, sembrando aproximadamente 0,2g de maltenos con una precisión de 0,0001g. La fracción de hidrocarburos saturados fue obtenida utilizando *n*-hexano como eluyente agregando 60mL. En el caso de los hidrocarburos aromáticos fue utilizado tolueno (50-60mL) como eluyente. La fracción de resinas fue separada añadiendo 20-30 ml de diclorometano. Al obtener las fracciones separadas se dejó evaporar a temperatura ambiente aquellas que poseían *n*-hexano y diclorometano, en el caso de la fracción con tolueno, esta fue roto-evaporada. Para finalizar, se realizó la cuantificación de las fracciones.

#### **4.2.8- Biomarcadores**

Para la caracterización molecular de los biomarcadores de la fracción de maltenos y de la fracción aromática, se empleó un cromatógrafo de gases marca *Agilent Technologies 6890N Network DC System* con una columna capilar DB-1 MS de 60 m de largo y 0,250 mm x 0,25 de diámetro interno y un espectrómetro de masas *MS Agilent 5973 Network Mass Selective Detector*.

El análisis de la distribución de *n*-alcanos e isoprenoides se efectuó mediante la técnica de cromatografía de gases (CG) utilizando un detector de ionización a la llama (FID) cuya temperatura era de 250 °C, con un flujo de He de 40mL/min y de aire de 450mL/min. Los compuestos del tipo terpanos y esteranos se analizaron mediante un equipo de cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masa (CG-EM), obteniéndose los iones  $m/z$  191 (terpanos),  $m/z$  177 (25-norhopano),  $m/z$  217 y 218 (esteranos). Las condiciones de operación del equipo fueron las siguientes:

- Temperatura del inyector: 275°C
- Temperatura inicial del equipo: 80°C por 4 min.
- Progreso de la temperatura: 2°C/min hasta los 280°C
- Temperatura final: 1°C/min hasta los 310°C
- Flujo de Helio: 1mL/min,

#### 4.2.9- Purificación de los asfaltenos

Para la purificación de los asfaltenos fue utilizado un equipo de extracción soxhlet con un flujo continuo de refrigerante (figura 24); los asfaltenos se encontraban en un papel de filtro previamente pesado, doblado y sellado (figura 25), estos fueron ingresados en el depósito superior del equipo siendo sometidos a una extracción continua en caliente, con *n*-heptano (99,8% de pureza) por un lapso de 48 horas.

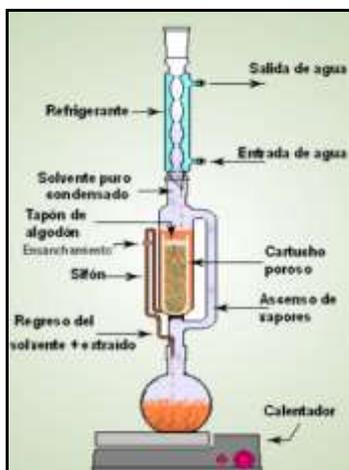


Figura 24. Montaje de la extracción



Figura 25. Papel de filtro con asfaltenos

Los asfaltenos purificados fueron trasvasados a viales de 20mL disolviéndolos en diclorometano y dejando evaporar el solvente para la cuantificación de la fracción de asfaltenos.

#### 4.2.10- Pirólisis de asfaltenos

En esta parte de la metodología fueron introducidos aproximadamente 100 mg de asfaltenos purificados dentro de la ampolla de borosilicato (figura 26).

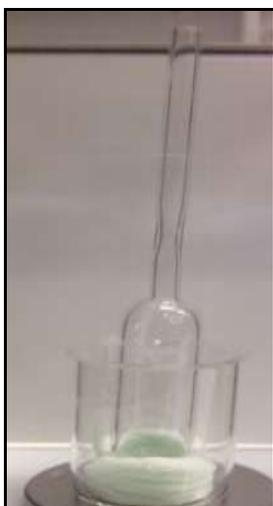


Figura 26. Ampolla

Las ampollas se conectaron a la línea de vacío manteniendo las llaves de cada puerto cerrado (figura 27), evacuando con la bomba rotatoria hasta alcanzar la presión de  $10^{-2}$  mbar, luego, las llaves de cada ampolla fueron abiertas hasta obtener nuevamente la presión de  $10^{-2}$  mbar, seguidamente la llave de paso de la bomba rotatoria fue cerrada y consecutivamente se abrió la llave de la bomba turbo-molecular dejándolo actuar vacío por un tiempo de dos horas.

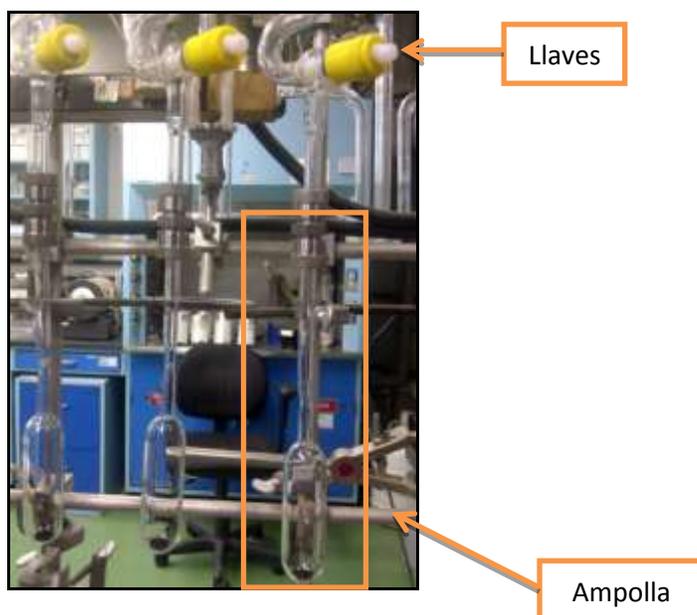


Figura 27. Ampollas en la línea de vacío.

Posteriormente, las ampollas fueron selladas utilizando un soplete de llama (gas-oxígeno) (figura 28), manteniendo la presión de  $10^{-2}$  mbar.

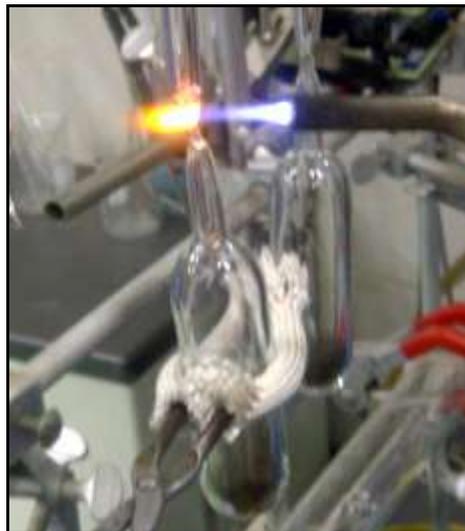


Figura 28. Sellado de la ampolla.

Para la pirolisis de asfaltenos las ampollas fueron ingresadas a la mufla (figura 29) considerando una temperatura de  $330^{\circ}\text{C}$  durante 72 horas, con el fin de obtener la generación de hidrocarburo ligero (modificado del Magnier y Huc, 1995).



Figura 29. Mufla.

#### 4.2.11- Rotura de las ampollas

Después de pasado el tiempo, las ampollas fueron retiradas de la mufla, dejando enfriar a temperatura ambiente, luego con un corta vidrio se procedió a realizar una marca alrededor del cuello de la ampolla para debilitarla (figura 30 y 31).



Figura 30. Corta vidrio



Figura 31. Marca alrededor de la ampolla.

Seguidamente las ampollas se sumergieron en nitrógeno líquido (figura 29) con el fin de disminuir la presión y conservar los compuestos más volátiles existentes en el pirolizado, luego la ampolla fue fracturada (figura 30), se le agrego 5mL de diclorometano y poder así trasvasar el pirolizado a un vial con septum de 25mL (figura 34).



Figura 32. Ampolla en nitrógeno



Figura 33. Fractura de la ampolla



Figura 34. Sellado del vial con fracción del pirolizado

Al tener el material en el vial se dejó reposar por 24 horas para obtener las fases separadas (soluble e insoluble en diclorometano). Después de transcurrido el tiempo se procedió a extraer la fracción soluble para realizar los análisis de PNA y destilación simulada

## **5.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En la siguiente sección son mostrados los análisis y parámetros que permitieron realizar el estudio geoquímico de yacimiento sobre la arenisca U6, campo Melones. Los análisis incluyen determinación de gravedad API, cuantificación de la fracción SARA, concentración de azufre, vanadio y níquel para las siete muestras de crudos. Además, análisis geoquímicos en la fracción de parafina, nafteno y aromático (*PNA*), parámetros de Thompson, Mango, Halpern y diagramas de estrellas en el crudo y en los pirolizado de los asfaltenos con el fin de comparar estos resultados. Como complemento de la investigación se interpretaron datos como presión inicial, profundidad y el porcentaje de destilados para las muestras antes y después de la pirólisis, con el fin de correlacionar los crudos de la arenisca U6.

### **5.1- Composición y caracterización de los crudos.**

#### **5.1.1- Gravedad API y composición SARA.**

Las características de los crudos analizados, se presentan en la tabla 11. Los valores de gravedad API varían desde crudos pesados ( $10-21^{\circ}$ API) a extrapesados ( $<10^{\circ}$ API), característico de crudos enriquecidos en las fracciones pesadas (resinas + asfaltenos) respecto a las livianas (saturados + aromáticos).

En base a la composición de los crudos considerando su solubilidad (tabla 11) y el diagrama ternario (Tissot y Welte, 1984) derivado de ellos (figura 35), se observa que todo los crudos de la arenisca U6 se ubican en el límite de crudos biodegradados y crudos normales (no biodegradados). Suarez (2015) propone que los crudos del campo Melones se encuentran biodegradados y mezclados. Por tanto, la composición SARA de los crudos en esta investigación podrían corresponder a este tipo de mezcla.

Por último, se asume que los crudos en estudio poseen cierto carácter aromático, ya que la concentración de resina más asfaltenos es menor al 40%.

Tabla 11. Listado de pozos con los valores de intervalo de profundidad, gravedad API y composición SARA de los crudos del campo Melones.

Nomenclatura	Intervalo de profundidad (pies)	Gravedad °API	*SAT (%)	* ARO (%)	*RES+ASF (%)	Tipo de crudo
M-172	5750'-5880'	9,3	9,5	39,5	21,4	extrapesado
M-175	4414'-4434'	8,8	24,2	31,3	28,8	extrapesado
M-229	4843'-4905'	7,4	32,5	19,7	21,7	extrapesado
M-236	4835'-4885'	7,7	22,9	27,3	27,2	extrapesado
M-325	4390'-4301'	9,7	NR	NR	NR	extrapesado
M-376	4407'-4393'	10,4	27,9	24,9	30,5	pesado
M-380	4394'-4453'	10,8	25,1	22,7	23,6	pesado

(\*)SAT: Fracción de hidrocarburos saturados, ARO: aromáticos y RES+ASF: resinas más asfaltenos. NR: No reportado

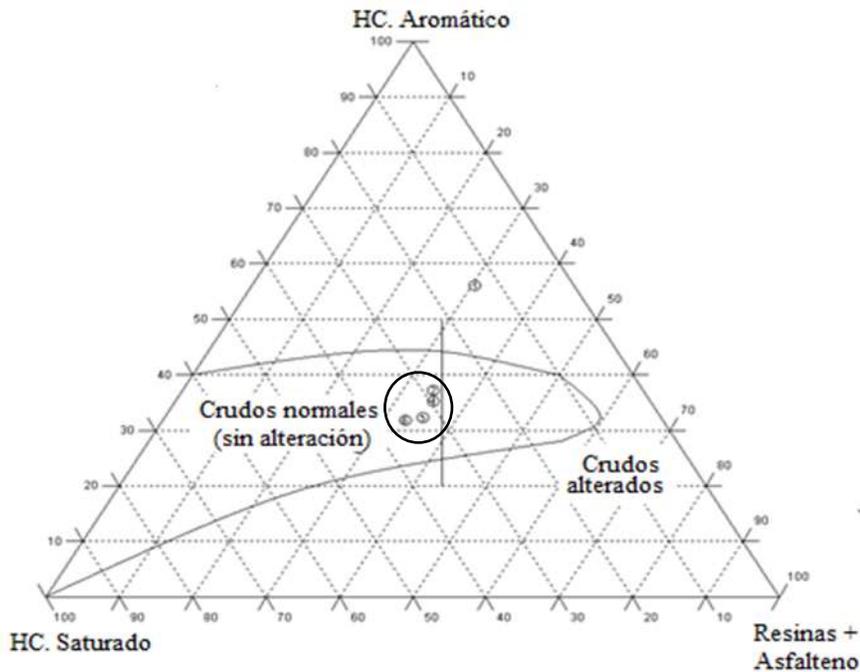


Figura 35. Composición SARA de los crudos del campo Melones (Modificado del Tissot y Welte, 1984).

### 5.1.2- Concentración de vanadio, níquel y azufre.

El análisis elemental consistió en determinar la concentración de los elementos traza vanadio (V), níquel (Ni) y de azufre (S), los cuales son usados para establecer condiciones

paleoambientales de sedimentación de la roca fuente que género estos crudos y para la correlación entre crudos.

En este sentido, los resultados obtenidos de los análisis elementales son mostrados en la tabla 12, observándose que las concentraciones para vanadio oscilan entre 351-422±1 ppm, para níquel 82-98±1 ppm y azufre 3,3-3,7±0,2 %. Estos valores resultan superiores a la concentración promedio mundial (50 y 20 mg/L para vanadio y níquel respectivamente) (Branthaver y Filby, 1991).

Tabla 12. Concentraciones de vanadio y níquel.

Pozos	V (ppm) ±1	Ni (ppm) ±1	%S±0,2
M-172	358	82	3,5
M-175	361	82	3,6
M-229	372	87	3,7
M-236	422	98	3,7
M-325	354	82	3,4
M-376	334	79	3,4
M-380	332	80	3,3

La relación vanadio/níquel es utilizada como indicador de condiciones ambientales. Relaciones mayores a uno (>1) sugieren ambientes reductores, debido a la mayor concentración de vanadio (formando especie vanadilo ( $VO^{2+}$ )) mientras que el níquel se encuentra formando fases de minerales de sulfuros, cuando la relación  $V/Ni < 1$ , sugiere ambientes sub-óxico (Lewan, 1984). En base a lo anterior, se realizó la relación vanadio vs. níquel ( $V/Ni$ ), observándose que los valores obtenidos superan el valor de cuatro indicando ambiente reductor (tabla 13).

Tabla 13. Concentraciones de la relación vanadio vs. níquel.

Pozos	V/Ni±0,1
M-172	4,4
M-175	4,4
M-229	4,3
M-236	4,3
M-325	4,3
M-376	4,2
M-380	4,4

En la figura 36, se muestra el gráfico utilizado para definir ambiente depositacional en función de la correlación de vanadio vs. níquel. Este gráfico muestra que durante la sedimentación de la roca fuente, que dio origen a estos crudos, el ambiente de sedimentación fue marino-anóxico vinculado a una roca fuente de tipo siliciclástica-carbonática (Tissot y Welte, 1984).

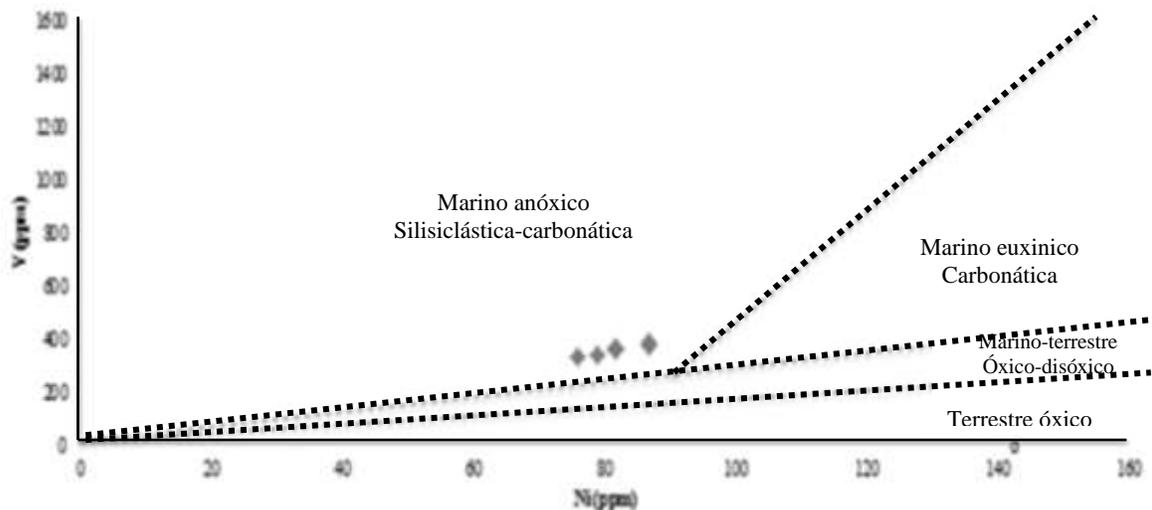


Figura 36. Gráfico de la relación vanadio vs. níquel, que permite definir el ambiente de sedimentación de la roca fuente (Galarraga *et al.* 2007).

Por otro lado, también fue considerada la concentración de azufre (tabla 14), donde se puede apreciar valores mayores a uno (%S > 1). Esto hace referencia que los crudos pueden provenir de una roca fuente carbonática, donde el hierro se encuentra en menor abundancia,

ocasionando que el azufre se combine con la materia orgánica permitiendo producir crudos ricos en azufre (Tissot y Welte, 1978)

Tabla 14. Concentración de azufre de muestras de crudo del campo Melones.

Muestras	°API	%S±0,2
M-172	9,3	3,5
M-175	8,8	3,6
M-229	7,4	3,7
M-236	7,7	3,7
M-325	9,7	3,4
M-376	10,1	3,4
M-380	11,1	3,3

Los valores de vanadio (V), níquel (N) y azufre (S) correspondiente a los crudos en estudio, presentan valores similares a los propuestos por López (2010), indicando que los crudos procedente del área Ayacucho-Junín poseen una relación V/Ni de  $4,4\pm 0,2$  y una concentración de  $3,7\pm 0,6$  para azufre (%S) (tabla 15). Esto podría indicar que a pesar de que el campo Melones se encuentre fuera de los límites de la Faja Petrolífera del Orinoco específicamente al norte del bloque Ayacucho, los crudos que lo constituye poseen características similares a los crudos del bloque Ayacucho.

Tabla 15. Crudos del bloque Ayacucho-Junín y del campo Melones, de acuerdo a las concentraciones de azufre (%m/m) y los elementos trazas (ppm.) (tomado de López y Lo Mónaco, 2010).

	Grupo II *	Melones
V/Ni	$4,4\pm 0,2$	$4,3\pm 0,1$
S	$3,7\pm 0,6$	$3,5\pm 0,2$

\*Grupo II: corresponde a los crudos estudiados por López (2010).

La relación V/Ni también es empleada en estudios de correlación crudo-crudo y crudo-roca fuente (Lewan, 1984). De acuerdo a este autor, la relación no es afectada por la madurez ni por los procesos post-genéticos en el yacimiento, ya que este cociente, queda fijado en el querógeno al finalizar la diagénesis de la materia orgánica y se mantiene a lo largo de todo el proceso de generación del petróleo, la razón fundamental radica en el hecho de que los procesos de alteración que puede sufrir el petróleo desde que abandona la roca fuente, incluyendo su

migración hasta la acumulación en las trampas, pueden afectar las concentraciones absolutas de vanadio y níquel. No obstante, independientemente de la naturaleza del proceso que afecta la composición del crudo, los complejos orgánicos que contienen estos metales, serán afectados de la misma forma, razón por la cual la relación V/Ni no debería cambiar, para crudos generados de una misma unidad generadora.

En la figura 37, se compara la concentración de vanadio respecto a la concentración de níquel (tabla 12), notándose una correlación lineal ( $R^2 = 0,906$ ) lo cual indica que los crudos se encuentran asociados a la misma roca fuente.

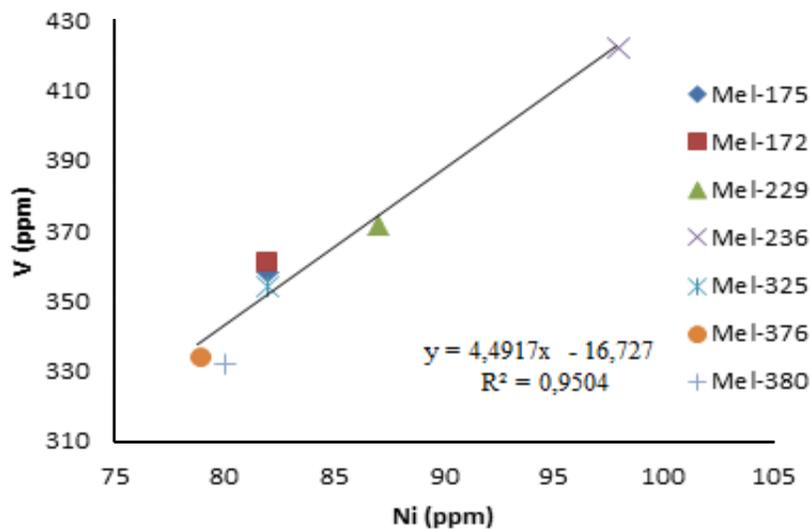


Figura 37. Relación vanadio vs. Níquel (modificado del Lewan,1984).

De acuerdo de la concentración vanadio, níquel y azufre, los crudos estudiados en la arenisca U6 correspondiente al campo Melones están correlacionada genéticamente, pudiendo haber sido generado por la misma roca fuente, la cual fue sedimentada bajo condiciones anóxicas con una litología de lutíticas-carbonáticas.

## 5.2- Proceso de alteración

Para la determinación del proceso de alteración que sufrieron los crudos en el yacimiento, se consideró el porcentaje de azufre (%S) en relación a la gravedad API, al igual que los

paramentos de Thompson (1987) y Halpern (1995), por último se utilizaron los biomarcadores de los hidrocarburos saturados (113, 191, 177) y de los marcadores aromáticos (178 y 192).

### 5.2.1- Porcentaje de azufre

En la figura 38, se visualiza la relación %S vs. °API, presentándose incremento del contenido de azufre (%S>1) a medida que disminuye la gravedad API. Esto permite indicar que los crudos pueden estar alterados por procesos de biodegradación, debido que los derivados del benzotiofeno y los compuestos heteroatómicos de alta masa molecular unidos a las fracciones pesadas del petróleo (resinas y asfaltenos), son particularmente resistentes a la alteración por bacterias, razón por la cual son selectivamente concentrados, lo que permite un enriquecimiento de azufre en el petróleo (Tissot y Welte, 1984).

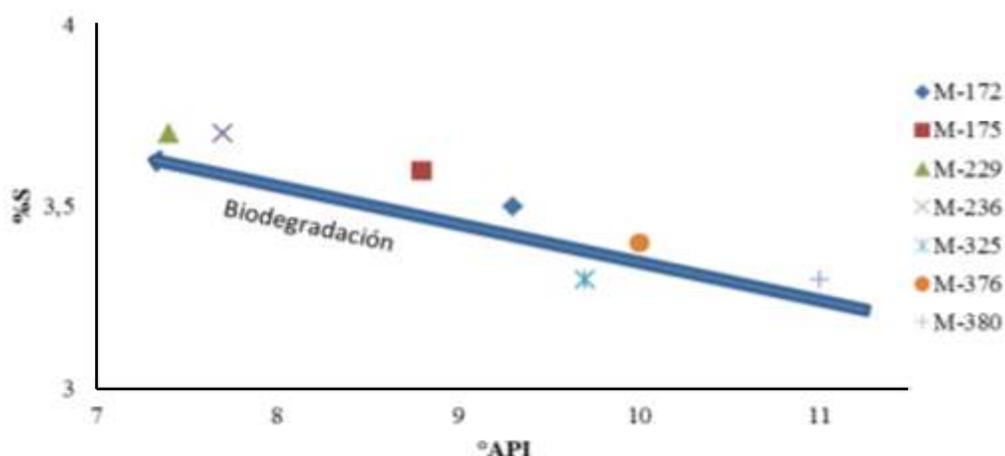


Figura 38. Relación entre las concentraciones de azufre (%m/m) y la gravedad API en las muestras de crudo analizadas (modificado de Tissot y Welte, 1984).

### 5.2.2- Parámetro de Thompson

El parámetro de Thompson (1988) maneja dos propiedades: la aromaticidad y la parafinicidad.

La aromaticidad se relaciona con fraccionamiento evaporativo y lavado por agua, ya que los compuestos utilizados en esta relación corresponden a compuestos aromáticos vs. *n*-alcanos, resultando que en el fraccionamiento evaporativo los *n*-alcanos poseen mayor capacidad de

fugacidad con respecto a los aromáticos, por ende al tener mayor fugacidad de los compuestos, mayor será la relación de aromaticidad; en el caso del lavado por agua los compuestos aromáticos presenta mayor afinidad con el agua, por lo tanto suelen ser removidos fácilmente del crudo, es por ello que al tener menor concentración de compuestos aromáticos, la relación de aromaticidad disminuye (Thompson, 1987 y 1988; Peters *et al.*, 2005).

La parafinidad aumenta con la madurez y disminuye con la biodegradación del crudo, ya que la relación que la conforma está constituida por *n*-alcanos lineales *vs.* *n*-alcanos ramificados. En este sentido se considera que los compuestos lineales son alterados con mayor facilidad en comparación a los ramificados, por tal motivo al aumentar la biodegradación los compuestos más afectados serían los *n*-alcanos lineales en comparación a los ramificados, obteniendo como resultado la disminución de esta relación (Thompson, 1987 y 1988; Peters *et al.*, 2005).

En base a lo anterior, el diagrama propuesto por Thompson permite clasificar los crudos de acuerdo al tipo de alteración: fraccionamiento evaporativo, madurez, lavado por agua y biodegradación. En la tabla 16 son mostradas las relaciones utilizadas y sus aplicaciones de acuerdo a las diferentes propiedades dadas en función de la aromaticidad y parafinidad de los crudos.

Tabla 16. Parámetros de Thompson (Thompson, 1987).

Propiedades	Indicador	Relación
Aromaticidad	Fraccionamiento evaporativo, lavado por agua	Benceno/ <i>n</i> -hexano
Aromaticidad	Fraccionamiento evaporativo, lavado por agua	Tolueno/ <i>n</i> -heptano
Aromaticidad	Fraccionamiento evaporativo, lavado por agua	( <i>m</i> -xileno+ <i>p</i> -xileno)/ <i>n</i> -octano
Parafinidad	Madurez, biodegradación	hexano + heptano/ ciclohexano+metilciclohexano
Parafinidad	Madurez, biodegradación	<i>n</i> -heptano/metilciclohexano

En la tabla 17 se aprecia los valores obtenidos para las relaciones de compuestos orgánicos utilizadas en los parámetros de parafinidad y aromaticidad para elaborar el diagrama propuesto por Thompson (1987) y definir así los procesos de alteración existente en la arenisca U6.

Tabla 17. Relaciones de aromaticidad y parafínica correspondiente a los crudos de arenisca U6 del campo Melones.

Pozo	Tolueno/ <i>n</i> -heptano	<i>n</i> -heptano/metilciclohexano
M-380	0,219	1,459
M-376	0,178	1,388
M-325	0,229	1,261
M-236	0,201	1,361
M-229	0,232	1,347
M-172	0,364	0,973
M-175	0,175	1,197

En la figura 39 es mostrado el gráfico de tolueno/*n*-heptano (aromaticidad) vs. *n*-heptano/metilciclohexano (parafínica). En el gráfico se puede apreciar que los crudos poseen proceso de alteración similares, destacando el proceso de lavado por agua, excepto el crudo del pozo M-172 que según el diagrama es un crudo sin alteración. Según estos resultados se puede presumir que los crudos están en contacto con aguas meteóricas, ocasionando la lixiviación de compuestos solubles como los compuestos aromáticos (benceno, tolueno y xileno).

Como previamente se había indicado los crudos podrían corresponder a mezcla y por tanto, el proceso de biodegradación se esperaba en este gráfico. No se tiene suficiente información para explicar este hecho. Sin embargo, los procesos de biodegradación usualmente están asociados al proceso de lavado por agua, el cual si está reflejado en esta gráfica.

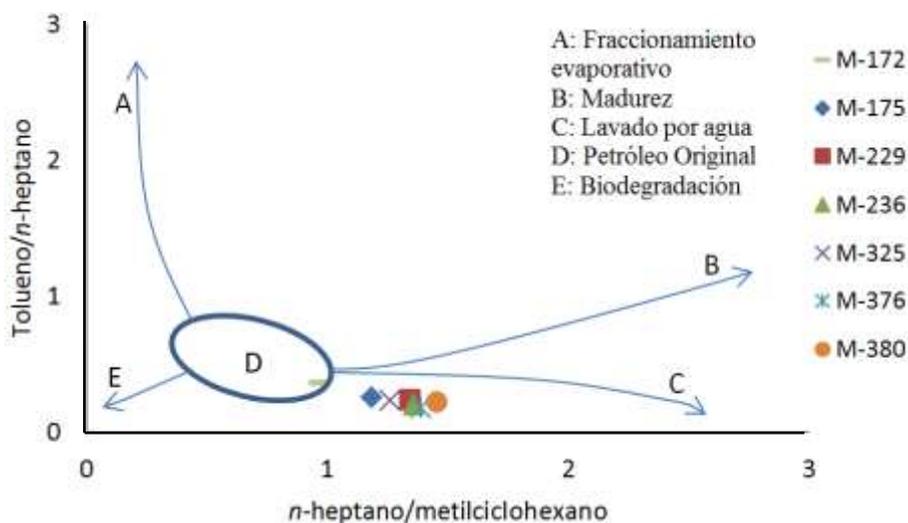


Figura 39. Diagrama de Thompson para los crudos del campo Melones (modificado de Thompson, 1987).

### 5.2.3- Parámetro de Halpern

Otro parámetro utilizado para determinar el proceso de alteración corresponde a la graficas de 8 ejes, propuesto por Halpern (1995), para indicar procesos de alteración como biodegradación, lavado por agua y fraccionamiento evaporativo. En la tabla 18 se presentan las relaciones utilizadas para elaborar esta gráfica de 8 ejes.

Tabla 18. Parámetros de Halpern para definir procesos de alteración (Halpern, 1995).

Parámetros	Relaciones
Tr1	Tolueno/1,1-dimetilciclopentano
Tr2	<i>n</i> -C <sub>7</sub> /1,1- dimetilciclopentano
Tr3	3-metilheptano / 1,1-dimetilciclopentano
Tr4	2-metilheptano/ 1,1-dimetilciclopentano
Tr5	P2/1,1-dimetilciclopentano
Tr6	1,2-dimetilciclopentano/1,1-dimetilciclopentano
Tr7	1,3-dimetilciclopentano/1,1-dimetilciclopentano
Tr8	P2/P3
P2	2-metilciclohexano
P3	2,2-dimetilciclopentano + 2,3-dimetilpentano + 3,3-dimetilpentano + 3-etilpentano

En la tabla 19 se encuentran los resultados correspondientes de los parámetros de Tr1 a Tr8 para las siete muestras de crudos perteneciente al campo Melones.

Tabla 19. Valores correspondiente a los parámetros de Halpern (1995) para los crudos de la arenisca U6.

Parámetros	M-172	M-175	M-229	M-236	M-325	M-376	M-380
Tr1	6,126	1,836	2,105	2,091	2,549	2,518	4,0381
Tr2	12,924	8,304	7,169	8,219	11,157	11,133	13,378
Tr3	3,049	0,982	0,491	0,975	1,324	1,027	1,365
Tr4	8,709	2,995	2,893	2,996	4,001	3,867	4,326
Tr5	0	0	0	0	0	0	0
Tr6	0,935	0,531	0,491	0,598	0,604	0,484	0,603
Tr7	3,315	2,835	2,882	2,838	3,054	2,899	3,336
Tr8	0	0	0	0	0	0	0

En la figura 40, se visualiza el diagrama de estrella propuesto por Halpern (1995) para correlacionar los crudos en base al proceso de alteración, exhibiendo perfiles similares para las siete muestras de crudos, asociándolas al proceso de biodegradación. De igual manera se aprecia la ausencia del parámetro correspondiente al eje Tr8, lo cual no se corresponde con la presencia con el resto de los parámetros (Tr1 a Tr7). Si Tr8, constituido por compuesto más resistente a la biodegradación, está presente; esto indicaría que los compuestos más sensibles a la biodegradación (los que están involucrado en las relaciones de Tr1 a Tr7) se debieron alterar previamente y por tanto estos parámetros deberían estar ausentes. Esta incongruencia podría atribuirse a problemas con la identificación de los compuestos involucrados en Tr8.

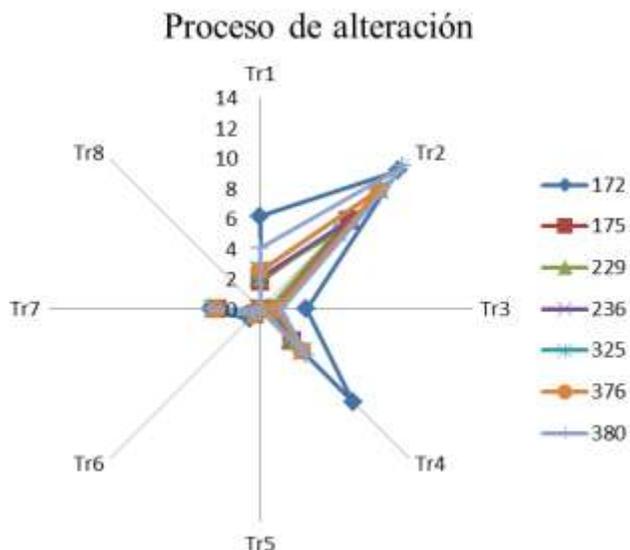


Figura 40. Diagramas de Halpern de 8 ejes que indica proceso de alteración (modificado de Halpern, 1995).

#### 5.2.4- Biomarcadores

El análisis de algunos biomarcadores consistió en utilizar los cromatogramas de la fracción de hidrocarburos saturados y marcadores aromáticos para estudiar el proceso de biodegradación en estos crudos.

La figura 41 presenta el fragmentograma del ion  $m/z=113$  para la muestra M-236. En ella se aprecia las señales de *n*-parafinas e isoprenoides (correspondientes a crudos no alterados) sobre una joroba de compuestos no resueltos o levantamiento de la línea base o *UCM* (Unresolved Complex Mixture) característico de crudos biodegradados. Esto apoya lo sugerido por Suarez (2015) y lo propuestos en este trabajo de acuerdo al diagrama ternario derivado de la composición SARA (figura 35), según el cual los crudos del campo Melones se encontrarían mezclados producto de dos pulsos de una roca fuente.

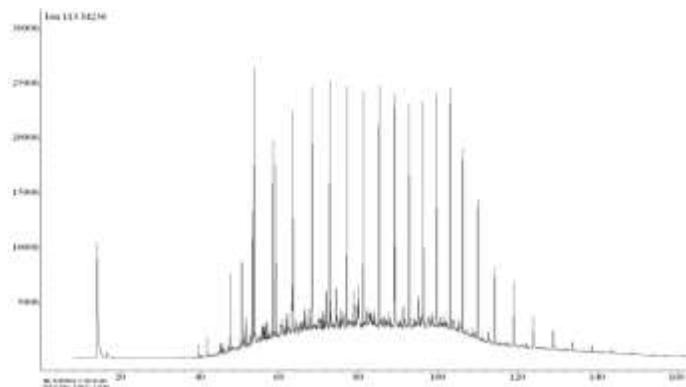


Figura 41. Fragmentograma m/z 113 para la muestra M-236.

Al comparar los fragmentogramas de relación  $m/z$  191 y 177, no se aprecia desplazamiento alguno de los hopanos desmetilados (figura 42). Esto indica que no ha ocurrido biodegradación o que la concentración de los hopanos desmetilado, en estos crudos mezclados, están en baja concentración y no lograron ser detectados. Sin embargo, Suarez (2015) demuestra en toda las muestras analizadas en el campo Melones un desplazamiento de los hopanos desmetilados en el fragmentograma  $m/z= 177$ . Siendo consistente con lo discutido hasta ahora se sugiere realizar nuevamente este análisis para corroborar la existencia de biodegradación en estos crudos mezclados, e identificar la presencia o ausencia de 25-norhopano mediante el uso de patrones certificados. Sin embargo, Peters *et al.* (2005) indica que pueden existir crudo biodegradados con la ausencia de 25-norhopano.

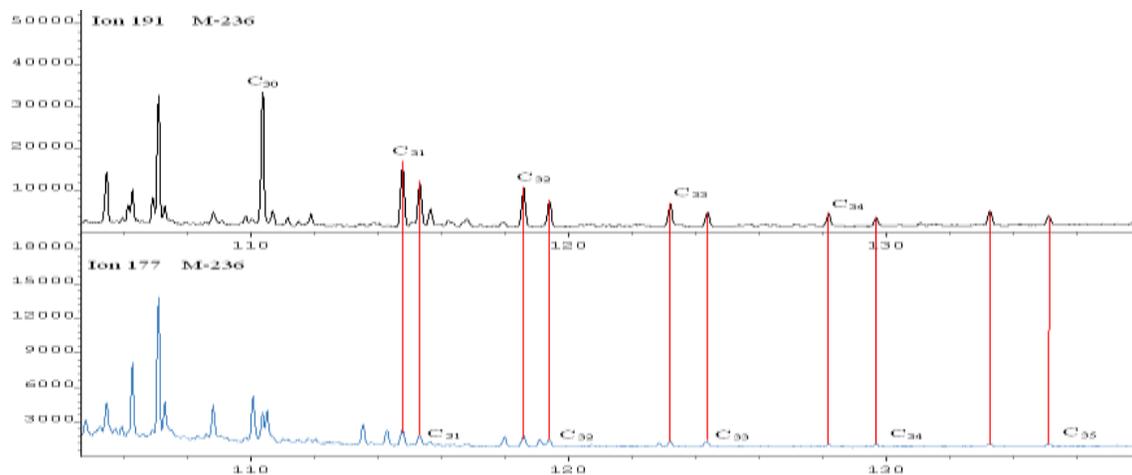


Figura 42. Comparación entre los fragmentograma de m/z 191 y 177 de la muestra M-236.

De igual manera, al observar los marcadores aromáticos como el fenantreno y los metil-fenantrenos (figura 43) no se aprecia alteración por biodegradación, ya que al existir, la señal del fenantreno debe ser de menor intensidad con respecto a los metilfenantrenos, esto indica que el nivel de biodegradación existente no es extrema (Peters *et al.*, 2005). Además, con la identificación del fenantreno y los metil-fenatrenos, fue posible la determinación de la madurez de la roca fuente, siendo esta inmadura, ya que los isómeros 1-metil (1-MeF) y 9-metilfenantreno (9-MeF) son los más abundantes en comparación con la concentración de los isómeros 2-metil (2-MeF) y 3-metilfenantreno (3-MeF), los cuales son térmicamente más estable en una roca fuente madura.

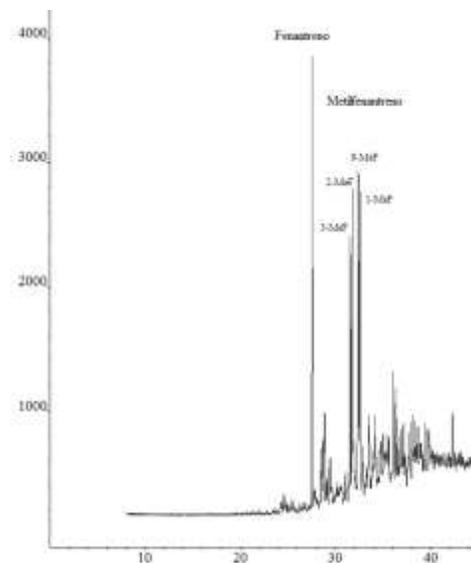


Figura 43. Fragmentograma de m/z 178 + 192 para la muestra M-236.

### 5.3- Correlación de crudos

La identificación de familia se realizó considerando los parámetros de Halpern y Mango, los cuales permiten asociar los crudos con la roca fuente, en este sentido los resultados a obtener definirán la existencia de una o más rocas fuente.

Halpern (1995) utiliza parámetros para correlacionar crudos considerando representaciones graficas de cinco ejes (en términos de madurez y origen). En la tabla 20, se observan las relaciones utilizadas para elaborar el diagrama de estrellas de cinco ejes propuesto por Halpern (1995).

Tabla 20. Parámetros de Halpern para correlación (Halpern, 1995).

Parámetros	Relaciones
C <sub>1</sub>	2,2-dimetilpentano/P3
C <sub>2</sub>	2,3-dimetilpentano/P3
C <sub>3</sub>	2,4-dimetilpentano/P3
C <sub>4</sub>	3,3-dimetilpentano/P3
C <sub>5</sub>	3-etilpentano/P3
P3	2,2-dimetilciclopentano + 2,3-dimetilpentano + 3,3-dimetilpentano + 3-etilpentano

En base a lo anterior, en la tabla 21 se presenta los resultados obtenidos para los parámetros de Halpern (1995) en los crudos de la arenisca U6. Además en la figura 44 se aprecia que las muestras estudiadas poseen comportamientos similares, infiriendo que provienen de la misma roca fuente y poseen similar madurez.

Tabla 21. Valores de las relaciones utilizadas en el parámetro de Halpern (1995) para definir origen y madurez.

Parametros	M-172	M-175	M-229	M-236	M-325	M-376	M-380
C1	0,013	0,009	0,0323	0,017	0,016	0,016	0,017
C2	0,176	0,176	0,174	0,169	0,181	0,181	0,178
C3	0,051	0,056	0,032	0,057	0,069	0,065	0,063
C4	0,012	0,009	0,032	0,008	0,008	0,016	0,015
C5	0,428	0,483	0,421	0,484	0,492	0,449	0,475

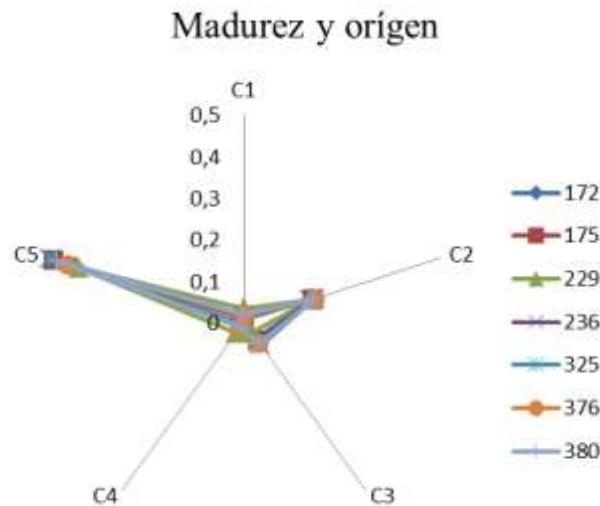


Figura 44. Diagrama de cinco ejes que indica madurez y origen (modificado de Halpern, 1995).

Mango (1987) utiliza variables que establecen correlaciones que permiten definir la existencia de una o más familias a partir de relaciones invariante tales como: 2-metilhexano (2-MH) + 2,3-dimetilpentano (2,3-MH) vs. 3-metilhexano (3-MH) + 2,4-dimetilpentano (2,4-DMP);

las cuales, son valores independientes del tipo de materia orgánica presente en la fuente generadora del petróleo, por lo que permanecen constantes para una serie homóloga de crudos sin importar el proceso de alteración que esté actuando sobre el crudo existente en el yacimiento.

Fundamentado en lo anterior, en la tabla 22 se puede observar los resultados obtenidos para las relaciones de compuestos orgánicos utilizados por Mango (1987). De igual manera en la figura 45, se aprecia que los crudos de la arenisca U6 corresponden a una misma familia con una correlación lineal ( $R^2 = 0,9771$ ), descartando la existencia de más de una roca fuente.

Tabla 22. Valores correspondiente al parámetro de Mango (1987) para los crudos de la arenisca U6 campo Melones.

Muestra	3MH+2,4DMP	2MH+2,3DMP
M-172	1,526	1,556
M-175	1,368	1,298
M-229	1,874	2,122
M-236	2,843	2,887
M-325	2,648	2,733
M-376	2,531	2,571
M-380	2,797	2,914

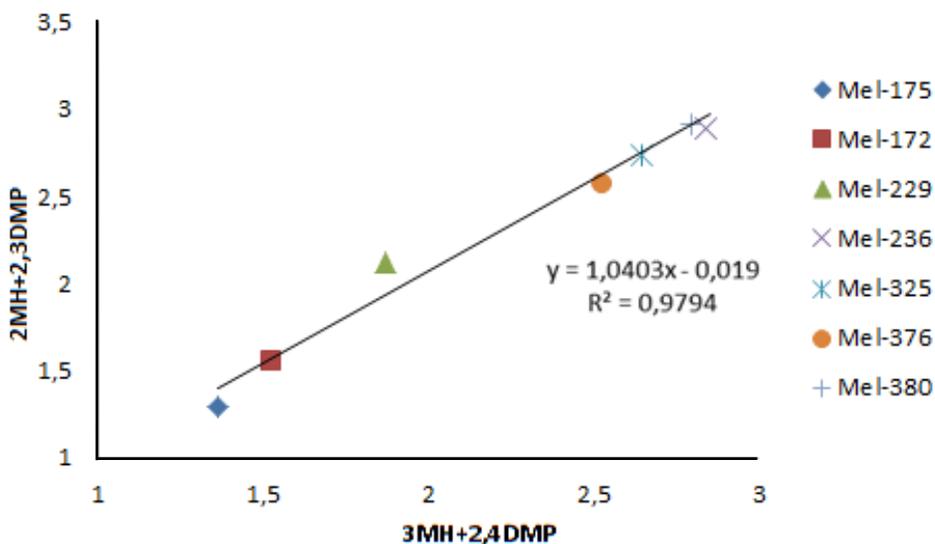


Figura 45. Correlación entre los crudos de la arenisca U6 campo Melones de acuerdo a los parámetros de Mango (1987).

Tanto el diagrama de cinco ejes de Halpern (1995), los parámetros de Mango (1987) y la relación V/Ni los crudos de la arenisca U6 fueron generados por la misma roca fuente y presenta la misma madurez.

#### **5.4- Familia de crudos**

Una vez establecido que los crudos fueron generados por la misma roca fuente, consideraremos en este apartado las diferentes familias de crudos. Estas familias se refieren a los crudos generados por la misma roca fuente que se encuentran posiblemente separados en diferentes yacimientos (compartimentalización) y que pudieron haber sufridos procesos de alteración diferentes en el yacimiento.

Este estudio se basó en utilizar la fracción “PNA” hasta la fracción C<sub>15</sub>- (parafínico, nafténico, aromático) (Kauffman *et al.*, 1990) de las siete muestras de crudos pertenecientes a la arenisca U6. Esta evaluación se hizo con la finalidad de establecer con base geoquímica, la existencia de un yacimiento compartimentalizado, comparando relaciones interparafinas de compuestos orgánicos hasta la fracción de C<sub>15</sub>-, para así elaborar los diagramas de estrellas correspondiente a cada crudo de la arenisca U6.

Las relaciones de compuestos orgánicos que presentan mayor desviación estándar, permiten diferenciar los crudos de una misma población. Con ello, es posible esquematizar los crudos en grupos o diferenciarlos en compartimentos; a su vez, saber si hay continuidad o no dentro de un yacimiento en un área determinada. Además, se lograra establecer posibles diferencias, en familias de crudos y posibles alteraciones en sus composiciones. Se debe considerar que para obtener resultados más precisos, estos deben estar acompañados con información geológica, geofísica y petrofísica.

Con respecto a lo expuesto anteriormente, se procedió a realizar las correlaciones de crudos considerando las relaciones interparafinas, viscosidad, profundidad, presión inicial de los pozos, porcentaje de destilado y por último fue empleada la estadística multivariada la cual permite representar las familias de crudos en forma de dendograma.

#### 5.4.1- Diagramas de estrellas.

Los diagramas de estrellas se construyeron en base a diez relaciones de compuestos orgánicos (tabla 23). La selección de dichas relaciones fue llevada a cabo considerando la presencia de cada compuesto en los crudos analizados, seleccionando aquellas fracciones con presencia de ramificaciones y cicloalcanos, ya que son más resistentes al proceso de biodegradación en comparación a los compuestos lineales.

Tabla 23. Relaciones utilizadas en los diagramas de estrella.

N°	Relaciones de compuestos	Pozo 172	Pozo 175	Pozo 229	Pozo 236	Pozo 325	Pozo 376	Pozo 380	D.S
1	2,3-DMP/1,1-DMCP	3,01669	2,83424	2,61897	2,72781	3,19475	2,99657	3,25559	0,24077
2	1t,2-DMCP/MCP	0,44251	0,79649	0,85416	0,80593	0,63674	0,60878	0,57535	0,14934
3	MCP/1c,2t,4-TMCP	6,70458	5,53043	6,00633	5,99779	8,20034	8,99702	8,96114	1,48518
4	1c,2t,4-TMCP/1t,2c,3-TMCP	0,71503	0,75286	0,73477	0,75412	0,74485	0,7368	0,78924	0,02291
5	2,3-DMB/2,3-DMP	0,66473	1,92962	1,93759	1,97155	1,68554	1,54624	1,6127	0,45508
6	2-MHx/1,1-DMCP	5,22952	12,988	3,67302	4,26614	5,76115	5,18994	5,99695	3,11968
7	1t,2-DMCP/1c,2t,4-TMCP	2,96685	4,4049	5,13036	4,8338	5,22146	5,27721	5,25582	0,853
8	MCP/1t,2c,3-TMCP	4,79402	4,16366	4,41326	4,52306	6,30806	6,52904	6,67255	1,18648
9	2-M-3-EP/1c,2t,3-TMCP	0,61351	0,97027	1,07205	1,00308	0,43499	0,69289	0,57032	0,24767
10	2-MHp/n-Dode	1,25331	1,57421	1,30627	1,42387	2,17674	2,38265	2,31505	0,49628

D.S: desviación estándar

Los diagramas de estrellas para los pozos en estudios poseen similitudes y diferencias entre ellos. Los diagramas de los pozos M-325, M-376 y M-380 (figura 46), poseen composiciones muy similares, producto a la homogeneidad en composición de los compuestos orgánicos existentes en los fluidos, definiendo así buena comunicación lateral, por consiguiente permite clasificar los pozos antes mencionados como una familia.

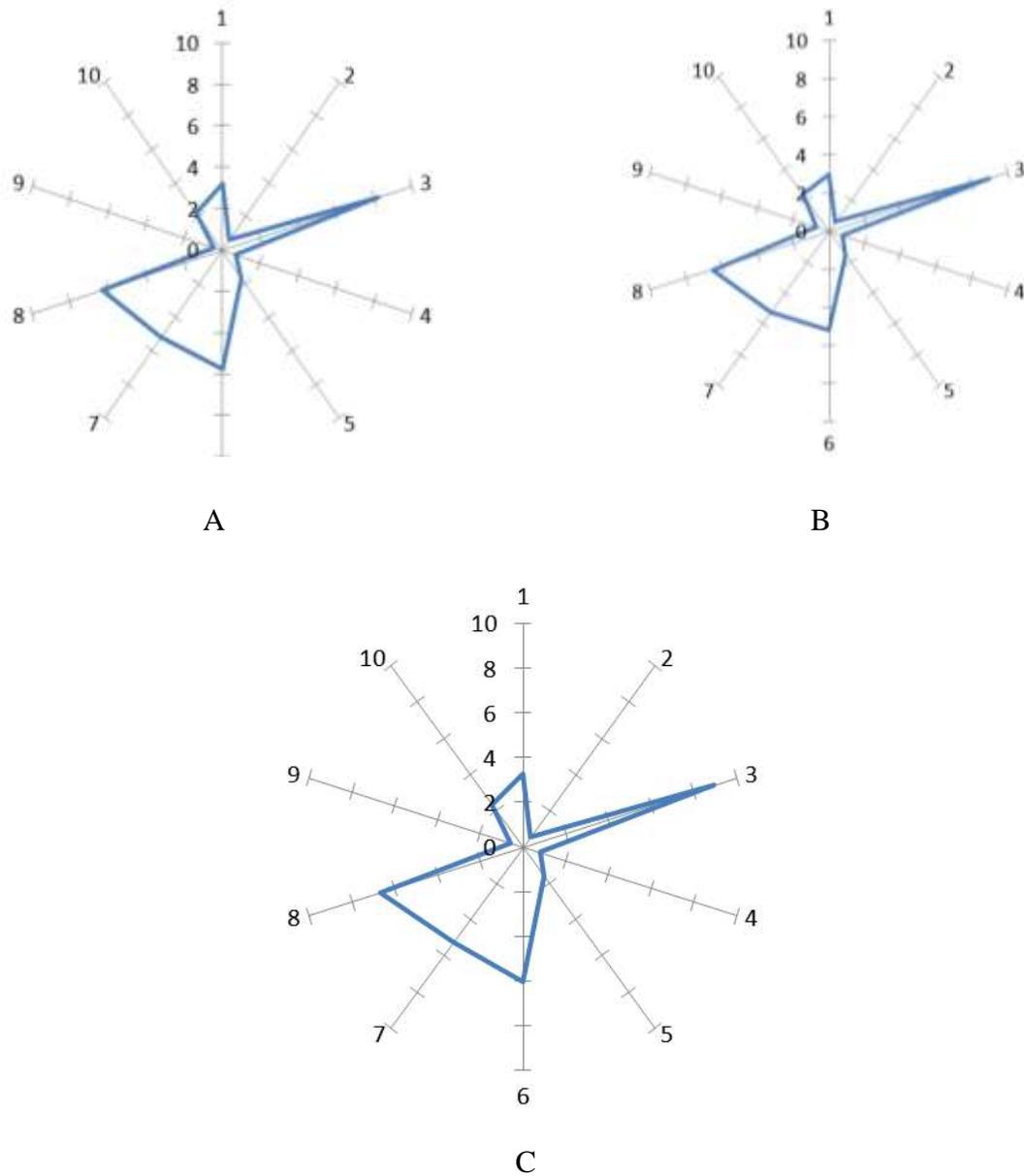


Figura 46. Diagramas de estrellas Pozos M-325 (A); M-376 (B); M-380 (C).

Por otro lado, al observar los diagramas de estrellas correspondiente a los pozos M-229 y M-236 (figura 47) se aprecia similitudes en los que respecta las relaciones de compuestos orgánicos utilizadas de la fracción  $C_{15}$ . Por lo tanto, se puede asumir que no existe una barrera permeable que ocasione diferencia composicional (falla, sello o diferencia petrofísica) entre los

pozos; permitiendo agruparlos como un segundo grupo, definiendo la existencia de un yacimiento compartimentalizado.

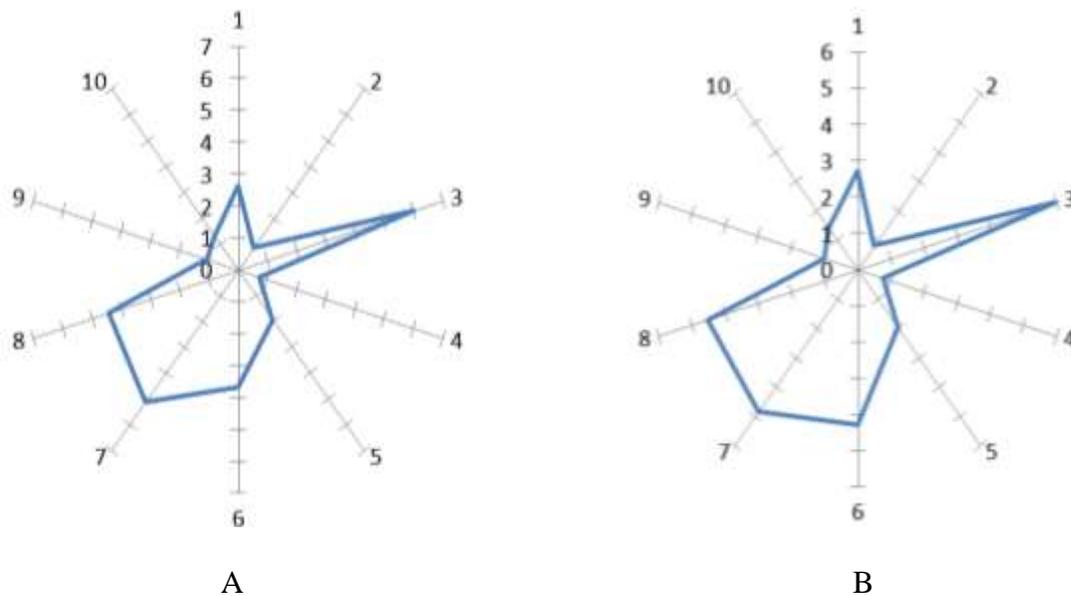


Figura 47. Diagrama de estrella pozo M-229 (A) y M-236 (B).

Asimismo, al observar las relaciones ilustradas en el diagrama de estrella del pozos M-172 (figura 48), se aprecia diferencia composicional con respecto a los pozos antes mencionado (M-229, M-236; M-325; M-376; M-380), producto de la posible presencia de una barrera permeable que separa los pozos y ocasione que la concentración de compuestos orgánicos existentes en el pozo M-172 difieran con el resto. Esto permite clasificar al pozo M-172 como un tercer grupo.

En el caso del pozo M-175 (figura 49) el diagrama de estrella es diferente composicionalmente con respecto a los demás (M-172; M-229; M-236; M-325; M-376; M-380). Esta diferencia puede estar asociado a la existencia de un sello que ocasione la división de este pozo con el resto, dando como producto que los compuestos orgánicos existentes en este pozo presente concentraciones diferentes con respecto al resto de los pozos.

Estos resultados permiten asumir que el yacimiento en estudio se encuentra compartimentalizado dividiéndolo en cuatro compartimentos, asumiendo que en cada compartimento el proceso de alteración es distinto, ocasionando la diferencia composicional que se tiene en cada grupo de pozos.

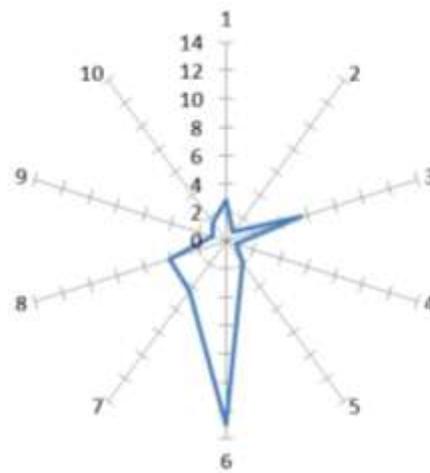
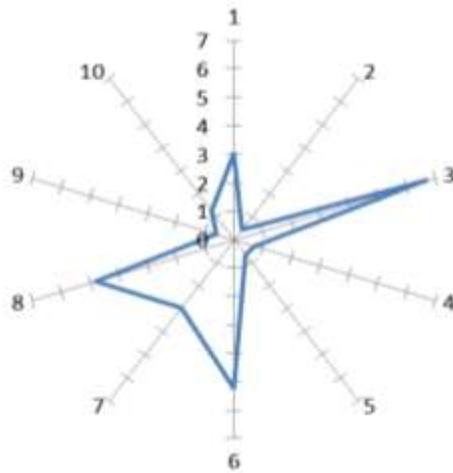


Figura 48. Diagrama de estrella pozo 172      Figura 49. Diagrama de estrella pozo 175

En la figura 50, se visualizan los pozos correspondientes a la arenisca U6 y las fallas que los separan. Los pozos M-229 y M-236 están ubicados en el flanco norte del campo y se encuentran separados por una falla (falla 3) con el resto de los pozos, al integrar los resultados obtenidos en los diagramas de estrellas para este grupo de pozo, se puede asumir que entre estos pozos (M-229 y M-236) no se encuentra una barrera o sello que ocasione una división entre ellos, por lo tanto ambos pozos fueron alterados de manera similar. En el caso de los pozos M-376, M-380 y M-325 a pesar de presentar la misma composición en relación a los compuestos orgánicos representado en los diagramas de estrellas (figura 47), estos pozos se encuentran separados por una falla, lo que permite asumir que dicha falla (falla 2) no corresponde a una barrera que ocasione diferencia composicional entre ellos teniendo así un sistema abierto, sin embargo estos pozos se encuentran separados de los pozos M-229 y M-236 y al observar los diagramas de estrella correspondiente para cada grupo se puede apreciar diferencias significativas, esto permite asumir que a falla (falla 3) que los separa es posiblemente una falla sellante que ocasione diferencia en composición producto de diferentes niveles de alteración que estuvieron expuestos los fluidos pertenecientes a cada grupo de pozo.

Con respecto al pozo M-172 se aprecia un caso característico debido que al observar el mapa estructural (figura 50) este se encuentra en la misma región del pozo M-325 y no se están separados por una falla, pero al comparar los diagramas de estrellas para cada pozo (M-172 y M-

325) se logra definir que ambos poseen diferencia composicional en la fracción  $C_{15^-}$ , por lo tanto, dicha diferencia puede ser producto de un cambio de facies litológico que ocasione la separación entre el pozo M-172 con el resto, teniendo así que el proceso de alteración que pudo estar presente en el compartimento del pozo en estudio fue diferente con respecto al pozos M-325.

Por último, el pozo M-175 está ubicado en el flanco sur del campo separado por una falla (falla 1) con respecto a los pozos M-325 y M-172, permitiendo asumir que la falla en cuestión actúa como barrera composicional debido que al comparar los diagramas de estrellas obtenidos anteriormente para cada pozo se aprecia diferencia significativa en lo que respecta la composición en la fracción  $C_{15^-}$ .

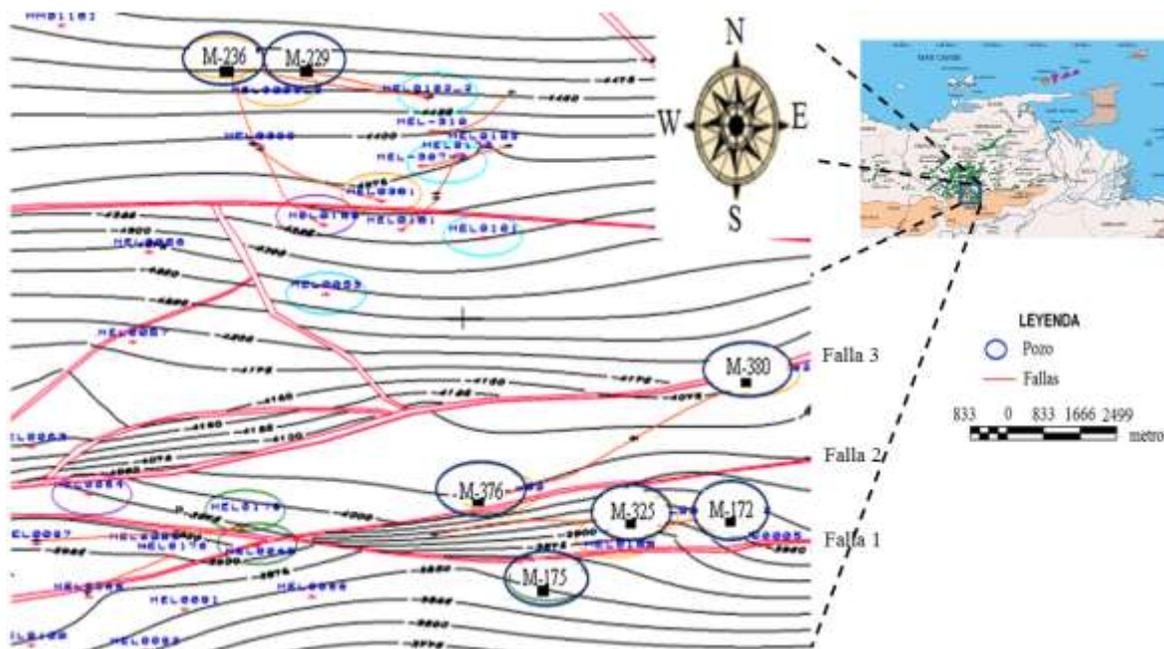


Figura 50. Mapa campo Melones con las fallas que separan a los pozos de la arenisca U6 (fuente: estudio integrados división Ayacucho. PDVSA, 2015).

#### 5.4.2- Presión y profundidad

En este apartado fueron considerados los valores de presión inicial y profundidad de los pozos (tabla 20), otorgados por el personal de PDVSA (división Ayacucho), con el fin de establecer diferencias o similitudes entre ellos. Además, estos datos permiten soportar y corroborar los resultados geoquímicos obtenidos anteriormente. Por consiguiente, en la figura 51,

se aprecia el gráfico de presión vs. profundidad, observando agrupaciones entre pozos, tales como M-229 y M-236 que están ubicados a profundidades similares y posee la misma presión inicial (tabla 24) logrando asumir que los pozos se encuentran conectados entre si, de igual manera se encuentran los pozos M-325, 376 y 380 donde la profundidad entre ellos oscila de 4300 a 4500 pies con presiones de 1724 psi, agrupándolos como otra familia. Con respecto a los pozos M-172 y M-175 ambos difieren en profundidad con respecto a los demás pozos, obteniendo así que el pozo M-172 se encuentre solo como grupo, al igual que el pozo M-175. Estos resultados, soportan los obtenidos anteriormente (análisis geoquímico), logrando asumir la presencia de un yacimiento compartamentalizado.

Tabla 24. Parámetros de presión y profundidad de las muestras del campo Melones

Arenisca	Pozo	Presión de yacimiento (psi)	Intervalo de producción (pies)	Familia
U6	M-172	1724	5750'- 5880'	1
	M-175	1757	4414'-4434'	2
	M-229	1888	4843'- 4905'	3
	M-236	1888	4835'-4885'	
	M-325	1724	4390'- 4301'	4
	M-376	1724	4407'- 4393'	
	M-380	1724	4394'- 4453'	

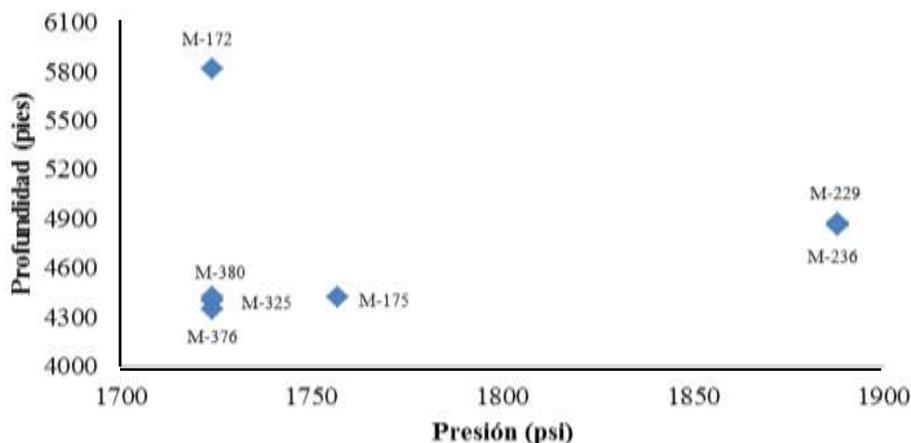


Figura 51. Comportamiento de los puntos de presión y profundidad de los pozos del campo Melones.

### 5.4.3- Viscosidad y profundidad

En esta sección, se tomaron en cuenta los valores obtenidos en la medición de la viscosidad a 50°C (tabla 25).

Tabla 25. Propiedades físicas de los crudos pertenecientes al campo Melones.

Pozo	Profundidad	Viscosidad (poise)	Temperatura °C	Familia
172	5750'-5880'	70,7±2	50	1
175	4414'-4434'	77,5±2	50	2
229	4843'-4905'	121,6 ±2	50	3
236	4835'-4885'	132,7±2	50	
325	4390'-4301'	21,5±2	50	4
376	4407'-4393'	40,1±2	50	
380	4394'-4453'	35,2±2	50	

En la figura 52 puede apreciarse el grafico de profundidad vs. viscosidad logrando evidenciar cuatro familias de crudos, una donde se encuentran los crudos perteneciente a los pozos M-325, 376 y 380, otra integrados por los pozos M-229 y M-326, una tercera grupo compuesto por el pozo M-172 y por último una última familia constituido por M-175. Los resultados anteriores corroboran la existencia de un yacimiento heterogéneo agrupando los crudos de la misma manera como se obtuvo en los análisis geoquímicos.

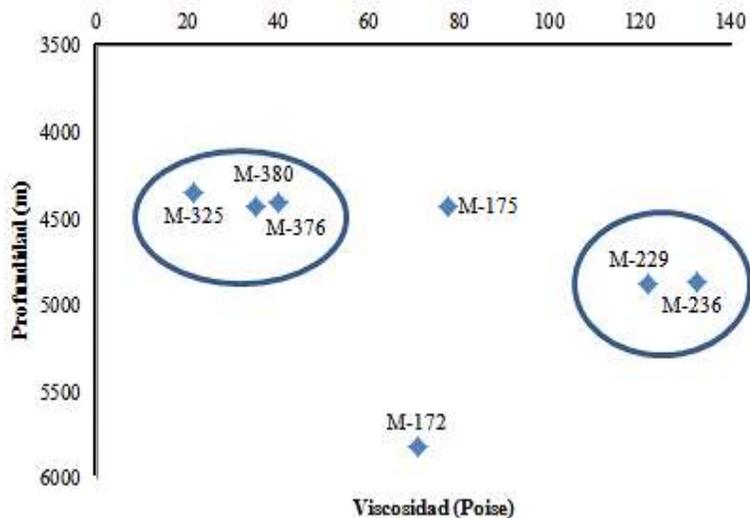


Figura 52. Relación profundidad vs. viscosidad.

#### 5.4.4- Porcentaje de destilado

En este punto de la investigación se comparó el porcentaje de destilado en la fracción de parafina que presenta cada muestra en el rango de  $C_{10}$  a  $C_{20}$  (Anexo 26) separando los componentes en orden de volatilidad, con el fin de correlacionar los crudos en base a sus propiedades físico-químico. Se debe considerar de igual manera que en el rango de temperatura que son detectadas las parafinas ( $C_{10}$  a  $C_{20}$ ), también están presentes los naftenos y los aromáticos (anexo 25).

El grafico de temperatura de ebullición ( $^{\circ}C$ ) vs. porcentaje de destilado (figura 53), muestra que los crudos perteneciente a los pozos M-325, 376 y 380 están correlacionados entre sí, ya que los porcentajes de destilación acumulado son muy similares ( $7,51 \pm 0,05$ ;  $7,46 \pm 0,05$ ;  $7,48 \pm 0,05$  respectivamente) teniendo solapamiento entre las curvas. Asimismo, corresponde al grupo de mayor generación de compuestos parafínicos de bajo masa molecular, ya que a  $342^{\circ}C$  alcanza el 16% de destilado.

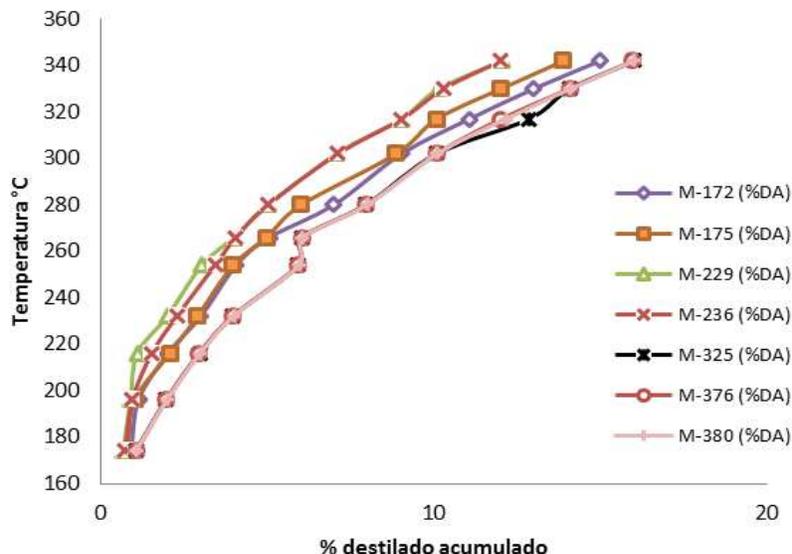


Figura 53. Temperatura de ebullición vs. porcentaje destilado, para las muestras del campo Melones.

Las muestras M-229 y M-236 son agrupadas como una segunda familia y no se correlacionan con las muestras anteriores. Asimismo, estas muestras generaron la menor cantidad de compuestos parafínicos en el rango de  $C_{10}$  a  $C_{20}$  (parafinas), ya que el porcentaje de destilado acumulado a temperaturas de  $342^{\circ}\text{C}$  solo alcanzó el  $5,13\pm 0,22$ . De igual manera, al comparar estos dos grupos, se puede deducir que ambas muestras difieren en composición, y esto es asociado a los diferentes procesos de alteración al que estuvieron expuestos los crudos en el yacimiento.

Para el caso de las muestras M-172 y M-175, se aprecia una particularidad donde los compuestos parafínicos de  $C_{10}$  a  $C_{15}$  obtenidos por la destilación, poseen porcentajes similares hasta temperatura de  $266^{\circ}\text{C}$  observándose pequeñas diferencias entre ellas que no permite el solapamiento de las curvas, en cambio a temperaturas mayores ( $>266^{\circ}\text{C}$ ) se distingue notablemente la separación entre las curvas, logrando definir que la muestra M-175 genera compuestos en el rango de  $C_{15}$ - $C_{20}$  de manera más rápida en comparación a la muestra M-172, esto permite inferir que ambas muestras son composicionalmente diferentes, clasificándolos como dos muestras no correlacionadas entre sí.

Al comparar estos resultados con los obtenidos a partir de los análisis geoquímicos determinados anteriormente, se observan similitudes entre los resultados separando cuatro familias de crudos. Por lo tanto, esta técnica puede ser de gran utilidad para el estudio de compartimentalización de yacimientos petrolíferos.

#### **5.4.5- Dendograma**

El análisis estadístico multivariado tipo *cluster* fue realizado utilizando el programa Multi-Variate Statistical Package (MVSP). Este análisis es útil cuando se maneja múltiples variables de un grupo de muestras, donde los resultados obtenidos de cada muestra son comparados uno a uno con los resultados de las demás. Esto permite agrupar las muestras parecidas y separa las diferentes, identificando así grupos o familias de muestras (Posada *et al.*, 2002).

En este apartado se debe considerar que el tratamiento estadístico para la elaboración de los dendogramas se utilizaron los datos crudos de la fracción *PNA* hasta  $C_{15}$ - (tabla 23), con la finalidad de establecer familias de crudos del campo Melones, tomando como *cutoff* un valor de 3,6 definido arbitrariamente. En este sentido, se puede evidenciar la existencia de cuatro familias de crudos (figura 54), un grupo compuesto por los pozos M-325, M-376 y M-380; otro constituido por los pozos M-229 y M-236; una tercera familia formada por el pozos M-175; una cuarta y última familia compuesta por el pozo M-172. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en los apartados anteriores (diagramas de estrellas, relaciones de presión *vs.* profundidad, profundidad *vs.* viscosidad y destilación simulada), permitiendo definir que el yacimiento se encuentra compartimentalizado.

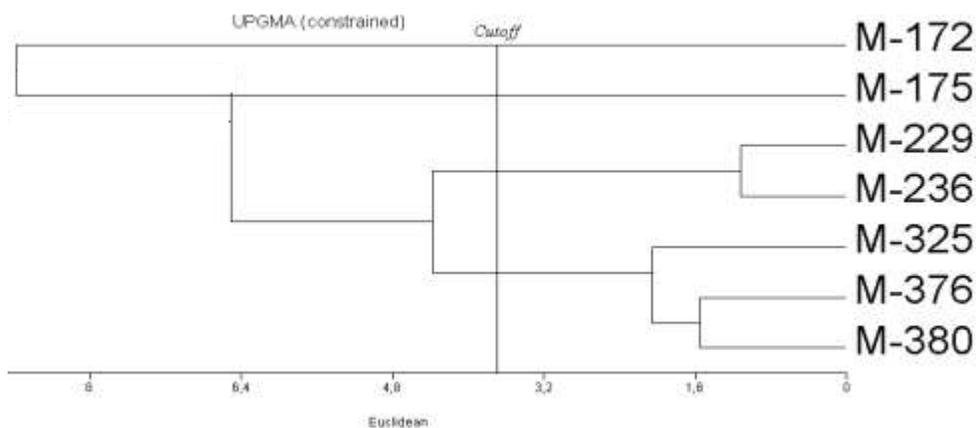


Figura 54. Dendrograma de los pozos pertenecientes a la arenisca U6.

### 5.5- Capacidad de sello de las fallas del campo Melones, arena U6.

La capacidad sellante de las fallas se evalúa comparando las relaciones de compuestos orgánicos identificados en la fracción *PNA* (hasta  $C_{15-}$ ) entre dos o más pozos cercanos a la falla en cuestión, debido que los compuestos más livianos son los primeros en difundirse en el yacimiento hasta alcanzar el equilibrio químico. Por lo tanto, según Kauffman *et al.* (1990), al existir una barrera de permeabilidad, esta se verá reflejado en la composición del crudo presente en el yacimiento, ya que al estar dividido los fluidos presentaran diferencia composicional, definiendo un yacimiento compartamentalizado.

Para establecer esta capacidad sellante, se determina el porcentaje de coincidencia (ecuación 1), considerando las variables obtenidas del análisis cromatográfico de un grupo de muestras. En la tabla 26, se aprecia la matriz utilizada para establecer la capacidad sellante de las fallas.

Tabla 26. Matriz de n variables (relaciones de compuestos orgánicos) para n muestra.

	Muestra Pozo A	Muestra Pozo B	Promedio	% de coincidencia	Coincide (C); no coincide (NC)
Variables	1 <sub>A</sub>	1 <sub>B</sub>	X <sub>1AB</sub>	% <sub>1AB</sub>	C-NC (1AB)
	2 <sub>A</sub>	2 <sub>B</sub>	X <sub>2AB</sub>	% <sub>2AB</sub>	C-NC (2AB)
	3 <sub>A</sub>	3 <sub>B</sub>	X <sub>3AB</sub>	% <sub>3AB</sub>	C-NC (3AB)
	.....	.....	.....	.....	.....
	n <sub>A</sub>	n <sub>B</sub>	X <sub>3AB</sub>	% <sub>nAB</sub>	C-NC (nAB)
<b>% total de puntos coincidentes</b>					<b>0-100% (total)</b>

Para determinar el porcentaje de coincidencia, se debe calcular el promedio de cada variable correspondiente a los pozos en estudio, luego con la ecuación 1 se procede a determinar el porcentaje de coincidencia tomando en cuenta el valor de la variable (relaciones de compuestos orgánicos) correspondiente a uno de los pozos, ya que el resultado a obtener se evalúa considerando el valor absoluto; al tener un porcentaje menor al 8 por ciento (<8%) se habla que las relaciones son coincidentes, en caso contrario, corresponde a relaciones que no presenta coincidencia alguna (Vásquez *et al.*, 2015).

$$\text{Ecuación 1} \quad \% = \left| \left( \frac{\bar{X}_j - P_{ij}}{\bar{X}_j} \right) \right| \times 100$$

P<sub>ij</sub>: valor de la variable (relación de compuestos orgánicos) j para la muestra i.  
 X<sub>j</sub>: promedio de la variable j  
 %: porcentaje de coincidencia

Por último, para establecer si el yacimiento es heterogéneo se determina la cantidad de relaciones coincidentes con respecto al total, si este es menor o igual al 30 por ciento (≤30%) indica una falla sellante, si el porcentaje es igual o mayor al noventa por ciento (≥90%) la falla en estudio es comunicante, y al tener valores entre treinta uno y ochenta y nueve por ciento (31 y 89%) se considera una falla semi-sellante (Vásquez *et al.*, 2015).

En base a lo anterior, se procedió a determinar la capacidad sellante de las fallas presentes en el yacimiento U6 del campo Melones, y definir estadísticamente la existencia de un yacimiento compartimentalizado, para ello se utilizaron las mismas relaciones de compuestos orgánicos empleados en los diagramas de estrellas (tabla 19).

### **5.5.1- Capacidad sellante para la falla 1 que separa los pozos M-175, M-325 y M-172**

Los resultados presente en los anexos 30 y 31, parecen indicar la presencia de una falla sellante soportado por un porcentaje de coincidencia del 30% entre las relaciones seleccionadas, lo que permite indicar que el sistema entre los pozos M-175, M-325 Y M-172 es cerrado, ocasionando que los fluidos perteneciente a los pozos estudiados difieran composicionalmente producto de la posible diferencia en niveles de alteración que se presentó en el yacimiento post-entrapamiento.

### **5.5.2- Capacidad sellante para la falla 2 que separa los pozos M-172, M-376 y M-380**

El porcentaje de coincidencia entre las relaciones de compuestos orgánicos de los pozos M-172 y M-376 posee un valor de 30% (anexo 32), definiendo una falla sellante ocasionando que la composición del fluido para el pozo M-172 sea diferente al pozo M-376, para el caso de los pozos M-172 y M-380 (anexo 33) el porcentaje de coincidencia corresponde al 40% definiendo así la existencia de una falla semi-sellante. En este caso se puede asumir que para el pozo M-172 el cual se encuentra separado con el resto de los pozos por diferencia en facies litológica el resultado obtenido en esta sección no es confiable, ya que en este caso no se define claramente si la falla es sellante o comunicante.

### **5.5.3- Capacidad sellante para la falla 2 que se para los pozos M-325, M-376 y M-380**

Basado en los resultados de porcentaje de coincidencia se asume que la falla que separa los pozos antes mencionados, corresponde a una falla comunicante, donde el valor de coincidencia para los pozos M-325 y M-376 es de 90% (anexo 34), coincidiendo con el valor entre los pozos M-325 y M-380 (anexo 35). Por lo tanto, se infiere que al tener una falla que no actúa como una barrera composicional los fluidos existente en los pozos son composicionalmente “homogéneos”, debido que la fracción liviana que se encuentra presente en los fluidos para los tres pozos puedan difundirse libremente entre el yacimiento, producto de un sistema abierto permitiendo una buena comunicación entre los pozos.

Al observar la figura 52 puede apreciarse que los pozos M-172 y M-325 se encuentran en la misma región, pero al comparar los resultados de coincidencia se tiene discrepancia entre los

resultados ya que en el punto 5.5.2 se especificó que la falla 2 es sellante con respecto a los pozos en estudio, caso contrario sucede en esta sección el cual indica que esta falla (falla 2) es comunicante. Lo anterior puede asociarse a la existencia de un cambio de facie litológico que separa el pozo M-172 del M-325, ocasionando que el pozo M-172 presente composición distinta al resto de los pozos.

#### **5.5.4- Capacidad sellante de la falla 3 que separa los pozos 229, 236 y 376**

Considerando los resultados geoquímicos anteriores, se logró definir que los pozos M-229 y M-236 poseen una buena comunicación lateral y no se encuentran separadas por una falla, además al determinar el porcentaje de coincidencia este posee un valor de 100% (anexo 36) lo que permite definir que no se presenta una barrera que separe dichos pozos. Por lo tanto, los valores que se presentan en los anexos 37 y 38 pertenecen a las relaciones de estos pozos vs. el pozo M-376.

Según los resultados, se asume que la falla en cuestión es sellante soportado por un valor de 30% en porcentaje de coincidencia entre los pozos estudiados, lo que permite inferir que motivado a la barrera composicional existente entre los pozos el proceso de alteración (biodegradación) correspondiente para ambos grupos poseen diferentes niveles de alteración, dando como producto diferencia composicional ya que la fracción liviana correspondiente para los fluidos de los pozos estudiados, no presentan una homogeneidad característicos de los pozos conectados lateralmente. Por último, se debe acotar que debido a la distancia que existe entre los pozos M-229, 236 del pozo M-376, se recomienda realizar análisis entre pozos más cercanos, con la finalidad de establecer con mayor certidumbre la capacidad sellante de la falla en cuestión.

#### **5.6- Hidrocarburos pirolizados a partir de los asfaltenos**

A continuación, se presentan los resultados obtenidos del tratamiento analítico para la fracción *PNA* del pirolizado de asfalto y el porcentaje de destilados obtenido a través de la cromatografía de gases que separa los componentes según su rango de ebullición, con el fin de realizar correlaciones de crudos y poder compararlos con los resultados obtenidos antes de la pirólisis.

### 5.6.1- Evaluación sobre los parámetros de Thompson, Mango y Halpern.

Los parámetros de Thompson, Mango y Halpern, no se lograron determinar en los pirolizados debido a que los compuestos orgánicos utilizados en estos parámetros no fueron integrados por la baja intensidad. En la figura 55 se aprecia las diferencias en intensidades de los cromatogramas del pirolizado para la muestra M-236 y el cromatograma de referencia. A pesar de la baja intensidad de estos picos se puede asumir que la pirolisis pudo generar, al menos cualitativamente, compuestos de baja masa molecular.

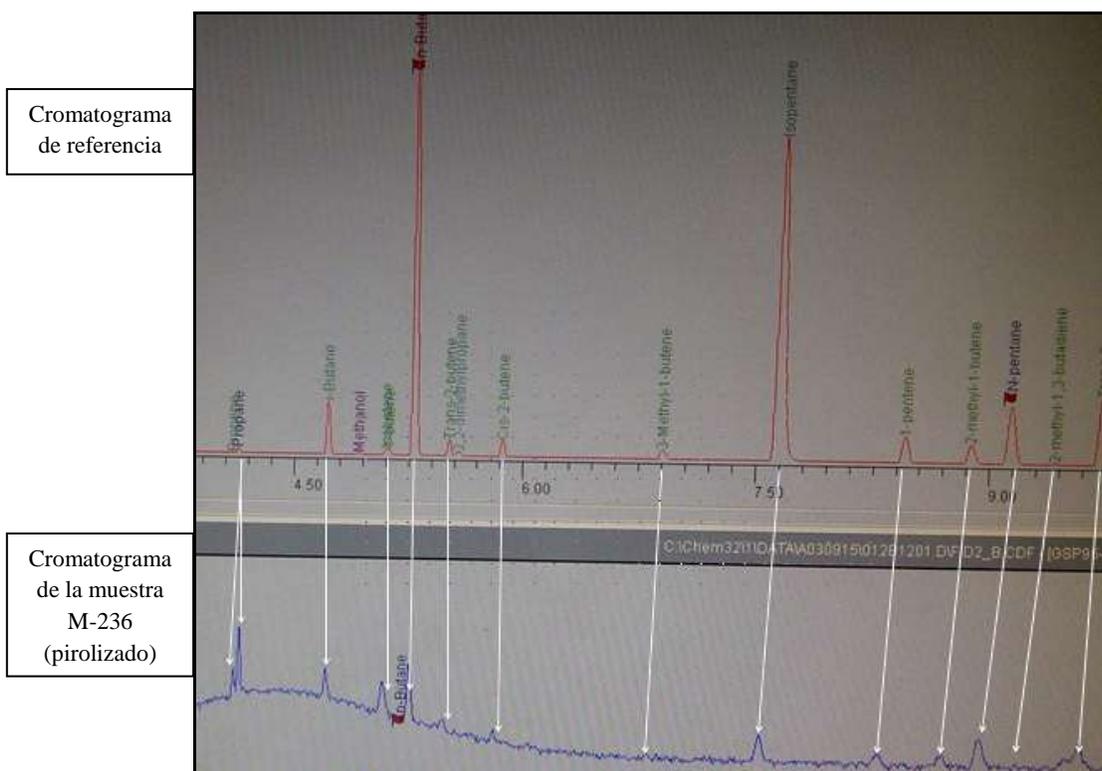


Figura 55. Comparación entre cromatograma de referencia y una muestra de pirolizado (M-236).

### 5.6.2- Diagramas de estrellas utilizando PNA del pirolizado de asfalto.

Las relaciones de compuestos orgánicos utilizados en este apartado son diferentes a las utilizadas antes de la pirólisis, debido que la mayoría de los compuestos manejados en los diagramas de estrellas antes de la pirolisis no fueron integrados.

Las relaciones utilizadas para elaborar los diagramas de estrellas (tabla 27) de los compuestos después de la pirólisis, fueron elegidas considerando su presencia en el cromatograma y la mayor desviación estándar que se presentan entre ellas (Vásquez *et al.*, 2015). Esto permite diferenciar crudos en diferentes grupos composicionales o compartimentos.

Tabla 27. Relaciones de compuestos orgánicos utilizados en la elaboración de los diagramas de estrellas después de la pirólisis.

N°	Compuestos	M-172	M-175	M-229	M-236	M-325	M-376	M-380	S.D
1	<i>n</i> -Deca/ <i>n</i> -Unde	32,600155	2,7231019	0,162581	0,166602	19,7118	17,31735	16,11893	12,19289
2	<i>n</i> -Unde/ <i>n</i> -Dode	0,0113895	1,2897635	6,024202	6,66172	0,939323	0,903753	1,047722	2,72138
3	<i>n</i> -Dode/ <i>n</i> -Tride	0,2030997	2,1307263	0,698643	1,269373	1,820983	1,159461	1,128673	0,64660
4	<i>n</i> -Tride/ <i>n</i> -Tetrade	3,6450253	3,7303938	0,438095	0,117033	0,508715	1,021655	0,937038	1,53530
5	<i>n</i> -Tetrade/ <i>n</i> -Pentade	0,3069358	0,2747905	2,071503	8,686278	1,237832	0,135141	0,962699	3,04613
6	<i>n</i> -Deca/ <i>n</i> -Dode	0,3712984	3,5121574	0,979421	1,109853	18,51575	15,65061	16,88817	8,39704
7	<i>n</i> -Unde/ <i>n</i> -Tride	0,0023132	2,7481329	4,208765	8,456205	1,710491	1,047866	1,182535	2,84814
8	<i>n</i> -Dode/ <i>n</i> -Tetrade	0,7403035	7,948448	0,306072	0,148559	0,926361	1,184569	1,057609	2,75580
9	<i>n</i> -Deca/ <i>n</i> -Pentade	0,0843685	7,6711074	0,620981	1,432182	21,23164	2,505407	17,19485	8,62372
10	<i>n</i> -Unde/ <i>n</i> -Tetrade	0,0084317	10,251618	1,84384	0,989658	0,870153	1,070558	1,108081	3,54450

S.D: desviación estándar

En la figura 56 se muestran los diagramas de estrellas para los pozos M-325 y M-380, en la cual se observa similitudes, asociados a composiciones similares.

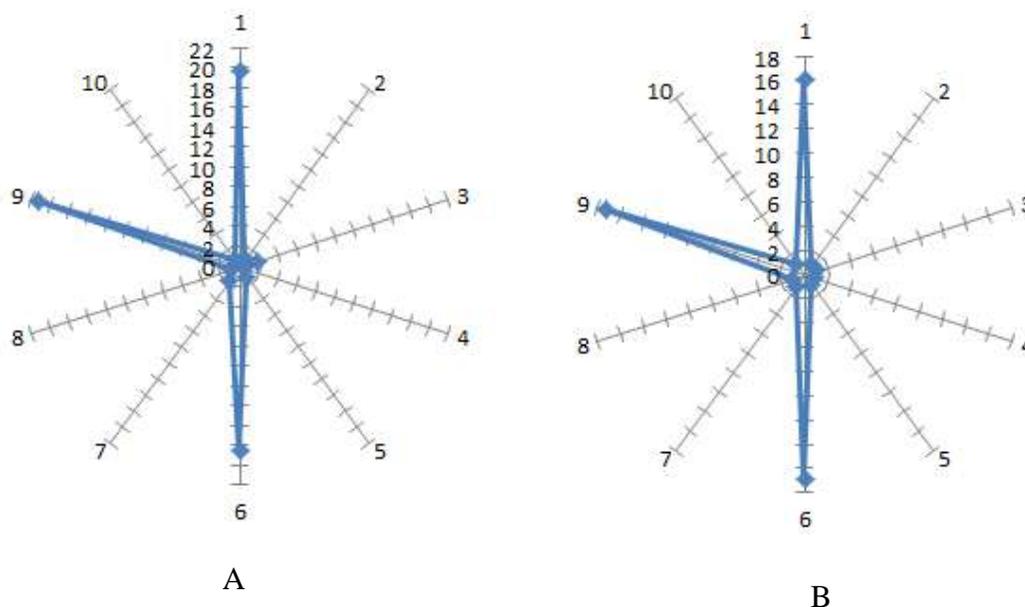
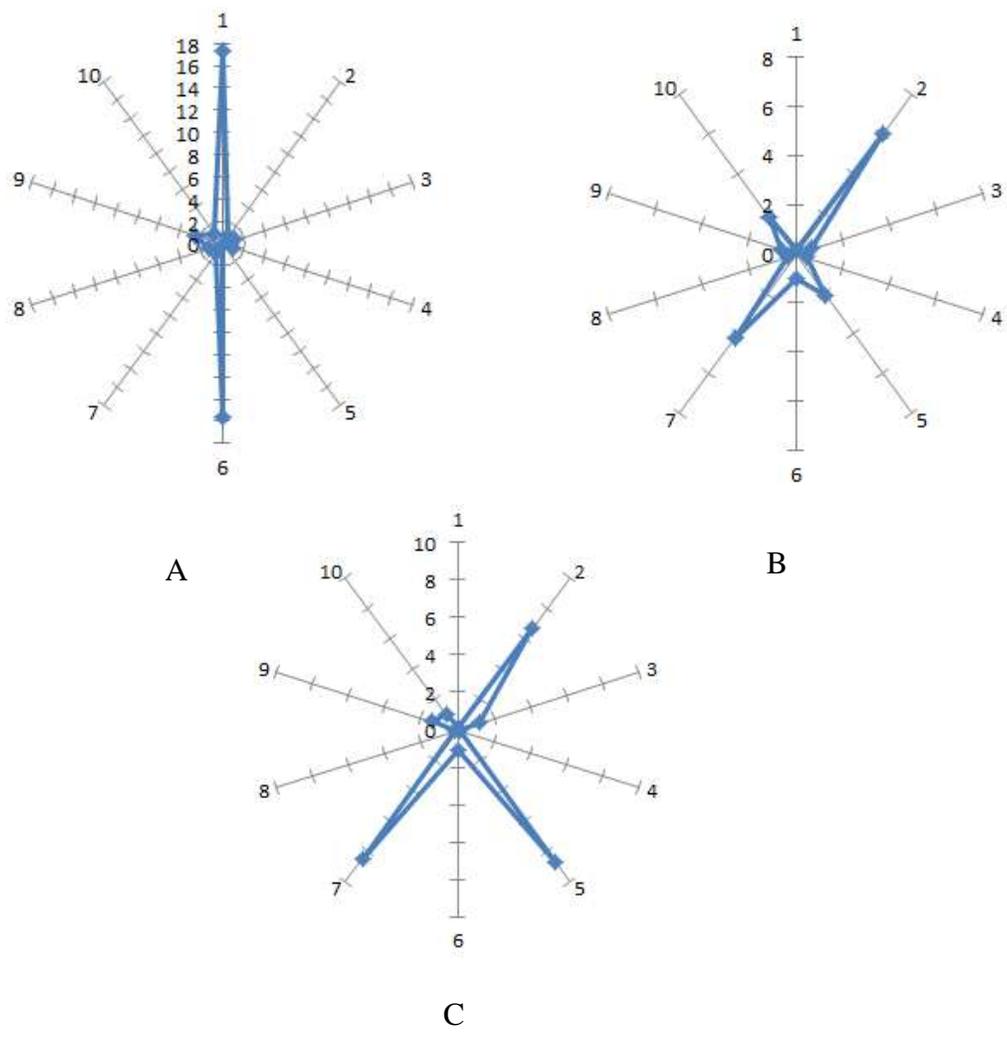


Figura 56. Diagrama de estrella pozo M-325 (A) y M-380 (B).

En la figura 57 se muestran los diagramas de estrellas para los pozos M-376; M-229; M-236; M-172 y M-175, en los cual se observan diferencias en cuanto a composición.



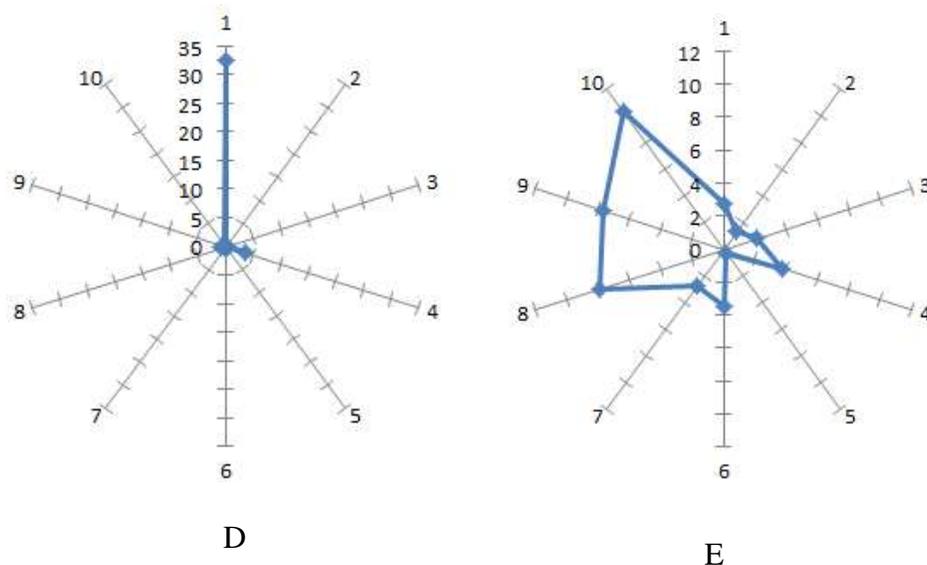


Figura 57. Diagrama de estrella pozo M-376 (A); M-229 (B); M-236 (C); M-172(D) y M-175 (E).

Según los diagramas de estrellas de las diferentes muestras de los pirolizados se tiene seis familias de crudos, una constituida por los pozos M-325 y M-380, otras cinco correspondiente al resto de las muestra. Estos resultados no coinciden con las cuatro familias de crudos establecidas con los parámetros anteriores. Es importante señalar que estos resultados tienen limitaciones en cuanto a la integración de intensidades de algunos compuestos seleccionados en estas relaciones.

### 5.6.3- Porcentaje de destilado del pirolizado de asfaltenos

En este caso se comparó el porcentaje de destilado que presenta la fracción de parafina para cada muestra después de realizado la pirólisis, tomando en cuenta los compuestos de  $C_{10}$  a  $C_{20}$  (parafinas) (tabla 5A- apéndice). Al igual que en el apartado 5.4.4 se debe considerar que en el rango de temperatura que son detectadas las parafinas, también están presentes los naftenos y los aromáticos (tabla 3A).

En la figura 58, se visualiza el grafico de temperatura de ebullición ( $^{\circ}C$ ) vs. porcentaje destilado acumulado, evidenciando similitudes y diferencias entre las muestras estudiadas.

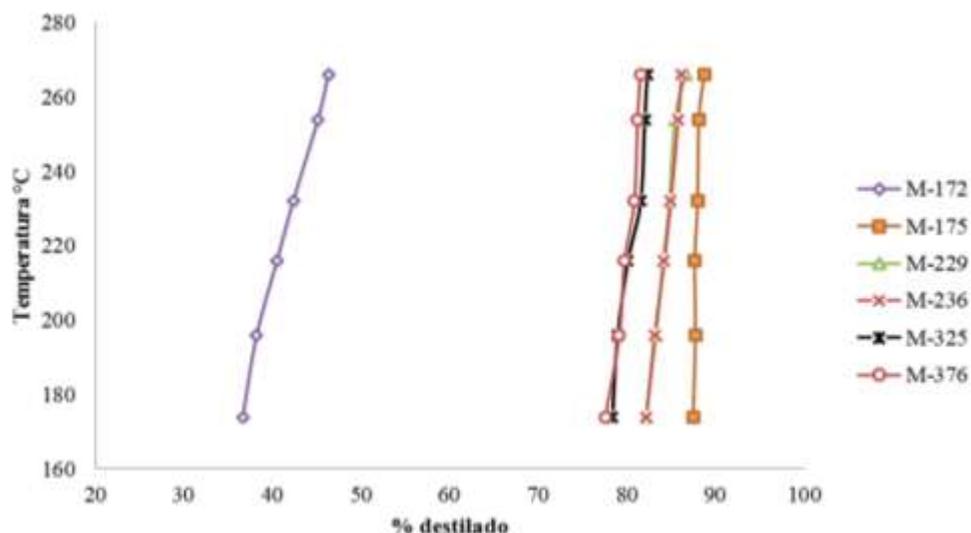


Figura 58. Temperatura de ebullición vs. porcentaje destilado después de la pirólisis, para las muestras del campo Melones.

Para las muestras M-229 y M-236, se observa que las curvas correspondiente a las muestras antes mencionadas se encuentran solapadas, esto es motivado a porcentajes similares del destilado ( $83,2 \pm 1,6\%$  y  $82,2 \pm 1,5\%$  respectivamente), lo que sugiere que posiblemente ambas muestras presente la misma composición.

Con respecto a las muestras M-325 ( $78,4 \pm 1,7\%$ ) y M-376 ( $77,5 \pm 1,5\%$ ) se aprecia un comportamiento similar (solapamiento entre las curvas), caso contrario sucede con las muestras M-172 y M-175, donde cada una se encuentran separadas con el resto de las muestras (M-229; M-236; M-325; M-376), en el caso de la muestra M-172, se aprecia la menor generación de fracción PNA de baja masa molecular, ya que a temperatura de  $342^\circ\text{C}$  ha destilado el 52,5% hasta  $\text{C}_{20}$ ; lo que permite asumir que esta muestra en específica produjo mayor cantidad de compuestos pesados ( $>\text{C}_{20}$ ) en comparación a la fracción liviana.

La muestra M-175 presenta la mayor concentración de compuesto de baja masa molecular ( $\text{C}_5$  hasta  $\text{C}_{20}$ ), esto es soportado por el porcentaje de destilado que alcanza el 97,6% a temperatura de  $342^\circ\text{C}$  (punto de ebullición para  $n\text{-C}_{20}$ ), por lo tanto esta muestra al igual que las muestras M-229; M-236; M-325 y M-376, generaron mayor cantidad de compuestos de bajo peso

molecular en comparación a las de mayor peso molecular ( $>C_{20}$ ). Por último, el porcentaje de destilado para la muestra M-380 no pudo ser determinado.

En base a los resultados expuestos en esta sección, se está en presencia de cuatro familias de muestras (descritas anteriormente) y al comparar estos resultados con los obtenidos antes de la pirólisis, se aprecia coincidencia en los resultados. Por ende, esta técnica puede ser de gran utilidad como complemento para el estudio geoquímico de yacimiento.

#### 5.6.4- Dendograma

Basándose en los resultados de *PNA* hasta  $C_{15}$ - (datos crudos, tabla 27) correspondiente al pirolizado de asfaltenos, fue elaborado un análisis *cluster* para establecer la relación genética entre los crudos, tomando como *cutoff* un valor de 22 definido arbitrariamente. En este sentido, puede evidenciarse la existencia de cuatro familias (figura 59), donde el pozo M-172 se encuentra solo como familia, al igual que la muestra M-175, en el caso de los pozos M-325, 376 y 380 corresponde a una tercera familia y por último se tiene a una cuarta familia agrupada por los pozos M-229 y M-236.

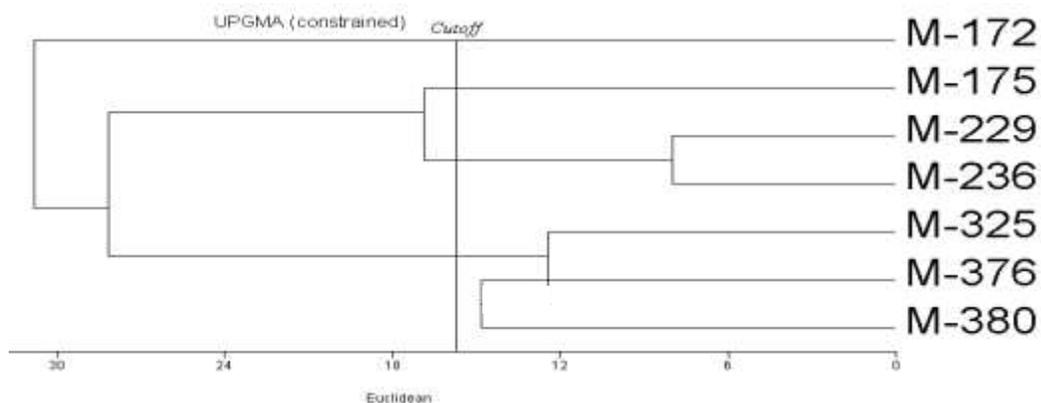


Figura 59. Dendograma de las muestras de la arenisca U6 posterior a la pirólisis.

Para culminar, los resultados obtenidos en este apartado y en los anteriores (diagramas de estrellas y destilación simulada, se infiere en base a los propuesto por Pan *et al.* (2015), que la

composición química y la estructura molecular de los asfaltenos dependerá del proceso de alteración que presenten los crudos en el yacimiento, ya que como se pudo observar con el estudio de la pirólisis en los asfaltenos, estos mantienen la huella digital, donde parte de la fracción *PNA* hasta  $C_{15}$ - pueden permanecer unidos en el núcleo de los asfaltenos a través de enlaces C-C y enlaces tipo éter (tioeter) los cuales son alterados en niveles extremos de biodegradación (Pan *et al.*, 2015).

Con estos resultados puede definirse que la técnica de pirólisis en asfaltenos otorga información similar a los crudos presentes en el yacimiento, siendo de gran utilidad para la caracterización geoquímica de yacimiento en presencia de crudos alterados por biodegradación o crudos con baja gravedad API.

## 6.- CONCLUSIONES

1. Los crudos de la arenisca U6 son crudos pesados-extrapesados con gravedad API que oscilan de 7,4 a 10,8 °.
2. Considerando el diagrama ternario propuesto por Tissot y Welte (1984) los crudos en estudio se encuentran en el límite de crudos normales y crudos biodegradados.
3. Los valores de vanadio y níquel indicaron que los crudos fueron generados en un ambiente reductor y se encuentran asociados a roca fuente carbonática.
4. El proceso de alteración establecido para los crudos en el yacimiento corresponde a biodegradación, con mezcla de crudos ya que se tiene presencia de *n*-parafinas y de la *UCM*.
5. Los parámetros de Mango, Halpern y la relación de vanadio níquel, definieron que las siete muestras provienen de la misma roca fuente.
6. Considerando la fracción liviana (*PNA* hasta  $C_{15-}$ ), viscosidad, profundidad y presión se definió un yacimiento compartamentalizado, clasificando cuatro grupos de crudos constituidas por el grupo de M-325, M-376 y M-380; otro grupo constituido por los pozos M-229 y M-236, un tercer grupo formado por el pozo M- 172 y por último, se tiene el pozo M-175 como otra familia.
7. La falla que separa los pozos M-175, M-325 y M-172 se considera una falla sellante, en el caso de los pozos M-325, M-376 y M-380 la falla que los separa es comunicante con un valor de 90% de coincidencia; por último la falla 3 que separa los pozos M-229, M-236 del pozo M-376 es posiblemente sellante con un porcentaje de coincidencia del 30%.
8. Los resultados de correlación realizada a partir del pirolizado de asfaltenos coincidió con los obtenidos antes de la pirólisis agrupando las mismas familias de crudos.

## **7.- RECOMENDACIONES**

1. Seguir con estudios de este tipo en los campos adyacente al campo Melones, para tener mapas de geoquímica de crudos y con ello manejar mejor los diferentes campos petrolíferos.
2. Integrar disciplinas de las diferentes ciencias y geociencias específicas, a fin de obtener mejores resultados de las interpretaciones en los diferentes ámbitos.
3. Realizar análisis químicos de las aguas de formación, con el fin de integrarlos a los resultados obtenidos en esta investigación.
4. Realizar la pirólisis de asfaltenos a temperaturas y tiempos diferentes.
5. Con respecto al pirolizado de asfalteno, se recomienda usar cantidades menores de solvente para evitar la dilución de la muestra.

## 8.- BIBLIOGRAFIA

- Acosta J. y Blanco C. (2008). Evaluación de las metodologías utilizadas para el análisis de la compartimentalización en yacimientos petroleros. Aplicación campo Muerto Colorado. Trabajo de Grado. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Universidad Industrial de Santander. 202pp.
- Afanasjeva, N. (2014). Conversión pirolítica de los concentrados resino-asfálticos de los crudos pesados. Revista ION. Vol. 27, 71-86.
- Akmaz, S., Gurkaynak, M., Yasar, M. (2012). The effect of temperatura on the molecular structure of raman asphaltene during pyrolysis. Journal of analytical and applied pyrolysis. Vol. 96, 139-145.
- Albeoudwarej H., Beck J., Svrcek W., Yarranton H., Akbarzadeh K. (2002). Sensitive of asphaltene properties to separation techniques. Energy Fuels. Vol. 2, 462-469.
- Alboudwarej, H., Felix, J., Taylor, S., Baker, A., Palmer, D., Pattison, K., Beshry, M., Krawchuk, P., Brown, R., Calvo, R., Cañas, J., Hatchcock, R., Koemer, K., Hughes, T., Kundu, D., López, J., West, C. (2006). La importancia del petróleo pesado. Oilfield review. Vol. 18, 38-59.
- Allen, Ph., Allen, J. (1990). Basin Analysis: Principles and Aplications, Blackwell Scientific Publication. Oxford, Londres. 454pp.
- ASTM-D7169. Boiling point distribution of samples with residues such as crude oils and armospheric and vacuum residues by high temperatura gas chromatography.
- Bailey, N., Jobson, A., Rogers, M., (1973). Bacterial degradation of crude oils: comparison of field and experimental data. Chemical Geology. Vol.11, 203-221.
- Behar F., Pelet R., Roucache J. (1984). Geochemistry of asphaltenes, Advances in Organic Geochemistry. Pergamon, Oxford-New York International, 595 pp.
- Behar, F., Pelet, R. (1985). Geochemistry of asphaltenes. Organic Geochemistry. Vol. 19, 173-189.
- Blanco M., Cerda V. (1998). Eds. Quimiometría. A.E.S.T. Publicaciones de la Universidad autónoma de Barcelona, Bellaterra, 203pp.

- Blanc, Ph., Connan, J. (1994). Preservation, degradation, and destruction of trapped oil. In: The petroleum system– From source to trap. AAPG Memoir 60, L.B. Magoon and W.G. Dow, ed., Tulsa, Oklahoma, 237– 247pp.
- Bradley y Powley, 1976. Pressure compartments in sedimentary basins. AAPG. Vol. 61, 3-26.
- Branthaver J., Filby R. (1991). Trace metals in petroleum geochemistry. Chemical Geology. Vol. 91; 99-113.
- Cañipa, N., (2002). Caracterización de petróleo de México mediante cromatografía de gases y análisis de componentes principales. Trabajo de investigación de Maestría en Ciencias Químicas. Universidad autónoma del estado Hidalgo. Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería. 115pp.
- Carrillo, L., (2008). El petróleo y tipos de petróleo. Biodisol, Argentina. Vol. 32, 1-4.
- Cassani F., Eglinton G. (1986). Organic Geochemistry of Venezuela extra-heavy crude oils. 1. Pyrolysis of asphaltenes: a technique for the correlation and maturity evolution of crude oils. Chemical Geology. 56, 197-183
- Conaway, C. (1999). The petroleum industry: A nontechnical guide. Pennweil Publishing. 289.
- Connan, J. (1984). In Advances in Petroleum Geochemistry. Edit. Brooks, J y Wellte, D. Academia, London. Vol. 1, 335pp.
- Cuñado, E. (2012). Estudio geoquímico de los petróleos de los campos Jilguero y Caracara, cuenca de los Llanos, Colombia. Trabajo de Grado. Facultad de Geología. Universidad de Barcelona. 103 pp.
- Curtis C., Kopper R., Decoster E., Guzmán A., Huggins C., Knauer L., Minner M., Kupsch N. (2003). Yacimiento de petróleo pesado. Oilfield Review, 32-55.
- Douda, J., Llanos, M., Alvarez, R., López, C, Montoya, J. (2004) Pyrolysis applied to the study of a maya asphaltene. Energy Fuels. Vol. 71, 601-602.
- Elsinger, R. (1993). Reservoir geochemistry course. Exxon building, Houston, Texas.
- Evans, C., Rogers, M., Bailey, N. (1971). Evolution and alteration of petroleum in Western Canada. Chemical Geology. Vol. 8, 147-170.
- Essenfeld, M., Barberri, E. (2001). Yacimientos de hidrocarburos. Fondo editorial del centro internacional de educación y desarrollo (FONCIED), Caracas-Venezuela. 357pp.

- Escobar, M. (2008). Fundamentos de la Geoquímica del petróleo, curso dictado en el XI Congreso de latinoamericano de Geoquímica Orgánica, Porlamar, Venezuela. 129pp.
- Faraco A., Lugo P., López L., Quintero K., Lo Mónaco S., Ranaudo M., Escobar G. (2011). Caracterización de biomarcadores en crudos y resinas tipo I ocluidas en la fracción de asfaltenos. Memorias del X Congreso Venezolano de Química.
- Flores, V., Martínez J. (2010). Evaluación de la compartimentalización de la Formación Mugrosa en el campo Escuela Colorado. Trabajo de Grado. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Universidad Industrial de Santander 102pp.
- González, C., Iturralte, J., Picard, X. (1980). Geología de Venezuela y sus cuencas petrolíferas. Ediciones Foninves, Caracas. Tomos 1 y 2. 636pp.
- Gray, M. (2003). Consistency of asphaltene chemical structures with pyrolysis and coking behavior. *Energy Fuels*. Vol. 17, 1566-1569.
- Gluyas, J. y Sawarbrick, R. (2004). *Petroleum geoscience*. Blackwell Science, 116-124.
- Halpern, H. (1995). Development and application of light-hydrocarbon-based star diagrams. *AAPG Bulletin*. Vol. 6, 801-815.
- Haynes, H. *et al.* (1976). *Enhanced Oil Recovery: An analysis of the potential for Enhanced Oil Recovery from Known fields in the United States – 1976 to 2000*. Washington, USA: National Petroleum Council, 231pp.
- Hortal, R., Martínez, B., Lobato, M., Pedroa, J., Lago, S. (2006). On the determination of molecular weight distributions of asphaltenes and their aggregates in laser desorption ionization experiments. *Journal of mass spectrometry*. Vol. 7, 960-968.
- Hou, D., Zhang, J., Tang, Y., Xu, X., Huang B. (2008). Study of fault sealing by geochemical techniques: Fault sealing evaluation in petroleum migration and reservoir continuity. *Petroleum geochemistry and exploration in the Afro-Asian Region*. Taylor & Francis Group, London. ISBN. 201-208.
- Hughes, G. (1999). Bioestratigrafía de la Aptian Shu'aiba Formación. Saudi Arabia. *Erlanger geologische abhandlungen, Sonder-band*. Vol. 3, 25-17.
- Hunt, J. (1979). *Petroleum geochemistry and geology*. W. H. Freeman and Company, USA, 256pp.

- Hunt, J. (1995). Petroleum geochemistry and geology, second edition: San Francisco Freeman and Company. New York. 743pp.
- Inciarte, S. (2008). Análisis e interpretación de los menes encontrados en el área de Cachirí. Trabajo de grado. Postgrado en Geología Petrolera, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia. 123pp.
- Kaufman, R., Ahmed, A., Elsinger, R. (1990). Gas chromatography as a development and production tool for fingerprinting oil from individual reservoir: applications in the Gulf of Mexico, GCSSEPM –foundation Ninth Annual Research Conference Proceeding. 282pp.
- Larter, S., Aplin, A. (1995). Reservoir geochemistry: methods, applications and opportunities. Geological Society, London. Vol. 86, 5-32.
- Lehne, E. (2008). Geochemical study on reservoir and source rock asphaltenes and their significance for hydrocarbon generation. Tesis Doctoral, Universidad Técnica de Berlin 362pp.
- Lehne, E., Dieckmann, V. (2010). Improved understanding of mixed oil in Nigeria based on pyrolysis of asphaltene. Organic Geochemistry. Vol. 41, 661-674.
- Liao, Z., Geng, A. (2002). Characterization of  $nC_7$ -soluble fractions of the products from mild oxidation of asphaltenes. Organic Geochemistry. Vol. 33, 1477-1486.
- Liao, Z., Geng A., Graciaa, A., Creux P., Chrostowska, A., Zhang, Y. (2006). Saturated hydrocarbons occluded inside asphaltene structures and their geochemical significance, as exemplified by two Venezuelan oils. Organic Geochemistry. Vol. 37, 291-303.
- Lira-Galeana, C., Firoozabadi, A., Prausnitz, J. (1994). Computation of compositional grading in hydrocarbon reservoirs: Application to continuous thermodynamics: Fluid Phase Equilibria. Vol. 102, 140-149.
- López, L., Lo Monaco, S. (2010). Geoquímica de crudo de la faja petrolífera del Orinoco, Cuenca Oriental de Venezuela. Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela. Vol. 25, 41-50.
- López, L. 2013. Biomarcadores: Aplicaciones en la geoquímica del petróleo. Universidad Central de Venezuela, Ediciones de la Biblioteca – EBUC. 122pp.

- López, L., Pasquali, Z. (1988). Estudio de la biodegradación de crudos del área de Zuata, Faja Petrolífera del Orinoco, Cuenca Oriental de Venezuela. *Acta Científica Venezolana* Vol. 39, 41-50.
- Mango, F. (1987). An invariance in the isoheptanes of petroleum. *Science*. Vol. 237, 514-517.
- Mango, F. (1990). The origin of light hydrocarbons in petroleum: A kinetic test of the steady-state catalytic hypothesis. *Geochimica et Cosmochimica*. Vol. 54, 1315-1323.
- Mango, F. (1994). The origin of light hydrocarbons in petroleum: Ring preference in the closure of carbocyclic rings. *Geochimica et Cosmochimica*. Vol. 58, 895-901.
- Mango, F. (1997). The light hydrocarbons in petroleum: a critical review. *Organic Geochemistry*. Vol. 25, 417-440.
- Magnier, G., Huc A. (1995). Pyrolysis of asphaltenes as a tool for reservoir geochemistry. *Organic Geochemistry*. Vol. 23, 963-967.
- Martínez, B., Ascencio C., Cinco, L. (2013). Comunicación artificial entre yacimientos compartimentalizados, para maximizar el valor en campos costa afuera con infraestructura existente. IV Congreso Cubano de Petróleo y Gas (Petrogas´2013) 10pp.
- Martínez, H. (2010). Correlación entre propiedades fisicoquímicas de crudos y su susceptibilidad a la biodegradación. Trabajo de Grado. Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Simón Bolívar. 151pp.
- Milner, C., Rogers, M., Evans, C. (1977). Petroleum transformations in reservoirs. *Geochemical Exploration*. Vol. 7, 101-153.
- Mullins, O.; Sheu, E.; Hammami, A.; Marshall, A. (2007). *Asphaltenes, heavy oils and petroleomics*. Springer, USA. 667pp.
- Nieves, A. (2012). Análisis integral de yacimiento para la reactivación de pozos en el campo las Mercedes, en los yacimientos LPBB ME 2, KOPQ ME 230, del distrito Guárico. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Ingeniería de Petróleo, Facultad de Ingeniería. Universidad Central de Venezuela. 155pp.
- North, F. (1985). *Petroleum geology*: Allen and Unwin, Londres, 607 pp.
- Pan Y., Liao Y., Zheng Y. (2015). Effect of biodegradation on the molecular composition and structure of asphaltenes: Clues from quantitative Py-GC and THM-GC. *Organic Geochemistry*. Vol. 5, 32-44.

- Peters K. y Moldowan J. (1993). The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments: Englewood Cliff, New Jersey, Prentice Hall, 476pp.
- Peter K., Walters C., y Moldowan J. (2005). The biomarker guide, volume 2: Biomarkers and isotopes in the petroleum exploration and earth history. New York, Cambridge University Press, 700pp.
- Pelet R., Behar F., Monin J. (1986). Resins and asphaltenes in the generation and migration of petroleum. Organic Geochemistry. Vol. 10, 481-498.
- Perry, R. (1992). Manual del ingeniero químico. 6<sup>ta</sup> edición. Mexico. McGraw-Hill.
- Posada, C., Trinidad, L. (1999). Geoquímica de reservorio do campo Canto do Amaro, Bacia Potiguar Brasin. Comunicación Técnica Cegeq. 57-99.
- Posada, C., Rangel, A., Rodríguez, P., Pérez, L., Gaviria, E. (2001). Geoquímica de yacimientos de la Formación Caballos en el campo Orito. Putumayo-Colombia. Ciencia, Tecnología y Futuro. Vol. 2, 105-124.
- Quero, V. (2006). Estudio de biomarcadores en bitúmenes de dos secciones de la Formación La Luna, estado Táchira. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Instituto de Ciencias de la Tierra. Caracas. 63 pp.
- Rahimpour, H. (2006). A procedure for appraisal of a hydrocarbon reservoir continuity and quantification of its heterogeneity. Elsevier. Vol. 58, 1-12.
- Rodríguez, J. (2007). Procesamiento de crudos pesados usando catalizadores líquidos. Trabajo de Grado. Facultad de Ingeniería. Universidad de Los Andes. 170 pp.
- Smalley, P., (1992). Spatial <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr variations in formation water and calcite from the Ekofisk Chalk oilfield. Implications for reservoir connectivity and fluid composition, Applied Geochemistry. Vol.7, 341-350.
- Speight, J. (1984). Characterization of heavy crude oils and petroleum residues. Symposium International. Editions Technip, Paris. 32-41.
- Speight, J. (2007). The chemistry and tecnologia of petroleum. 4 edición. Boca raton, CRC press. New York. 170pp.
- Suarez, J. (2015). Estudio Geoquímico de hidrocarburos mediante técnicas convencionales de geoquímica orgánica y análisis isotópico aplicado a crudos del campo Melones en el estado Anzoátegui-Venezuela. Trabajo especial de grado. Departamento de Geoquímica. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 169pp.

- 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*. Vol. 36, 225-236.
- Ten Haven, H. (1996). Application and limitations of Mangos light hydrocarbon parameters in petroleum correlation studies. *Organic Geochemistry*. Vol. 24, 957-976.
- Theuerkorn, K. (2012). Reservoir characterization using macromolecular petroleum compounds including asphaltenes: A case Study of the Heidrun field in the Norwegian oil north sea. Tesis Doctoral, Universidad Técnica de Berlin. 291pp.
- Thomas, J. (2001). Fundamentos de engenharia de petróleo. Interciencia. Petrobras. Brasil. 269pp.
- Thompson, K. (1983). Classification and thermal history of petroleum based on light hydrocarbons. *Geochimica Cosmochimica*. Vol. 47, 303-316.
- Thompson, K. (1987). Fractionated aromatic petroleum and the generation of gas-condensates: *Organic Geochemistry*. Vol. 11, 573-590.
- Thompson, K., 1988. Gas-condensate migration and oil fractionation in deltaic systems. *Marine and Petroleum Geology*. Vol. 5, 237-246pp.
- Thompson, K. (1993). Classification and thermal history of petroleum based on light hydrocarbons. *Geochemica et Cosmochemistry*. Vol. 47, 303-316.
- Tissot, B., Welte D. (1978). Petroleum formation and occurrence. Berlin, Alemania: Springer-Verlag. 598pp.
- Tissot, B., Welter D. (1984). Petroleum Formation and Occurrence (2nd edition): New York, Springer-Verlag, 669pp.
- Tocco, R., Alberdi, M. (1998) Geochemical study of Misoa Formation crude oils, centro lago Field, lake Maracaibo, Western Venezuela basin. *Marine and Petroleum Geology*. Vol. 16, 135-150.
- Vargas, A. (2000). Estudio de compartimentalización en los yacimientos de hidrocarburos del campo el Furrial. Centro de información técnica PDVSA-Intevep. Cota: AT TN870.5 V426 2000.51.
- Vásquez, J., Cabrera, F., Angulo, B., Faraco, A., Martínez, L. (2014). Análisis de compartimentalización de yacimientos del campo la Ceiba, Cuenca del Lago de Maracaibo. 1° Congreso Venezolano de Geoquímica. 1-3.

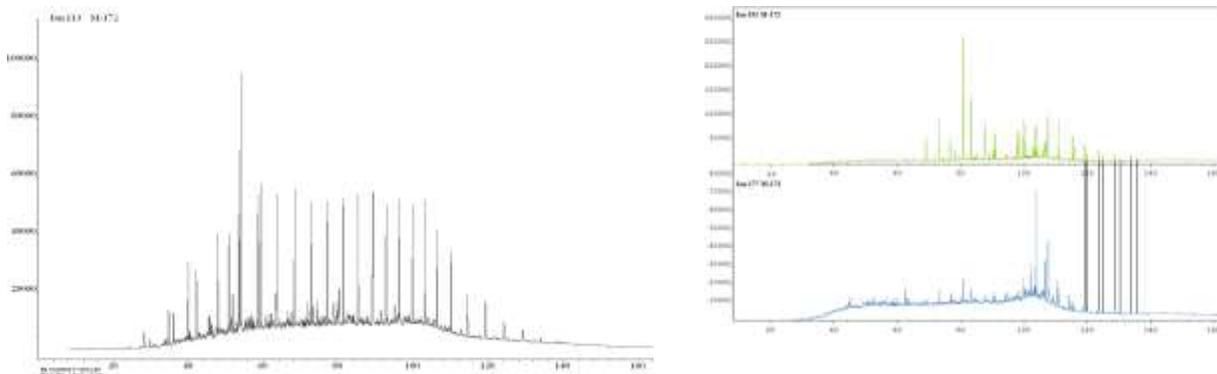
- Vásquez, J., Cabrera, F., Angulo, B., Faraco, A., Martínez, L., Hernández, V., Romero, J., Toro, I., Toro, I., Valdez, R., Contreras, R., Molina, D., Duno, L., Androne, D. (2015). Modelo estático geoquímico fase II del estudio integrado de los yacimientos pertenecientes a los campos Franquera, Moporo y La Ceiba. Informe técnico PDVSA-INTEVEP, IT-OC-2014-1953, DSL. 237.
- Villarroel, V. (2010). Reinterpretación geológica de la arena S5-T (área tradicional San Tomé), del campo Melones área de Oficina, Distrito San-Tomé Estado Anzoátegui. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Ciencias de la Tierra. Departamento de Geología. Universidad de Oriente. 211pp.
- Yoshida R, Takeda S, Teramoto S, Matsushita T, Takeya G. (1984). Thermal behavior of coal-derived asphaltenes. Fuel Production. Vol. 9, 307-313.
- Waples, D. (1981). Organic geochemistry for exploration geologist: Minneapolis, Burges publishing company. Vol. 7, 145-153.
- Wolkman, J., Alexander, R., Kagi, R., Woodhouse, G. (1983) Demethylated hopanos in crude oils and their applications in petroleum geochemistry. Geochimica Cosmochimica. Vol. 47, 785-794.
- Wu, J., Preusnitz M. (1998). Molecular thermodynamic framework for asphaltene-oil equilibria, AIChE Journal, Vol. 5, 118-1199.

## ANEXOS

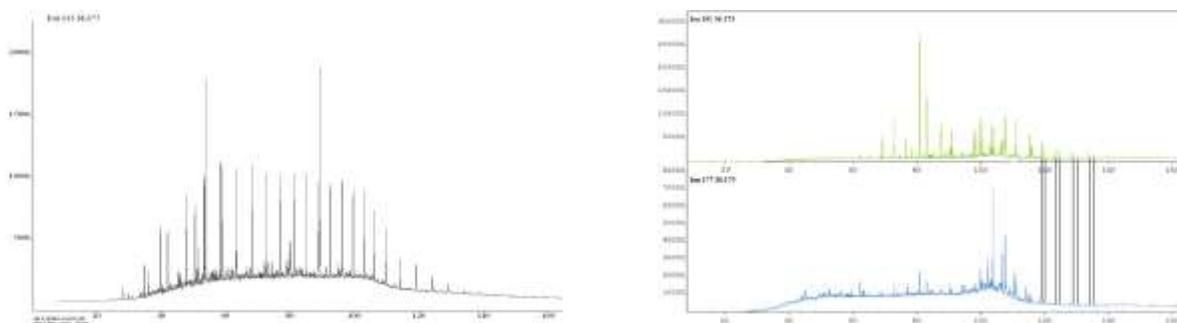
### Anexo 1. Determinación del error para los elementos vanadio, níquel y azufre

	V (ppm)	Ni (ppm)	%S
M-348 (1)	238	57	2,47
M-348 (2)	237	57	2,46
M-348 (3)	237	56	2,43
	0,577350269	0,57735	0,020817

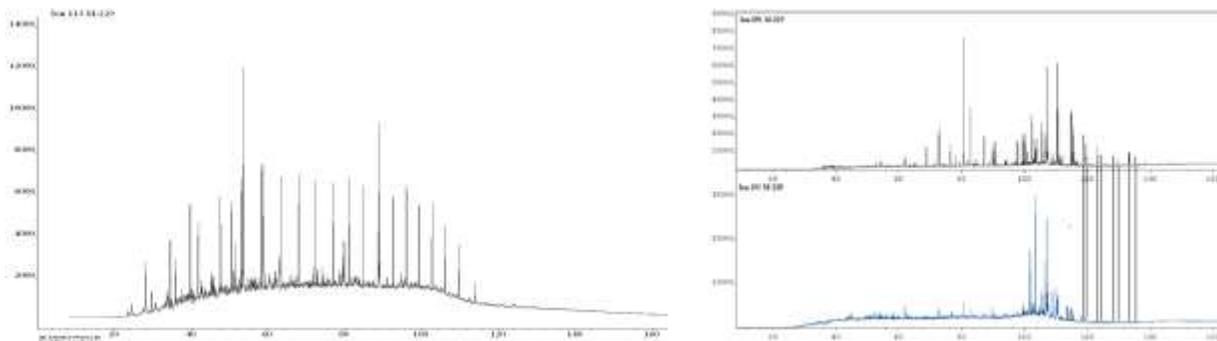
### Anexo 2. Fragmentograma del ion 113 y comparación de los fragmentogramas 191 y 177 para la muestra M-172.



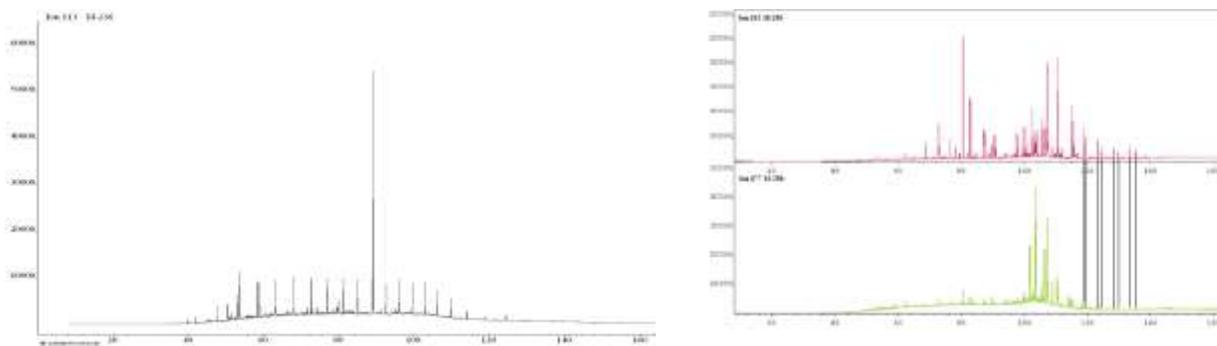
### Anexo 3. Fragmentograma del ion 113 y comparación de los fragmentogramas 191 y 177 para la muestra M-175.



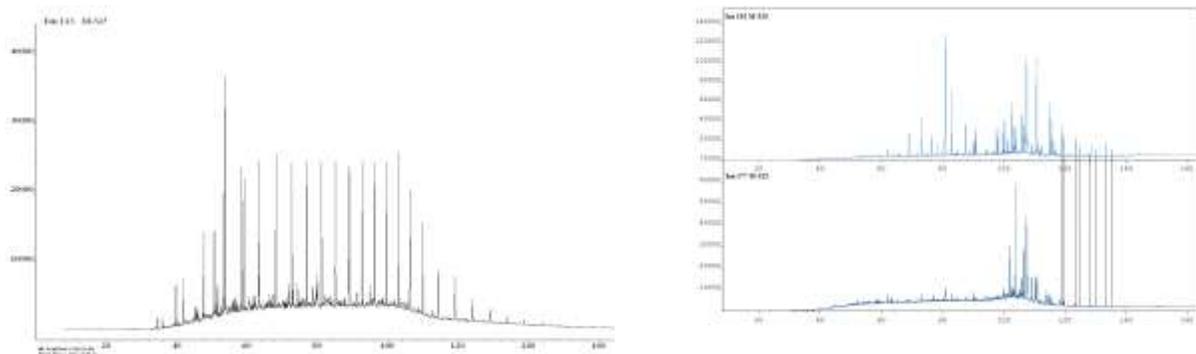
Anexo 4. Fragmentograma del ion 113 y comparación de los fragmentogramas 191 y 177 para la muestra M-229.



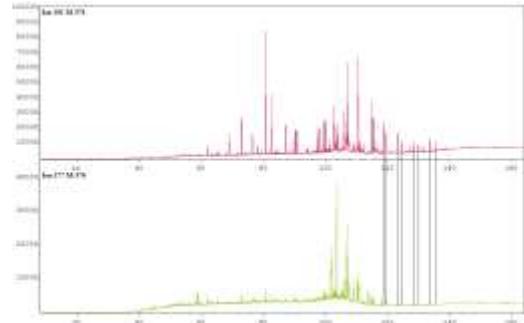
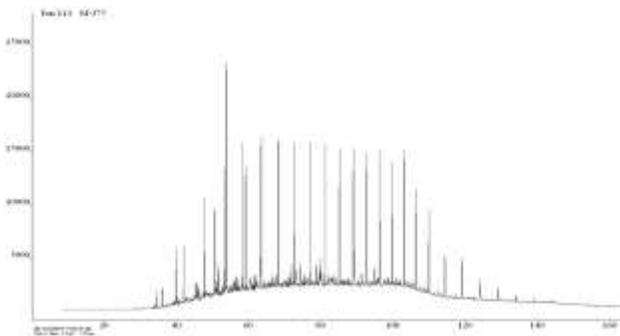
Anexo 5. Fragmentograma del TIC y comparación de los fragmentogramas 191 y 177 para la muestra M-236.



Anexo 6. Fragmentograma del TIC y comparación de los fragmentogramas 191 y 177 para la muestra M-325.



Anexo 7. Fragmentograma del TIC y comparación de los fragmentogramas 191 y 177 para la muestra M-376.



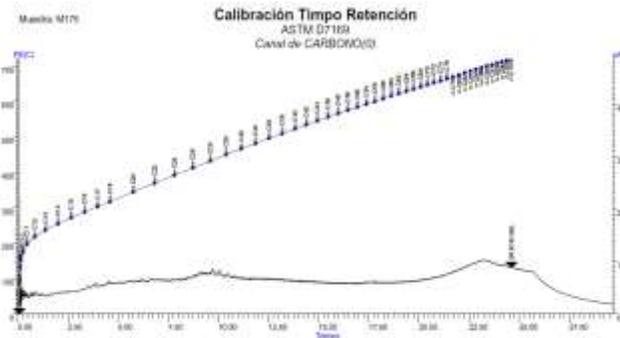
Anexo 8. Gráfico de la destilación simulada y tabla de puntos de ebullición para la muestra M-172 antes de la pirólisis.



**Tabla Puntos Ebullición (%Off)**  
ASTM D7169  
Muestra: M172  
Canal de CARBONO(0)

%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)
1.00	183.1	21.00	385.6	42.00	572.6	63.00	644.1
2.00	214.8	22.00	362.4	43.00	518.8	64.00	649.5
3.00	232.4	23.00	399.0	44.00	525.2	65.00	654.5
4.00	247.8	24.00	405.4	45.00	531.9	66.00	659.2
5.00	260.3	25.00	417.5	46.00	538.3	67.00	664.6
6.00	271.7	26.00	422.9	47.00	544.6	68.00	670.1
7.00	282.1	27.00	428.4	48.00	551.4	69.00	674.4
8.00	291.4	28.00	433.9	49.00	558.8	70.00	679.6
9.00	299.7	29.00	439.5	50.00	564.8	71.00	684.0
10.00	307.8	30.00	445.2	51.00	571.1	72.00	688.2
11.00	315.1	31.00	451.2	52.00	577.5	73.00	691.9
12.00	322.7	32.00	457.3	53.00	584.1	74.00	696.1
13.00	330.2	33.00	463.5	54.00	590.4	75.00	699.2
14.00	337.8	34.00	469.6	55.00	596.5	76.00	702.7
15.00	344.9	35.00	476.6	56.00	602.8	77.00	706.2
16.00	361.8	36.00	476.6	57.00	608.8	78.00	710.2
17.00	358.7	37.00	481.6	58.00	614.8	79.00	714.3
18.00	365.5	38.00	488.1	59.00	621.2	80.00	718.4
19.00	372.1	39.00	494.7	60.00	627.1		
20.00	378.9	40.00	500.2	61.00	632.8		
		41.00	506.5	62.00	638.4		

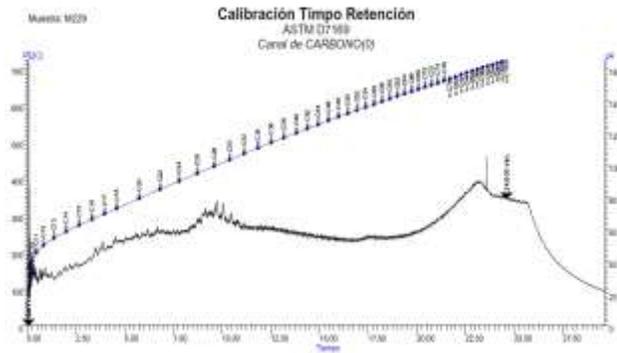
Anexo 9. Gráfico de la destilación simulada y tabla de puntos de ebullición para la muestra M-175 antes de la pirólisis.



**Tabla Puntos Ebullición (%Off)**  
ASTM D7169  
Muestra: M175  
Canal de CARBONO(0)

%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)
1.00	201.4	22.00	399.0	43.00	524.7	64.00	649.9
2.00	226.0	23.00	406.1	44.00	531.2	65.00	654.6
3.00	242.7	24.00	412.3	45.00	537.8	66.00	658.8
4.00	256.9	25.00	418.1	46.00	543.6	67.00	663.7
5.00	268.8	26.00	423.8	47.00	550.1	68.00	668.8
6.00	279.9	27.00	429.0	48.00	556.8	69.00	673.0
7.00	289.0	28.00	434.5	49.00	563.2	70.00	677.2
8.00	298.6	29.00	440.1	50.00	569.5	71.00	681.7
9.00	306.7	30.00	445.8	51.00	575.5	72.00	685.5
10.00	314.5	31.00	451.7	52.00	581.9	73.00	689.1
11.00	322.2	32.00	457.8	53.00	588.0	74.00	692.3
12.00	329.9	33.00	464.0	54.00	593.9	75.00	696.0
13.00	337.5	34.00	470.0	55.00	599.7	76.00	699.5
14.00	344.9	35.00	476.0	56.00	605.7	77.00	701.6
15.00	362.0	36.00	481.9	57.00	611.6	78.00	704.5
16.00	368.9	37.00	488.3	58.00	617.5	79.00	707.7
17.00	368.9	38.00	494.7	59.00	623.4	80.00	711.2
18.00	372.5	39.00	500.5	60.00	629.0	81.00	714.8
19.00	379.3	40.00	506.4	61.00	634.2	82.00	718.2
20.00	386.2	41.00	512.4	62.00	639.5		

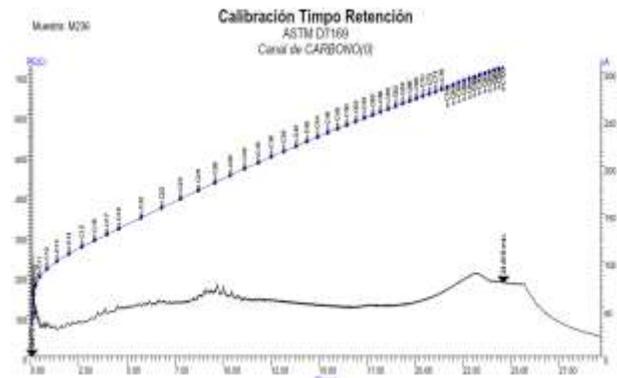
Anexo 10. Gráfico de la destilación simulada y tabla de puntos de ebullición para la muestra M-229 antes de la pirólisis.



**Tabla Puntos Ebullición (%Off)**  
ASTM D7169  
Muestra: M229  
Canal de CARBONO(2)

%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)
BP	154.7	21.00	410.2	42.00	546.8	63.00	677.1
1.00	207.2	32.00	416.6	43.00	556.8	64.00	682.1
2.00	232.2	23.00	422.9	44.00	563.9	65.00	686.3
3.00	250.8	24.00	429.0	45.00	570.7	66.00	690.3
4.00	265.1	25.00	435.1	46.00	577.4	67.00	693.6
5.00	277.8	26.00	441.4	47.00	584.3	68.00	697.3
6.00	289.2	27.00	447.9	48.00	590.9	69.00	701.1
7.00	299.9	28.00	454.4	49.00	597.3	70.00	704.4
8.00	308.0	29.00	461.3	50.00	603.8	71.00	708.1
9.00	316.6	30.00	468.1	51.00	610.3	72.00	712.3
10.00	325.3	31.00	474.7	52.00	616.7	73.00	716.3
11.00	333.8	32.00	481.2	53.00	623.2		
12.00	342.1	33.00	488.3	54.00	629.3		
13.00	350.1	34.00	495.3	55.00	635.1		
14.00	357.9	35.00	501.8	56.00	640.9		
15.00	365.6	36.00	508.2	57.00	646.7		
16.00	373.1	37.00	514.9	58.00	652.1		
17.00	380.7	38.00	521.7	59.00	656.7		
18.00	388.3	39.00	528.7	60.00	662.0		
19.00	395.8	40.00	535.8	61.00	667.5		
20.00	403.2	41.00	542.5	62.00	672.4		

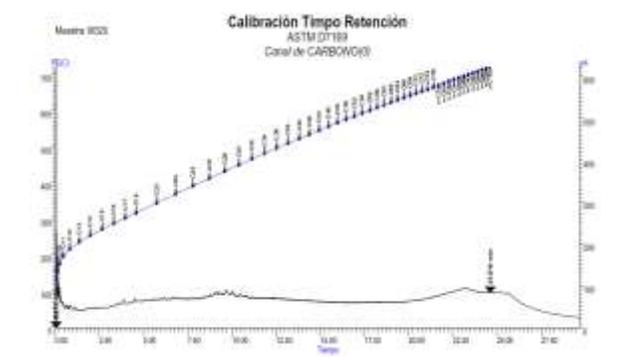
Anexo 11. Gráfico de la destilación simulada y tabla de puntos de ebullición para la muestra M-236 antes de la pirólisis.



**Tabla Puntos Ebullición (%Off)**  
ASTM D7169  
Muestra: M236  
Canal de CARBONO(2)

%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)
BP	184.7	21.00	411.6	42.00	555.1	63.00	681.0
1.00	193.7	22.00	418.4	43.00	562.4	64.00	687.9
2.00	223.4	23.00	424.7	44.00	569.5	65.00	691.8
3.00	244.4	24.00	430.9	45.00	576.4	66.00	695.0
4.00	260.9	25.00	437.1	46.00	583.5	67.00	699.2
5.00	274.5	26.00	443.6	47.00	590.3	68.00	702.7
6.00	286.7	27.00	450.4	48.00	596.9	69.00	706.3
7.00	297.1	28.00	457.2	49.00	603.6	70.00	710.4
8.00	306.6	29.00	464.3	50.00	610.3	71.00	714.6
9.00	315.6	30.00	471.1	51.00	616.9	72.00	718.6
10.00	324.6	31.00	477.8	52.00	623.6		
11.00	333.4	32.00	484.8	53.00	629.8		
12.00	342.0	33.00	492.0	54.00	635.8		
13.00	350.2	34.00	498.9	55.00	641.8		
14.00	358.2	35.00	505.5	56.00	647.7		
15.00	366.1	36.00	512.3	57.00	653.1		
16.00	373.9	37.00	519.2	58.00	657.8		
17.00	381.7	38.00	526.3	59.00	662.4		
18.00	389.5	39.00	533.6	60.00	666.1		
19.00	397.1	40.00	540.6	61.00	670.3		
20.00	404.6	41.00	547.7	62.00	674.9		

Anexo 12. Gráfico de la destilación simulada y tabla de puntos de ebullición para la muestra M-325 antes de la pirólisis.



**Tabla Puntos Ebullición (%Off)**  
ASTM D7169  
Muestra: M325  
Canal de CARBONO(2)

%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)
BP	137.2	21.00	374.3	42.00	496.8	63.00	623.8
1.00	169.2	22.00	380.8	43.00	502.4	64.00	629.4
2.00	200.5	23.00	387.3	44.00	508.1	65.00	634.8
3.00	220.1	24.00	393.6	45.00	513.9	66.00	640.2
4.00	238.1	25.00	399.9	46.00	519.9	67.00	645.6
5.00	249.8	26.00	406.0	47.00	526.1	68.00	650.8
6.00	261.1	27.00	411.9	48.00	532.4	69.00	655.4
7.00	271.8	28.00	417.5	49.00	538.5	70.00	660.1
8.00	281.7	29.00	422.7	50.00	544.5	71.00	665.2
9.00	292.7	30.00	427.9	51.00	551.0	72.00	670.4
10.00	298.6	31.00	433.2	52.00	557.4	73.00	674.6
11.00	306.1	32.00	438.5	53.00	563.8	74.00	679.5
12.00	313.4	33.00	443.8	54.00	569.9	75.00	683.8
13.00	320.5	34.00	449.6	55.00	575.9	76.00	687.8
14.00	327.7	35.00	455.3	56.00	582.2	77.00	691.6
15.00	334.8	36.00	461.2	57.00	588.3	78.00	694.6
16.00	341.7	37.00	467.2	58.00	594.2	79.00	698.4
17.00	348.5	38.00	472.9	59.00	599.9	80.00	701.8
18.00	355.0	39.00	478.6	60.00	606.0	81.00	705.1
19.00	361.6	40.00	484.6	61.00	611.9	82.00	708.7
20.00	368.0	41.00	490.7	62.00	617.8	83.00	712.7

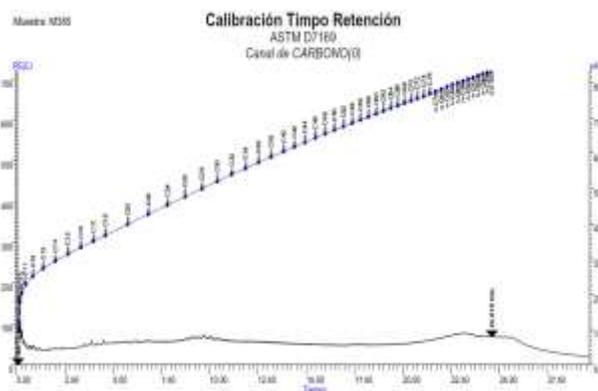
Anexo 13. Gráfico de la destilación simulada y tabla de puntos de ebullición para la muestra M-376 antes de la pirólisis.



**Tabla Puntos Ebullición (%Off)**  
ASTM D7169  
Muestra: M376  
Canal de CARBONO(1)

%Off	PEIC								
BP	132.3	21.00	375.6	42.00	499.5	63.00	628.0	84.00	719.2
1.00	167.5	22.00	382.1	43.00	504.2	64.00	631.6	85.00	719.8
2.00	200.7	23.00	388.6	44.00	509.9	65.00	636.8		
3.00	220.7	24.00	395.0	45.00	515.9	66.00	642.2		
4.00	236.9	25.00	401.3	46.00	521.9	67.00	647.6		
5.00	250.6	26.00	407.4	47.00	528.2	68.00	652.5		
6.00	262.0	27.00	413.2	48.00	534.6	69.00	658.8		
7.00	272.7	28.00	418.7	49.00	540.6	70.00	661.7		
8.00	282.6	29.00	424.0	50.00	546.8	71.00	666.9		
9.00	291.5	30.00	429.2	51.00	553.4	72.00	671.6		
10.00	299.5	31.00	434.4	52.00	559.9	73.00	675.8		
11.00	307.0	32.00	439.9	53.00	566.2	74.00	680.7		
12.00	314.3	33.00	445.3	54.00	572.3	75.00	684.7		
13.00	321.4	34.00	451.1	55.00	578.3	76.00	688.6		
14.00	328.7	35.00	456.9	56.00	584.6	77.00	692.0		
15.00	335.8	36.00	462.9	57.00	590.6	78.00	694.9		
16.00	342.8	37.00	468.8	58.00	596.4	79.00	698.7		
17.00	349.6	38.00	474.5	59.00	602.3	80.00	702.0		
18.00	356.1	39.00	480.3	60.00	608.3	81.00	705.1		
19.00	362.8	40.00	486.4	61.00	614.1	82.00	708.6		
20.00	369.2	41.00	492.6	62.00	620.2	83.00	712.5		

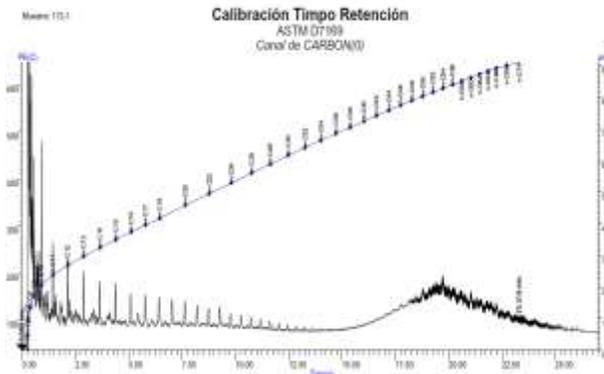
Anexo 14. Gráfico de la destilación simulada y tabla de puntos de ebullición para la muestra M-380 antes de la pirólisis.



**Tabla Puntos Ebullición (%Off)**  
ASTM D7169  
Muestra: M380  
Canal de CARBONO(1)

%Off	PEIC	%Off	PEIC	%Off	PEIC	%Off	PEIC
BP	133.0	21.00	376.1	42.00	504.4	63.00	638.4
1.00	185.7	22.00	382.8	43.00	510.5	64.00	644.1
2.00	198.6	23.00	389.6	44.00	516.8	65.00	649.6
3.00	218.6	24.00	396.2	45.00	523.2	66.00	654.6
4.00	234.1	25.00	402.7	46.00	529.9	67.00	659.4
5.00	248.0	26.00	409.0	47.00	536.6	68.00	664.8
6.00	259.8	27.00	415.0	48.00	542.9	69.00	670.3
7.00	270.6	28.00	420.6	49.00	549.7	70.00	674.6
8.00	280.7	29.00	426.1	50.00	556.6	71.00	679.7
9.00	290.0	30.00	431.6	51.00	563.3	72.00	684.1
10.00	298.1	31.00	437.1	52.00	569.9	73.00	688.2
11.00	306.6	32.00	442.7	53.00	576.3	74.00	692.0
12.00	313.2	33.00	448.8	54.00	582.9	75.00	695.1
13.00	320.4	34.00	454.8	55.00	589.3	76.00	699.2
14.00	327.8	35.00	461.0	56.00	595.6	77.00	702.6
15.00	335.1	36.00	467.3	57.00	601.8	78.00	706.1
16.00	342.2	37.00	473.3	58.00	608.2	79.00	710.1
17.00	349.3	38.00	479.3	59.00	614.4	80.00	714.2
18.00	356.0	39.00	485.7	60.00	620.8	81.00	718.1
19.00	362.9	40.00	492.2	61.00	626.9		
20.00	369.5	41.00	498.5	62.00	632.7		

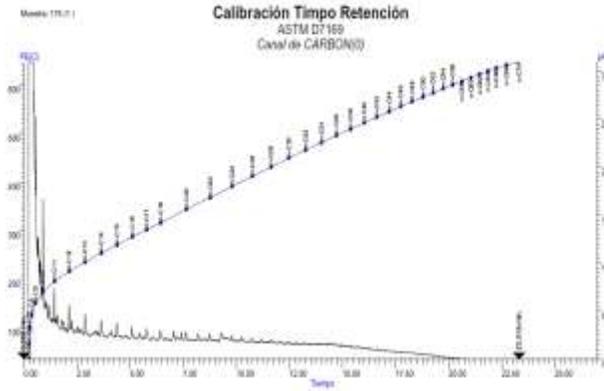
Anexo 15. Gráfico de la destilación simulada y tabla de puntos de ebullición para la muestra M-172 después de la pirólisis



Muestra 172 (1)  
Tabla Puntos Ebullición (%Off)  
ASTM D7169  
Canal de CARBON(0)

%Off	PEIC	%Off	PEIC	%Off	PEIC	%Off	PEIC	%Off	PEIC
IBP	31.0	22.00	34.3	43.00	54.1	62.00	454.2	68.00	559.2
1.00	31.3	23.00	36.4	45.00	253.4	67.00	486.0	69.00	601.7
2.00	32.0	24.00	36.9	46.00	262.2	68.00	477.6	69.00	606.7
3.00	32.3	25.00	37.3	47.00	270.2	69.00	489.6	69.00	609.6
4.00	32.6	26.00	37.8	48.00	279.2	70.00	501.3	69.00	613.7
5.00	32.8	27.00	38.9	49.00	288.0	71.00	511.7	69.00	617.9
6.00	33.1	28.00	40.9	50.00	296.7	72.00	521.7	69.00	622.4
7.00	33.3	29.00	40.0	51.00	305.2	73.00	530.2	69.00	626.9
8.00	33.8	30.00	44.0	52.00	314.5	74.00	537.4	69.00	631.1
9.00	33.7	31.00	40.0	53.00	323.2	75.00	544.0	67.00	636.5
10.00	33.9	32.00	115.9	54.00	332.3	76.00	550.1	68.00	639.6
11.00	34.1	33.00	133.0	55.00	342.3	77.00	555.7	69.00	643.3
12.00	34.3	34.00	146.0	56.00	351.3	78.00	560.7	69.00	645.3
13.00	34.5	35.00	159.1	57.00	360.3	79.00	565.3		
14.00	34.6	36.00	171.7	58.00	369.6	80.00	569.4		
15.00	34.8	37.00	179.9	59.00	379.2	81.00	573.4		
16.00	35.0	38.00	191.7	60.00	389.9	82.00	577.1		
17.00	35.2	39.00	200.2	61.00	399.0	83.00	581.0		
18.00	35.4	40.00	210.2	62.00	409.3	84.00	584.6		
19.00	35.6	41.00	218.8	63.00	419.7	85.00	588.0		
20.00	35.8	42.00	227.5	64.00	430.3	86.00	591.5		
21.00	36.0	43.00	236.8	65.00	442.0	87.00	594.7		

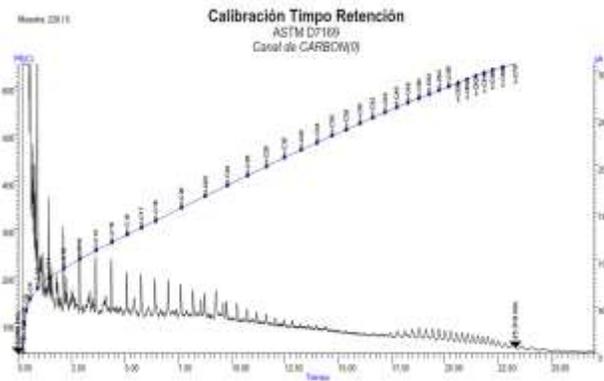
Anexo 16. Gráfico de la destilación simulada y tabla de puntos de ebullición para la muestra M-175 después de la pirólisis.



Muestra 175 (1)  
Tabla Puntos Ebullición (%Off)  
ASTM D7169  
Canal de CARBON(0)

%Off	PEIC	%Off	PEIC	%Off	PEIC	%Off	PEIC	%Off	PEIC
IBP	28.1	23.00	31.8	42.00	44.8	68.00	412.2	68.00	475.1
1.00	28.3	23.00	32.0	45.00	34.7	67.00	433.6	69.00	459.9
2.00	28.8	24.00	32.1	46.00	34.9	68.00	453.5	69.00	423.7
3.00	29.3	25.00	32.2	47.00	35.0	69.00	472.2	69.00	449.9
4.00	29.5	26.00	32.3	48.00	35.2	70.00	483.6	69.00	476.6
5.00	29.6	27.00	32.5	49.00	35.4	71.00	503.5	69.00	498.0
6.00	29.8	28.00	32.6	50.00	35.6	72.00	522.2	64.00	436.7
7.00	30.0	29.00	32.7	51.00	35.8	73.00	541.1	65.00	467.2
8.00	30.1	30.00	32.8	52.00	35.9	74.00	563.3	66.00	498.0
9.00	30.3	31.00	32.9	53.00	36.1	75.00	589.0	67.00	534.6
10.00	30.5	32.00	33.0	54.00	36.4	76.00	624.4	68.00	572.8
11.00	30.7	33.00	33.1	55.00	36.6	77.00	666.8	69.00	614.5
12.00	30.8	34.00	33.2	56.00	36.9	78.00	710.9	69.00	643.6
13.00	30.9	35.00	33.3	57.00	37.1	79.00	756.6		
14.00	31.0	36.00	33.5	58.00	37.4	80.00	803.3		
15.00	31.1	37.00	33.6	59.00	37.7	81.00	851.3		
16.00	31.2	38.00	33.7	60.00	38.1	82.00	900.1		
17.00	31.3	39.00	33.9	61.00	38.4	83.00	950.9		
18.00	31.5	40.00	34.0	62.00	38.8	84.00	1003.6		
19.00	31.6	41.00	34.1	63.00	39.4	85.00	1077.9		
20.00	31.7	42.00	34.3	64.00	40.0	86.00	1164.6		
21.00	31.8	43.00	34.4	65.00	41.0	87.00	1264.2		

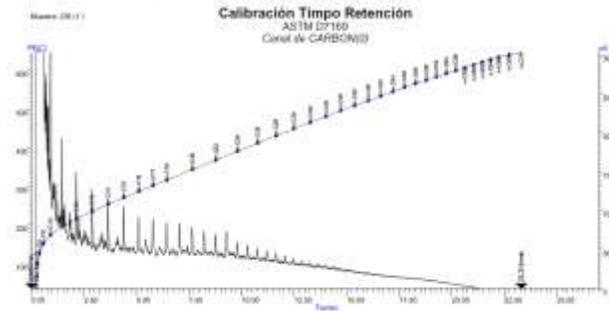
Anexo 17. Gráfico de la destilación simulada y tabla de puntos de ebullición para la muestra M-229 después de la pirólisis.



Muestra 229 (1)  
Tabla Puntos Ebullición (%Off)  
ASTM D7169  
Canal de CARBON(0)

%Off	PEIC	%Off	PEIC	%Off	PEIC	%Off	PEIC	%Off	PEIC
IBP	24.4	22.00	33.3	44.00	37.8	66.00	52.2	68.00	279.1
1.00	25.0	23.00	33.4	45.00	38.1	67.00	53.7	69.00	300.1
2.00	25.5	24.00	33.8	46.00	38.4	68.00	56.4	69.00	320.7
3.00	25.8	25.00	33.8	47.00	38.7	69.00	57.4	69.00	343.2
4.00	26.1	26.00	33.9	48.00	39.1	70.00	59.9	69.00	366.2
5.00	26.4	27.00	34.1	49.00	39.4	71.00	63.0	69.00	387.6
6.00	26.7	28.00	34.3	50.00	39.8	72.00	67.1	64.00	413.2
7.00	26.8	29.00	34.5	51.00	40.2	73.00	70.7	65.00	441.7
8.00	27.0	30.00	34.6	52.00	40.6	74.00	74.7	66.00	473.8
9.00	27.2	31.00	34.8	53.00	41.1	75.00	80.8	67.00	509.7
10.00	27.4	32.00	35.0	54.00	41.5	76.00	89.2	68.00	564.0
11.00	27.6	33.00	35.2	55.00	42.1	77.00	99.0	69.00	595.9
12.00	27.7	34.00	35.4	56.00	42.7	78.00	105.7	69.00	619.8
13.00	27.9	35.00	35.6	57.00	43.3	79.00	115.2		
14.00	28.1	36.00	35.8	58.00	44.0	80.00	126.0		
15.00	28.2	37.00	36.1	59.00	44.8	81.00	139.6		
16.00	28.4	38.00	36.3	60.00	45.6	82.00	157.4		
17.00	28.5	39.00	36.5	61.00	46.5	83.00	176.9		
18.00	28.7	40.00	36.8	62.00	47.5	84.00	197.8		
19.00	28.8	41.00	37.0	63.00	48.5	85.00	218.4		
20.00	28.9	42.00	37.3	64.00	49.6	86.00	238.3		
21.00	29.1	43.00	37.5	65.00	50.9	87.00	258.8		

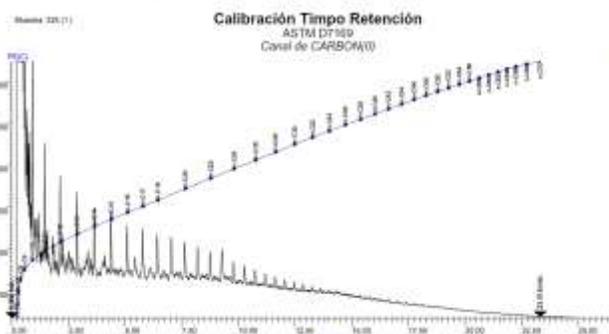
Anexo 18. Gráfico de la destilación simulada y tabla de puntos de ebullición para la muestra M-236 después de la pirólisis.



Muestra 236 (1)  
Tabla Puntos Ebullición (%Off)  
ASTM D7169  
Canal de CARBON(O)

%Off	PE(C)								
IBP	27.9	23.00	32.7	42.00	37.9	66.00	62.4	86.00	237.0
1.00	28.2	23.00	32.9	46.00	38.2	67.00	63.9	89.00	257.6
2.00	28.6	24.00	33.1	46.00	38.6	68.00	65.5	90.00	276.5
3.00	29.0	25.00	33.3	47.00	38.9	69.00	67.4	91.00	300.1
4.00	29.4	26.00	33.4	48.00	39.9	70.00	69.6	92.00	321.4
5.00	29.6	27.00	33.6	49.00	39.7	71.00	62.3	93.00	344.1
6.00	29.8	28.00	33.9	50.00	40.1	72.00	66.5	94.00	367.3
7.00	30.0	29.00	34.1	51.00	40.6	73.00	69.2	95.00	390.7
8.00	30.2	30.00	34.3	52.00	41.0	74.00	72.1	96.00	417.6
9.00	30.5	31.00	34.5	53.00	41.5	75.00	76.3	97.00	447.7
10.00	30.7	32.00	34.7	54.00	42.1	76.00	82.3	98.00	481.9
11.00	30.8	33.00	34.9	56.00	42.6	77.00	90.4	99.00	526.8
12.00	31.0	34.00	35.2	58.00	43.2	78.00	96.1	FBP	568.5
13.00	31.2	35.00	35.4	57.00	43.9	79.00	106.2		
14.00	31.3	36.00	35.6	56.00	44.5	80.00	113.7		
15.00	31.5	37.00	35.9	59.00	45.3	81.00	126.0		
16.00	31.7	38.00	36.1	60.00	46.1	82.00	136.2		
17.00	31.8	39.00	36.4	61.00	46.9	83.00	148.6		
18.00	32.0	40.00	36.7	62.00	47.6	84.00	163.3		
19.00	32.2	41.00	37.0	63.00	48.9	85.00	180.0		
20.00	32.4	42.00	37.3	64.00	49.9	86.00	198.8		
21.00	32.6	43.00	37.6	66.00	51.1	87.00	217.8		

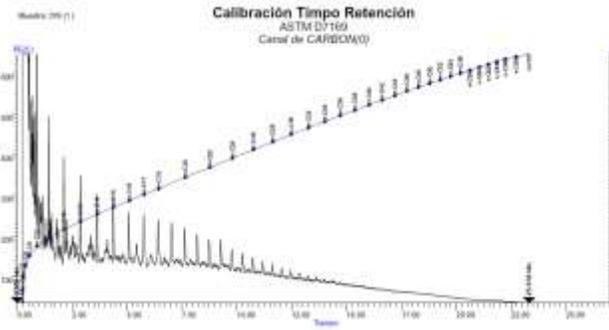
Anexo 19. Gráfico de la destilación simulada y tabla de puntos de ebullición para la muestra M-325 después de la pirólisis.



Muestra 325 (1)  
Tabla Puntos Ebullición (%Off)  
ASTM D7169  
Canal de CARBON(O)

%Off	PE(C)								
IBP	27.3	22.00	31.7	44.00	35.3	66.00	60.2	88.00	319.5
1.00	28.0	23.00	31.8	45.00	35.6	67.00	64.8	89.00	336.4
2.00	28.2	24.00	31.9	46.00	35.8	68.00	70.0	90.00	361.5
3.00	28.5	25.00	32.1	47.00	36.0	69.00	75.1	91.00	387.5
4.00	28.8	26.00	32.2	48.00	36.3	70.00	82.0	92.00	383.7
5.00	29.1	27.00	32.4	49.00	36.6	71.00	93.6	93.00	401.6
6.00	29.4	28.00	32.5	50.00	36.9	72.00	101.7	94.00	421.1
7.00	29.5	29.00	32.7	51.00	37.3	73.00	110.1	95.00	442.6
8.00	29.7	30.00	32.8	52.00	37.6	74.00	122.0	96.00	466.1
9.00	29.8	31.00	33.0	53.00	38.1	75.00	132.0	97.00	491.3
10.00	30.0	32.00	33.1	54.00	38.5	76.00	142.9	98.00	521.2
11.00	30.2	33.00	33.2	55.00	39.1	77.00	157.0	99.00	562.3
12.00	30.3	34.00	33.4	56.00	39.8	78.00	173.2	FBP	589.7
13.00	30.5	35.00	33.6	57.00	40.7	79.00	187.2		
14.00	30.6	36.00	33.8	58.00	42.0	80.00	203.0		
15.00	30.8	37.00	33.9	59.00	44.0	81.00	216.4		
16.00	30.9	38.00	34.1	60.00	46.1	82.00	233.3		
17.00	31.0	39.00	34.3	61.00	48.1	83.00	247.5		
18.00	31.2	40.00	34.5	62.00	50.0	84.00	261.9		
19.00	31.3	41.00	34.7	63.00	52.0	85.00	276.7		
20.00	31.4	42.00	34.9	64.00	54.2	86.00	290.6		
21.00	31.5	43.00	35.1	65.00	56.8	87.00	304.7		

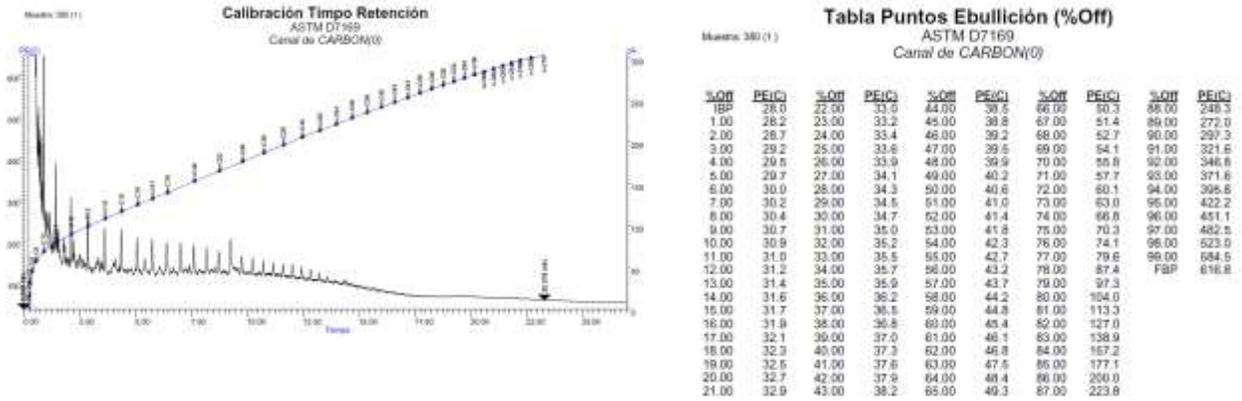
Anexo 20. Gráfico de la destilación simulada y tabla de puntos de ebullición para la muestra M-376 después de la pirólisis.



Muestra 376 (1)  
Tabla Puntos Ebullición (%Off)  
ASTM D7169  
Canal de CARBON(O)

%Off	PE(C)								
IBP	28.1	22.00	32.1	44.00	35.6	66.00	65.0	88.00	316.7
1.00	28.3	23.00	32.2	45.00	35.7	67.00	70.2	89.00	330.1
2.00	28.7	24.00	32.4	46.00	36.0	68.00	75.5	90.00	344.9
3.00	29.2	25.00	32.5	47.00	36.2	69.00	83.6	91.00	360.0
4.00	29.4	26.00	32.6	48.00	36.5	70.00	94.5	92.00	375.7
5.00	29.6	27.00	32.8	49.00	36.8	71.00	101.7	93.00	391.6
6.00	29.8	28.00	32.9	50.00	37.1	72.00	109.9	94.00	410.1
7.00	30.0	29.00	33.0	51.00	37.3	73.00	121.2	95.00	429.4
8.00	30.2	30.00	33.2	52.00	37.7	74.00	131.0	96.00	452.0
9.00	30.4	31.00	33.3	53.00	38.1	75.00	141.1	97.00	476.7
10.00	30.5	32.00	33.4	54.00	38.6	76.00	154.4	98.00	506.0
11.00	30.7	33.00	33.6	55.00	39.2	77.00	167.2	99.00	546.0
12.00	30.8	34.00	33.7	56.00	39.9	78.00	180.3	FBP	573.7
13.00	31.0	35.00	33.9	57.00	40.9	79.00	196.7		
14.00	31.1	36.00	34.1	58.00	42.7	80.00	208.9		
15.00	31.2	37.00	34.2	59.00	45.3	81.00	222.3		
16.00	31.3	38.00	34.4	60.00	47.6	82.00	236.4		
17.00	31.5	39.00	34.5	61.00	49.7	83.00	249.1		
18.00	31.6	40.00	34.7	62.00	51.7	84.00	262.3		
19.00	31.7	41.00	34.9	63.00	54.0	85.00	274.8		
20.00	31.9	42.00	35.1	64.00	56.7	86.00	288.8		
21.00	32.0	43.00	35.3	66.00	60.3	87.00	302.0		

Anexo 21. Gráfico de la destilación simulada y tabla de puntos de ebullición para la muestra M-380 después de la pirólisis.



Anexo 22- desviación estándar para las concentraciones de vanadio y níquel

	V (ppm)	Ni (ppm)	%S
M-348 (1)	238	57	2,47
M-348 (2)	237	57	2,46
M-348 (3)	237	56	2,43
	0,577	0,577	0,021

Anexo 23- Abreviatura de los compuestos utilizados en las relaciones de los diagramas de estrellas antes de la pirólisis

Compuestos	Abreviatura
2,3-dimetilciclopentano	2,3-DMP
1,1-dimetilciclopentano	1,1-DMCP
1t,2-dimetilciclopentano	1t,2-DMCP
metilciclopentano	MCP
1c,2t,4-trimetilciclopentano	1c,2t,4-TMCP
1t,2c,3-trimetilciclopentano	1t,2c,3-TMCP
2-metilhexano	2-MHx
2-metilheptano	2-MHp
2-metil-3-etilpentano	2-M-3-EP
n-decano	n-Deca

Anexo 24- Abreviatura de los compuestos utilizados en las relaciones de los diagramas de estrellas después de la pirólisis.

Compuestos	Abreviatura
<i>n</i> -decano	<i>n</i> -Deca
<i>n</i> -undecano	<i>n</i> -Unde
<i>n</i> -dodecano	<i>n</i> -Dode
<i>n</i> -tridecano	<i>n</i> -Tride
<i>n</i> -tetradecano	<i>n</i> -Tetrade
<i>n</i> -pentadecano	<i>n</i> -Pentade

Anexo 25- Compuesto PNA en el rango de temperatura de 174-342°C.

PE (°C)	parafinicos	PE (°C)	Naftenicos	PE (°C)	aromaticos
174	<i>n</i> -decano	181	<i>n</i> -pentilciclopentano	183	<i>n</i> -butilbenceno
196	<i>n</i> -undecano	204	<i>n</i> -pentolciclohexano	184	<i>o</i> -dietilbenceno
216	<i>n</i> -dodecano	225	<i>n</i> -hexilciclohexano	226	<i>n</i> -hexilbenceno
232	<i>n</i> -tridecano	244	<i>n</i> -octilciclopentano	246	<i>n</i> -heptilbenceno
254	<i>n</i> -tetradecano	262	<i>n</i> -nonilciclopentano	264	<i>n</i> -octilbenceno
266	<i>n</i> -pentadecano	264	<i>n</i> -octilciclohexano	282	<i>n</i> -nonilbenceno
280	<i>n</i> -hexadecano	282	<i>n</i> -nonilciclohexano	298	<i>n</i> -decilbenceno
302	<i>n</i> -heptadecano	298	<i>n</i> -decilciclohexano	313	<i>n</i> -undecilbenceno
317	<i>n</i> -octadecano	313	<i>n</i> -undeilciclohexano	328	<i>n</i> -dodecilbenceno
330	<i>n</i> -nonadecano	328	<i>n</i> -dodecilciclohexano	341	<i>n</i> -tridecilbenceno
342	eicosano	342	<i>n</i> -tetrdecilciclohexano		

Anexo 26- Punto de ebullición y % destilado para las muestras antes de la pirólisis.

PE (°C)	Carbono	M-172 (%DA)	M-175 (%DA)	M-229 (%DA)	M-236 (%DA)	M-325 (%DA)	M-376 (%DA)	M-380 (%DA)
174	10	0,91	0,8	0,67	0,73	1,05	1,07	1,06
196	11	1,13	1,02	0,89	0,95	1,96	1,96	1,98
216	12	2,01	2,07	1,09	1,52	2,96	2,95	2,98
232	13	3	2,9	1,99	2,28	3,96	3,95	3,98
254	14	4,06	3,97	3,03	3,43	5,93	5,92	5,94
266	15	5,06	4,97	3,99	4,05	6,05	6,04	6,06
280	16	6,99	6,01	5,04	5,01	7,95	7,96	7,98
302	17	9,02	8,86	7,07	7,11	10,08	10,08	10,09
317	18	11,06	10,08	9,01	9,03	12,85	12,01	12,15
330	19	12,99	12,01	10,4	10,28	14,08	14,06	14,09
342	20	14,971	13,88	12,03	12	16,01	15,96	15,99
	Promedio	6,47	6,05	5,01	5,13	7,51	7,46	7,48

PE (°C) = punto de ebullición %DA= porcentaje de destilado acumulado

Anexo 27- Desviación de estándar para las muestras antes de la pirólisis.

PE (°C)	Carbono	M-172	M-175	M-229 y M-236	M-325;M-376;M-380
174	10	0,30	0,10	0,04	0,01
196	11	0,20	0,10	0,04	0,01
216	12	0,24	0,09	0,59	0,02
232	13	0,24	0,12	0,63	0,02
254	14	0,27	0,12	0,64	0,01
266	15	0,23	0,09	0,04	0,01
280	16	0,24	0,10	0,02	0,02
302	17	0,30	0,15	0,03	0,01
317	18	0,28	0,08	0,01	0,45
330	19	0,26	0,13	0,38	0,02
342	20	0,22	0,09	0,02	0,03
	D.S	0,25	0,11	0,22	0,05

D.S= Desviación estándar

Anexo 28- Punto de ebullición y % destilado para las muestras después de la pirólisis.

PE (°C)	Carbono	M-172 (%DA)	M-175 (%DA)	M-229 (%DA)	M-236 (%DA)	M-325 (%DA)	M-376 (%DA)
174	10	36,63	0,81	82,11	82,17	78,36	77,55
196	11	38,18	1,02	83,24	83,12	78,92	79,12
216	12	40,48	2,07	84,07	84,19	80,11	79,72
232	13	42,31	2,9	84,77	84,93	81,54	80,82
254	14	45,11	3,97	85,39	85,76	81,99	81,19
266	15	46,27	4,97	86,57	86,16	82,29	81,486
280	16	48,14	6,01	88,28	88,79	85,5	85,46
302	17	50,47	8,86	89,56	88,97	86,84	87,01
317	18	52,41	10,08	89,95	89,76	87,79	88,15
330	19	53,63	12,01	90,56	90,45	89,24	88,98
342	20	54,95	13,88	90,87	90,74	89,57	89,87
	Promedio	46,23	6,05	86,85	86,82	83,83	83,58

PE (°C) = punto de ebullición %DA= porcentaje de destilado acumulado

Anexo 29- Desviación de estándar para las muestras después de la pirólisis.

PE (°C)	Carbono	M-172	M-175	M-229 y M-236	M-325;M-376;M-380
174	10	0,11	0,24	0,05	0,57
196	11	0,14	0,20	0,08	0,14
216	12	0,29	0,35	0,08	0,28
232	13	0,32	0,31	0,11	0,51
254	14	0,30	0,30	0,26	0,57
266	15	0,60	0,20	0,29	0,57
280	16	0,10	0,18	0,36	0,03
302	17	0,11	0,17	0,42	0,11
317	18	0,03	0,20	0,13	0,25
330	19	0,25	0,19	0,08	0,18
342	20	0,18	0,17	0,09	0,21
	D.S	0,31	0,25	0,18	0,31

Anexo 30- Porcentaje de coincidencia entre los pozos M-175 y M-325

N°	Relaciones entre compuestos orgánicos	M-175	M-325	Promedio	% de coincidencia	Coincide (C); no coincide (NC)
1	2,3-dimetilpentano/1,1-dimetilciclopentano	2,834243	3,19475	3,014497	5,97956	C
2	1t,2-dimetilciclopentano/metilciclopentano	0,796491	0,63674	0,716616	11,14621	NC
3	metilciclopentano/1c,2t,4-trimetilciclopentano	5,530433	8,20034	6,865387	19,4447	NC
4	1c,2t,4-trimetilciclopentano/1t,2c,3-trimetilciclopentano	0,752864	0,74485	0,748857	0,535082	C
5	2,3-dimetilbutano/2,3-dimetilpentano	1,929623	1,68554	1,807582	6,751646	C
6	2-metilhexano/1,1-dimetilciclopentano	12,98802	5,76115	9,374585	38,54501	NC
7	1t,2-dimetilciclopentano/1c,2t,4-trimetilciclopentano	4,40494	5,22146	4,8132	8,48209	NC
8	metilciclopentano/1t,2c,3-trimetilciclopentano	4,163662	6,30806	5,235861	20,478	NC
9	2-metil-3-etilpentano/1c,2t,3-trimetilciclopentano	0,970267	0,43499	0,702629	38,09104	NC
10	2-metilheptano/n-dodecano	1,574212	2,17674	1,875476	16,0633	NC
<b>% total de puntos coincidentes</b>						<b>30%</b>

Anexo 31- Porcentaje de coincidencia entre los pozos M-172 y M-175

N°	Relaciones entre compuestos orgánicos	M-172	M-175	Promedio	% de coincidencia	Coincide (C); no coincide (NC)
1	2,3-dimetilpentano/1,1-dimetilciclopentano	3,01669	2,834243	2,925466	3,118256	C
2	1t,2-dimetilciclopentano/metilciclopentano	0,442511	0,796491	0,619501	28,5698	NC
3	metilciclopentano/1c,2t,4-trimetilciclopentano	6,704588	5,530433	6,11751	9,596675	NC
4	1c,2t,4-trimetilciclopentano/1t,2c,3-trimetilciclopentano	0,715036	0,752864	0,73395	2,576981	C
5	2,3-dimetilbutano/2,3-dimetilpentano	0,664735	1,929623	1,297179	48,75535	NC
6	2-metilhexano/1,1-dimetilciclopentano	5,229529	12,98802	9,108776	42,58802	NC
7	1t,2-dimetilciclopentano/1c,2t,4-trimetilciclopentano	2,966852	4,40494	3,685896	19,50799	NC
8	metilciclopentano/1t,2c,3-trimetilciclopentano	4,794023	4,163662	4,478843	7,037097	C
9	2-metil-3-etilpentano/1c,2t,3-trimetilciclopentano	0,613509	0,970267	0,791888	22,52581	NC
10	2-metilheptano/n-dodecano	1,253313	1,574212	1,413762	11,3491	NC
<b>% total de puntos coincidentes</b>						<b>30%</b>

Anexo 32- Porcentaje de coincidencia entre los pozos M-172 y M-376

N°	Relaciones entre compuestos orgánicos	M-172	M-376	Promedio	% de coincidencia	Coincide (C); no coincide (NC)
1	2,3-dimetilpentano/1,1-dimetilciclopentano	3,01669	2,99657	2,906634	3,786381	C
2	1t,2-dimetilciclopentano/metilciclopentano	0,442511	0,60878	0,525645	15,81571	NC
3	metilciclopentano/1c,2t,4-trimetilciclopentano	6,704588	8,99702	7,850805	14,59999	NC
4	1c,2t,4-trimetilciclopentano/1t,2c,3-trimetilciclopentano	0,715036	0,7368	0,72592	1,499366	C
5	2,3-dimetilbutano/2,3-dimetilpentano	0,664735	1,54624	1,10549	39,86964	NC
6	2-metilhexano/1,1-dimetilciclopentano	5,229529	5,18994	5,209735	0,379933	C
7	1t,2-dimetilciclopentano/1c,2t,4-trimetilciclopentano	2,966852	5,27721	4,222029	29,72923	NC
8	metilciclopentano/1t,2c,3-trimetilciclopentano	4,794023	6,52904	5,711535	16,06419	NC
9	2-metil-3-etilpentano/1c,2t,3-trimetilciclopentano	0,613509	0,69289	0,653202	6,076761	NC
10	2-metilheptano/n-dodecano	1,253313	2,38265	1,817986	31,06034	NC
<b>% total de puntos coincidentes</b>						<b>30%</b>

Anexo 33- Porcentaje de coincidencia entre los pozos M-172 y M-380

Nº	Relaciones entre compuestos orgánicos	M-172	M-380	Promedio	% de coincidencia	Coincide (C); no coincide (NC)
1	2,3-dimetilpentano/1,1-dimetilciclopentano	3,01669	3,25559	3,13614	3,80882	C
2	1t,2-dimetilciclopentano/metilciclopentano	0,442511	0,57535	0,508931	13,0508	NC
3	metilciclopentano/1c,2t,4-trimetilciclopentano	6,704588	8,96114	7,832864	14,4044	NC
4	1c,2t,4-trimetilciclopentano/1t,2c,3-trimetilciclopentano	0,715036	0,78924	0,752138	4,93287	C
5	2,3-dimetilbutano/2,3-dimetilpentano	0,664735	1,6127	1,138718	41,6242	NC
6	2-metilhexano/1,1-dimetilciclopentano	5,229529	5,99695	5,61324	6,83581	C
7	1t,2-dimetilciclopentano/1c,2t,4-trimetilciclopentano	2,966852	5,25582	4,111336	27,8373	NC
8	metilciclopentano/1t,2c,3-trimetilciclopentano	4,794023	6,67255	5,733287	16,3826	NC
9	2-metil-3-etilpentano/1c,2t,3-trimetilciclopentano	0,613509	0,57032	0,591915	3,648246	C
10	2-metilheptano/n-dodecano	1,253313	2,31505	1,784182	29,7542	NC
<b>% total de puntos coincidentes</b>						<b>40%</b>

Anexo 34- Porcentaje de coincidencia entre los pozos M-325 y M-376

Nº	Relaciones entre compuestos orgánicos	M-325	M-376	Promedio	% de coincidencia	Coincide (C); no coincide (NC)
1	2,3-dimetilpentano/1,1-dimetilciclopentano	3,19475	2,99657	3,09566	3,200933	C
2	1t,2-dimetilciclopentano/metilciclopentano	0,63674	0,60878	0,62276	2,244846	C
3	metilciclopentano/1c,2t,4-trimetilciclopentano	8,20034	8,99702	8,59868	4,63257	C
4	1c,2t,4-trimetilciclopentano/1t,2c,3-trimetilciclopentano	0,74485	0,7368	0,740825	0,543313	C
5	2,3-dimetilbutano/2,3-dimetilpentano	1,68554	1,54624	1,61589	4,310318	C
6	2-metilhexano/1,1-dimetilciclopentano	5,76115	5,18994	5,475545	5,21601	C
7	1t,2-dimetilciclopentano/1c,2t,4-trimetilciclopentano	5,22146	5,27721	5,249335	0,53102	C
8	metilciclopentano/1t,2c,3-trimetilciclopentano	6,30806	6,52904	6,41855	1,72142	C
9	2-metil-3-etilpentano/1c,2t,3-trimetilciclopentano	0,43499	0,69289	0,56394	22,8659	NC
10	2-metilheptano/n-dodecano	2,17674	2,38265	2,279695	4,51617	C
<b>% total de puntos coincidentes</b>						<b>90%</b>

Anexo 35- Porcentaje de coincidencia entre los pozos M-325 y M-380

Nº	Relaciones entre compuestos orgánicos	M-325	M-380	Promedio	% de coincidencia	Coincide (C); no coincide (NC)
1	2,3-dimetilpentano/1,1-dimetilciclopentano	3,19475	3,25559	3,22517	0,94321	C
2	1t,2-dimetilciclopentano/metilciclopentano	0,63674	0,57535	0,606045	5,064805	C
3	metilciclopentano/1c,2t,4-trimetilciclopentano	8,20034	8,96114	8,58074	4,43318	C
4	1c,2t,4-trimetilciclopentano/1t,2c,3-trimetilciclopentano	0,74485	0,78924	0,767045	2,89357	C
5	2,3-dimetilbutano/2,3-dimetilpentano	1,68554	1,6127	1,64912	2,208451	C
6	2-metilhexano/1,1-dimetilciclopentano	5,76115	5,99695	5,87905	2,00543	C
7	1t,2-dimetilciclopentano/1c,2t,4-trimetilciclopentano	5,22146	5,25582	5,23864	0,32795	C
8	metilciclopentano/1t,2c,3-trimetilciclopentano	6,30806	6,67255	6,490305	2,80796	C
9	2-metil-3-etilpentano/1c,2t,3-trimetilciclopentano	0,43499	0,57032	0,502655	13,4615	NC
10	2-metilheptano/n-dodecano	2,17674	2,31505	2,245895	3,07917	C
<b>% total de puntos coincidentes</b>						<b>90%</b>

Anexo 36- Porcentaje de coincidencia entre los pozos M-229 y M-236

Nº	Relaciones entre compuestos orgánicos	M-229	M-236	Promedio	% de coincidencia	Coincide (C); no coincide (NC)
1	2,3-dimetilpentano/1,1-dimetilciclopentano	2,61897	2,72781	2,67339	2,03562	C
2	1t,2-dimetilciclopentano/metilciclopentano	0,85416	0,80593	0,830045	2,905264	C
3	metilciclopentano/1c,2t,4-trimetilciclopentano	6,00633	5,99779	6,00206	0,071142	C
4	1c,2t,4-trimetilciclopentano/1t,2c,3-trimetilciclopentano	0,73477	0,75412	0,744445	1,29963	C
5	2,3-dimetilbutano/2,3-dimetilpentano	1,93759	1,97155	1,95457	0,86873	C
6	2-metilhexano/1,1-dimetilciclopentano	3,67302	4,26614	3,96958	7,47082	C
7	1t,2-dimetilciclopentano/1c,2t,4-trimetilciclopentano	5,13036	4,8338	4,98208	2,976267	C
8	metilciclopentano/1t,2c,3-trimetilciclopentano	4,41326	4,52306	4,46816	1,22869	C
9	2-metil-3-etilpentano/1c,2t,3-trimetilciclopentano	1,07205	1,00308	1,037565	3,323647	C
10	2-metilheptano/n-dodecano	1,30627	1,42387	1,36507	4,30747	C
<b>% total de puntos coincidentes</b>						<b>100%</b>

Anexo 37- Porcentaje de coincidencia entre los pozos M-236 y M-376

Nº	Relaciones entre compuestos orgánicos	M-236	M-376	Promedio	% de coincidencia	Coincide (C); no coincide (NC)
1	2,3-dimetilpentano/1,1-dimetilciclopentano	2,72781	2,99657	2,86219	4,69501	C
2	1t,2-dimetilciclopentano/metilciclopentano	0,80593	0,60878	0,707355	13,93572	NC
3	metilciclopentano/1c,2t,4-trimetilciclopentano	5,99779	8,99702	7,497405	20,0018	NC
4	1c,2t,4-trimetilciclopentano/1t,2c,3-trimetilciclopentano	0,75412	0,7368	0,74546	1,161699	C
5	2,3-dimetilbutano/2,3-dimetilpentano	1,97155	1,54624	1,758895	12,09026	NC
6	2-metilhexano/1,1-dimetilciclopentano	4,26614	5,18994	4,72804	9,76938	NC
7	1t,2-dimetilciclopentano/1c,2t,4-trimetilciclopentano	4,8338	5,27721	5,055505	4,38542	C
8	metilciclopentano/1t,2c,3-trimetilciclopentano	4,52306	6,52904	5,52605	18,1502	NC
9	2-metil-3-etilpentano/1c,2t,3-trimetilciclopentano	1,00308	0,69289	0,847985	18,28983	NC
10	2-metilheptano/n-dodecano	1,42387	2,38265	1,90326	25,1878	NC
<b>% total de puntos coincidentes</b>						<b>30%</b>

Anexo 38- Porcentaje de coincidencia entre los pozos M-229 y M-376

Nº	Relaciones entre compuestos orgánicos	M-229	M-376	Promedio	% de coincidencia	Coincide (C); no coincide (NC)
1	2,3-dimetilpentano/1,1-dimetilciclopentano	2,61897	2,99657	2,80777	6,7242	C
2	1t,2-dimetilciclopentano/metilciclopentano	0,85416	0,60878	0,73147	16,77307	NC
3	metilciclopentano/1c,2t,4-trimetilciclopentano	6,00633	8,99702	7,501675	19,9335	NC
4	1c,2t,4-trimetilciclopentano/1t,2c,3-trimetilciclopentano	0,73477	0,7368	0,735785	0,13795	C
5	2,3-dimetilbutano/2,3-dimetilpentano	1,93759	1,54624	1,741915	11,23333	NC
6	2-metilhexano/1,1-dimetilciclopentano	3,67302	5,18994	4,43148	17,1153	NC
7	1t,2-dimetilciclopentano/1c,2t,4-trimetilciclopentano	5,13036	5,27721	5,203785	1,41099	C
8	metilciclopentano/1t,2c,3-trimetilciclopentano	4,41326	6,52904	5,47115	19,3358	NC
9	2-metil-3-etilpentano/1c,2t,3-trimetilciclopentano	1,07205	0,69289	0,88247	21,48288	NC
10	2-metilheptano/n-dodecano	1,30627	2,38265	1,84446	29,1787	NC
<b>% total de puntos coincidentes</b>						<b>30%</b>

Anexo 39- Error asociado a las medición de viscosidad para los crudos del campo Melones

Determinación del error asociado a las mediciones				
Pozo	Viscosidad 1	Viscosidad 2	Viscosidad	DST
376	40	38	42	2