

EFFECTO DE LA INYECCIÓN DE VAPOR SOBRE LA COMPOSICIÓN DE CRUDOS

LILIANA LÓPEZ, KARLA QUINTERO, PATRICIA LUGO, SALVADOR LO MÓNACO

Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Instituto de Ciencias de la Tierra, Centro de Geoquímica
e-mail: liliana.lopez@ciens.ucv.ve

Recibido: octubre de 20

Recibido en forma final revisado: julio de 2009

RESUMEN

Con la finalidad de conocer los cambios en la composición SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos), elementos mayoritarios (C, S), traza (V, Ni), grupos funcionales en la fracción de asfaltenos y biomarcadores (terpanos y esteranos) en crudos de pozos sometidos a inyección de vapor, se estudiaron 20 muestras provenientes de Campo Lagunillas (Cuenca de Maracaibo) tomadas de un pozo sin inyección de vapor (LS-SE), dos pozos en un primer ciclo (LS-A, LS-B) y un pozo en segundo ciclo (LS-C) de inyección de vapor. Los crudos analizados son extra-pesados ($< 10^\circ$ API), enriquecidos en compuestos NSO (resinas y asfaltenos) respecto a los hidrocarburos (saturados y aromáticos), presentan altas concentraciones de S, V y Ni y están biodegradados (nivel 6-7). A pesar de la biodegradación que muestran los crudos, fue posible determinar que la roca fuente que los originó fue sedimentada en un ambiente marino, con aportes de materia orgánica terrestre y generó los crudos en una etapa madura. Se observaron diferencias en la composición SARA y grupos funcionales de asfaltenos atribuibles a la inyección de vapor, sin cambios apreciables en la relación V/Ni, la concentración de C y pequeñas variaciones en la concentración S. La similitud entre todos los cromatogramas de masas para los crudos obtenidos del pozo sin inyección de vapor y los pozos en diferentes ciclos de inyección de vapor, indican que durante este proceso los terpanos y esteranos no presentan cambios o los cambios no pueden ser detectados. La relación V/Ni presenta poca variación en las distintos crudos analizados y por lo tanto esta relación podría ser utilizada para correlacionar crudos provenientes de pozos sometidos a inyección con vapor, lo cual se puede extrapolar para su uso en el seguimiento de producción en conjunto, para yacimientos cuyos crudos tengan relaciones V/Ni diferentes.

Palabras clave: Cuenca de Maracaibo, Campo Lagunillas, Inyección de vapor, SARA, Biomarcadores, Relación V/Ni.

EFFECTS OF STEAM INJECTION ON CHEMICAL COMPOSITION OF OILS

ABSTRACT

In order to know the changes in SARA composition (saturated, aromatics, resins and asphaltene), major (C, S), trace (V, Ni) elements, functional groups in the asphaltene fraction and biomarkers (terpanes and steranes) in oils from wells under steam injection, 20 samples were studied from Lagunillas field (Maracaibo Basin) taken from a well without steam injection (LS-SE), two wells in a first cycle (LS-A, LS-B), and a well in the second cycle (LS-C) of steam injection. Oils analyzed are extra heavy ones ($< 10^\circ$ API), enriched in NSO compounds (resins and asphaltene) related to hydrocarbons (saturated and aromatic), exhibit high S, V and Ni concentrations, and are biodegraded (level 6-7). Despite the biodegradation it is possible to determine that the source rock is the result of sedimentation in a marine environment, with input of terrestrial organic matter, and crude oils were generated in a mature stage. Differences in SARA composition and functional groups in asphaltene fraction were attributable to steam injection, without appreciable C concentration and V/Ni relationships. Also, and small variations in S concentration were observed. The similarity between all mass chromatograms for the oils obtained from the well without steam injection and wells with steam injection, indicate that during this process, the terpanes and steranes are unchanged, or their changes cannot be detected. The V/Ni ratio shows little variations in the different oils tested and therefore could be used to correlate oils from wells submitted to steam injection, which can be extrapolated for use in commingled production in reservoirs whose oils exhibit different V/Ni ratio.

Keywords: Maracaibo basin, Lagunillas field, Steam injection, SARA, Biomarkers, V/Ni ratio.

INTRODUCCIÓN

Los procesos de recuperación mejorada permiten la extracción de hidrocarburos en aquellos yacimientos que han agotado su energía para la producción natural. Estos métodos permiten la obtención adicional de crudos mediante la inyección de fluidos o suministro de energía e incluyen inyección de agua caliente, inyección de vapor (continua o alternada) y combustión in situ (Schumacher, 1980; Elder & Wu, 1981; Baviere, 1991; Agüero, 1999; Ovalles *et al.* 2000; Farouq, 2003; Babadagli, 2003). Específicamente la inyección de vapor (IV) se aplica de forma alternada (IAV) o continua (ICV). En el método IAV es necesario inyectar vapor a altas temperaturas de manera intermitente en el yacimiento, para luego cerrar el pozo y permitir el periodo de interacción entre el vapor inyectado y los fluidos en el yacimiento (periodo de remojo), con reinicio posteriormente de la producción. Por otra parte, el método ICV consiste en calentar la zona alrededor del pozo, la cual forma una zona de vapor que crece a medida de que se mantiene la inyección de vapor en la formación, esto produce el desplazamiento del petróleo hacia los pozos de producción (Schumacher, 1980; Ovalles *et al.* 2000; Zhu *et al.* 2010). Para crudos pesados, extra-pesados y bitúmenes, los métodos de IAV e ICV reducen la viscosidad del crudo y producen cambios en la mojabilidad de la roca (Ovalles *et al.* 2000), adicionalmente se pueden producir cambios en la composición del crudo extraído (Baviere, 1991; Méndez *et al.* 2001; Babadagli, 2003). Los cambios en la composición incluyen la formación de nuevos compuestos del tipo organosulfurados, detectados para crudos ricos en azufre (Kowalewski *et al.* 2008; 2010), la generación de H₂S (gas ácido) en el yacimiento (Zhu *et al.* 2010), variaciones en la composición SARA (Larter & Aplin, 1995; Chouparova & Philp, 1998; Méndez *et al.* 2001; Hongfu *et al.* 2002; Yangming *et al.* 2003), en la distribución de n-alcanos y de los isoprenoides acíclicos fitano y pristano (Leythaeuser & Rückheim, 1989; Leythaeuser *et al.* 1996; Richardson *et*

al. 1992; Karacan & Okandan, 1997; Schaffie & Ranjbar, 2000), formación de alquil aromáticos, alcanos y alquil naftenos (Méndez *et al.* 2001). La formación de nuevos compuestos se ha relacionado con reacciones de los componentes del crudo por el efecto de la temperatura y la presión, al posible efecto catalítico de la roca yacimiento, o a reacciones generadas a partir de los componentes de las aguas de formación, como por ejemplo la reducción termoquímica del sulfato (Karacan & Okandan, 1997; Schaffie & Ranjbar, 2000; Yangming *et al.* 2003; Zhu *et al.* 2010). La inyección de vapor, por lo tanto, puede producir cambios en la gravedad API, la composición elemental y composicional (SARA) y a nivel molecular, los cuales podrían o no mejorar la calidad del crudo extraído.

Conocer el efecto de la inyección de vapor sobre la composición SARA, la composición elemental de mayoritarios (C, S) y traza (V, Ni) y de los biomarcadores, permite una mejor comprensión de cómo este proceso actúa sobre la composición total del crudo y, a su vez, conocer cuál es la calidad del crudo extraído. Es por ello que este trabajo tiene como punto central de investigación, estudiar la composición SARA, elementos mayoritarios (C y S) y traza (V y Ni), biomarcadores y grupos funcionales de asfaltenos en crudos extra-pesados (8,6 a 9,9 °API) de yacimientos sometidos a inyección cíclica de vapor del campo Lagunillas de la Cuenca de Maracaibo, Venezuela.

ÁREA DE ESTUDIO

Los crudos analizados provienen del área de Lagunillas del Campo Costanero Bolívar, ubicado en la zona este del Lago de Maracaibo (Figura 1), el cual incluye también las áreas de Ambrosio, La Rosa, Icotea, Cabimas, Punta Benitez, Tía Juana, Taparito, Pueblo Viejo y Bachaquero. Los crudos son del yacimiento Laguna del Miembro Bachaquero de la Formación Lagunillas. Esta formación se divide en seis miembros: Lagunillas Inferior, Ojeda, Marlagó, Laguna,

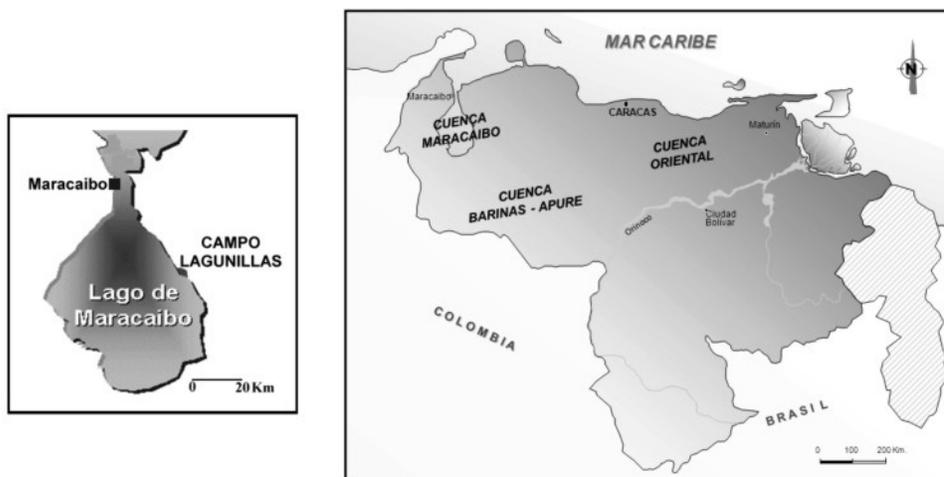


Figura 1. Ubicación de la zona de estudio, campo Lagunillas, Cuenca de Maracaibo

Urdaneta y Bachaquero. Específicamente el Miembro Bachaquero se caracteriza por la presencia de areniscas arcillosas de colores gris claro a marrón, lutitas de colores grises a grises azulados y capas de lignito (González *et al.* 1980; Léxico Estratigráfico de Venezuela, 2010).

El yacimiento del Miembro Bachaquero está dividido en tres intervalos de arenas no consolidadas y un intervalo arcilloso, el cual actúa como sello y separa dos de estos intervalos de arenas (denominados Laguna Superior) del tercero (González *et al.* 1980). En el campo Costanero los crudos son de origen marino, con gravedades API que los clasifican como medianos a pesados. Las diferencias en su composición se han relacionado con distintos grados de alteración (Bockmeulen *et al.* 1983; Talukdar *et al.* 1986; Tocco & Alberdi, 2002), aunque otros autores proponen que las diferencias en composición pueden ser consecuencia de variaciones en la madurez de los crudos (Gallango & Tocco, 1994; Alberdi *et al.* 1997).

METODOLOGÍA DE TRABAJO

Recolección de muestras: Para este estudio las muestras recolectadas provienen de pozos sometidos a inyección alternada de vapor. Se tomó una muestra de un pozo sin estimular, seis de dos pozos en primer ciclo y siete de un pozo en segundo ciclo de inyección de vapor (IV), en estos

pozos la IV provenía de una planta con un alto valor de pH (entre 7 y 9). La Tabla 1 presenta el cronograma de recolección de los crudos provenientes de las arenas de Laguna Superior (LS), en la cual LS-SE corresponde a la muestra de crudo recolectada en el pozo sin IAV (sin estimular), LS-A y LS-B a pozos en primer ciclo y LS-C a un pozo en segundo ciclo de IAV. La nomenclatura en paréntesis indica en primer lugar el ciclo de inyección y el segundo número corresponde a los periodos de toma de muestras de seis meses para los pozos en primer ciclo y siete meses para el pozo en segundo ciclo (Hernández, 2005).

Procedimiento analítico

El primer paso fue la limpieza de los crudos para lo cual se mezclaron las muestras con tolueno en una relación 2:1 v/v (200 mL crudo: 100 mL tolueno), con centrifugación durante 20 minutos a 5000 rpm (Durafuge 200) para separar el agua y los sedimentos, posteriormente se eliminó el solvente por evaporación a presión reducida. Para la separación y cuantificación de las fracciones de maltenos y asfaltenos, se pesaron aproximadamente 0,5000 g del crudo limpio, en un tubo de centrifuga con *n*-heptano en una relación 1:40 (m/v crudo/*n*-heptano) y se sometieron a una primera extracción bajo ultrasonido (ELMA Transsonic TP 690) durante 45 minutos y posteriormente se centrifugaron a 5000 rpm por 15 minutos. Este procedimiento de centrifugación permitió

Tabla 1. Cronograma de recolección de muestras (Hernández, 2005)

Ciclo de vapor	Pozos
Sin inyección	LS-SE
Primer Ciclo	LS-A (1/1)
	LS-A (1/2)
	LS-A (1/3)
	LS-A (1/4)
	LS-A (1/5)
	LS-A (1/6)
	LS-B (1/1)
	LS-B (1/2)
	LS-B (1/3)
	LS-B (1/4)
	LS-B (1/5)
	LS-B (1/6)
Segundo Ciclo	LS-C (2/1)
	LS-C (2/2)
	LS-C (2/3)
	LS-C (2/4)
	LS-C (2/5)
	LS-C (2/6)
	LS-C (2/7)

separar los asfaltenos del sobrenadante (maltenos) y se repitió agregando *n*-heptano frío hasta que la solución sobrenadante quedara totalmente incolora. Luego de la separación de los maltenos y asfaltenos, y eliminar el *n*-heptano por evaporación a presión reducida, estas fracciones fueron cuantificadas. Una vez separada la fracción correspondiente a los maltenos, se procedió a determinar la concentración de cada una de sus fracciones constituyentes (hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos y resinas), utilizando la técnica de cromatografía de capa fina (Karsen & Larter, 1991), en un equipo TLC-FID (Iatroscan MK-5), equipado con un detector de ionización a la llama. Para ello se prepararon soluciones de 10.000 mg/L de la fracción de maltenos en tolueno, pesando aproximadamente 50 mg de éste y disolviéndola en 5 mL de tolueno.

Para reportar los errores inherentes a cada medición realizada, se utilizó el error estándar cuya ecuación es: $Error\ Standard = t \cdot x (s/\sqrt{n})$, donde *s* es la desviación estándar, *t* es un valor reportado en la tabla de Student para cierto nivel de confianza (90, 95 ó 99%) y *n* es el número de grados de libertad (número de muestras). Para reportar finalmente *n* valor obtenido a partir de réplicas de un mismo ensayo se utiliza el límite de confianza, cuya ecuación es: $LC_{95\%} = x \pm t (s/\sqrt{n})$, donde: *x* es el promedio de las muestras (Miller & Miller, 1985).

La composición elemental de mayoritarios (C, S) se determinó utilizando equipos LECO (C-144 y SC-432) y los elementos traza (V y Ni) fueron determinado por espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-AES, Thermal-Jarrel-Ash INVIRO).

Las fracciones de hidrocarburos saturados obtenidas de los crudos del pozo sin estimular (LS-SE), de un pozo en primer ciclo (LS-B) y del pozo en segundo ciclo (LS-C), fueron analizadas por cromatografía de gases (GC) acoplado a espectrometría de masas (EM), utilizando un equipo Agilent Technologies 6890N para CG y 5975 para EM. Se utilizó una columna DB-1 (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm) y se analizaron por el método de los iones monitoreados para los *n*-alcanos, isoprenoides acíclicos (*m/z* 113), terpanos (*m/z* 191, 177) y esteranos (*m/z* 217, 218).

Los asfaltenos separados de los crudos de los pozos LS-SE, LS-A y LS-C fueron analizados mediante infrarrojo con transformadas de Fourier (IRTF) utilizando un equipo Thermo Nicolet (modelo 308), con el objeto de determinar cambios en los grupos funcionales de esta fracción como consecuencia de la IV.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En general los crudos presentan baja gravedad API (< 10° API; Hernández, 2005), altas concentraciones de S, V y Ni, y su composición SARA indica que están enriquecidos en las fracciones pesadas (resinas+asfaltenos) respecto a las livianas (saturados + aromáticos). Estas características son típicas de crudos biodegradados, lo que se corrobora en este estudio mediante el análisis de los biomarcadores.

Composición de maltenos y asfaltenos: La Tabla 2 presenta las concentraciones de maltenos y asfaltenos para los pozos en diferentes ciclos de IV y su variación en el tiempo se observa en la figura 2. Para los dos pozos analizados en el primer ciclo de IV, el comportamiento respecto al crudo LS-SE es diferente a medida de que transcurre el tiempo. En el pozo LS-A, los crudos presentan menor concentración de maltenos y mayor de asfaltenos en comparación con el crudo del pozo LS-SE. La tendencia observada de la composición en LS-SA, es hacia una disminución en la concentración de maltenos y aumento en la de asfaltenos para los crudos recolectados en los meses 2 a 4, para luego aumentar en maltenos y disminuir en asfaltenos, pero sin alcanzar el valor de la muestra recolectada en el primer mes. Para los crudos del pozo LS-B, las concentraciones

Tabla 2. Concentraciones de maltenos y asfaltenos (%m/m) en los pozos a diferentes ciclos de inyección de vapor

Pozo	Maltenos ± 0,8	Asfaltenos ± 0,8
LS-SE	87,5	12,5
LS-A (1/1)	82,9	17,1
LS-A (1/2)	76,8	23,2
LS-A (1/3)	76,4	23,6
LS-A (1/4)	76,6	23,4
LS-A (1/5)	80,9	19,2
LS-A (1/6)	80,3	19,7
LS-B (1/1)	85,4	14,5
LS-B (1/2)	87,2	12,6
LS-B (1/3)	88,0	11,9
LS-B (1/4)	89,6	10,4
LS-B (1/5)	90,6	9,5
LS-B (1/6)	90,6	9,4
LS-C (2/1)	84,7	15,3
LS-C (2/2)	92,0	8,0
LS-C (2/3)	93,8	6,2
LS-C (2/4)	93,2	6,8
LS-C (2/5)	95,0	4,9
LS-C (2/6)	94,8	5,2
LS-C (2/7)	92,9	7,0

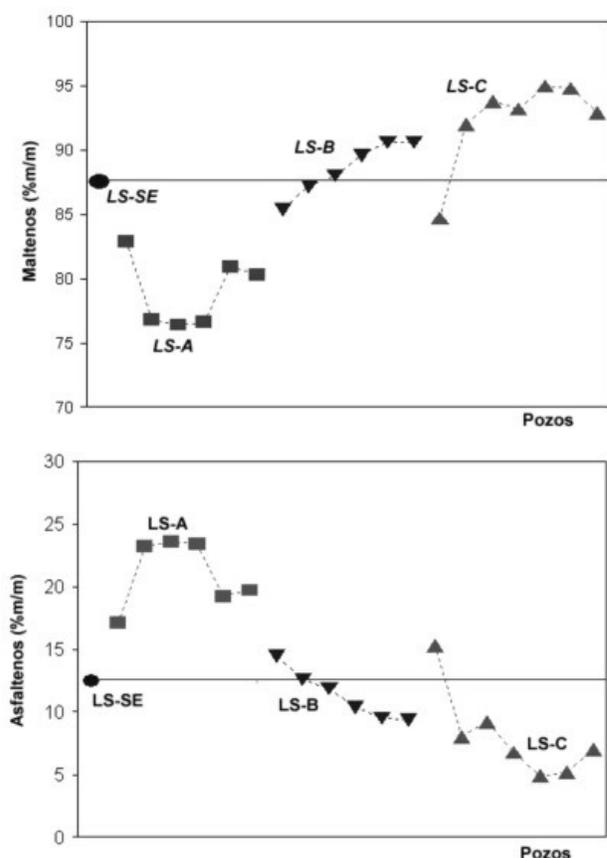


Figura 2. Variación de la concentración de maltenos y asfaltenos en el tiempo de toma de muestras para los pozos en diferentes ciclos de inyección de vapor. Los números indican el mes de toma de muestra

de maltenos incrementa y la de asfaltenos disminuye en el tiempo y los crudos del pozo LS-C en segundo ciclo, siguen la misma tendencia de incremento en la concentración de maltenos y disminución de la concentración de asfaltenos a medida que transcurre el tiempo.

Composición SARA: La Tabla 3 presenta la composición SARA para los crudos analizados y la Figura 3 la variación en la concentración de estas fracciones en el tiempo de toma de muestras, junto con su comparación con el pozo LS-SE. De estos resultados, por la comparación de la composición SARA de los pozos con IV respecto al pozo sin estimular (LS-SE, sin IV), se observa que en el tiempo, y de acuerdo al error determinado en las medidas de concentración, los crudos extraídos del pozo LS-A presentan poca variación en la concentración de saturados, la de aromáticos disminuye, las resinas presentan poca variación y la de asfaltenos incrementa. Para los pozos LS-B y LS-C, con algunas excepciones hay un incremento en la concentración de saturados, los aromáticos presentan poca variación, mientras que las concentraciones de resinas y asfaltenos disminuyen.

De los resultados obtenidos para el crudo del pozo LS-A (primer ciclo), se puede considerar que mediante el proceso de IV se está produciendo la conversión de las fracciones intermedias (aromáticos), en aquellas más pesadas (asfaltenos), y como se explico anteriormente esto ocurre por la conversión termocatalítica (Schaffie & Ranjbar, 2000). En cuanto al comportamiento de los crudos de los pozos LS-B (primer ciclo) y LS-C (segundo ciclo), donde incrementa la fracción de saturados y las resinas y asfaltenos disminuyen podría estar ocurriendo el proceso contrario, donde por acción de la corriente de vapor (aumento de la temperatura), se estén formando hidrocarburos de menor masa molecular por craqueo térmico o rompimiento de enlaces débiles a partir de las resinas y los asfaltenos (Richnow *et al.* 1991; Méndez *et al.* 2001; Bowden *et al.* 2006). De esta manera por efecto del arrastre del vapor la fracción más liviana, correspondiente a los saturados es llevada al pozo productor.

Tabla 3. Concentraciones (% m/m) de hidrocarburos saturados (Sat.), aromáticos (Arom.) y resinas (Res.) en los pozos a diferentes ciclos de inyección de vapor. Saturados, aromáticos y resinas por TLC-FID, asfaltenos por peso de la precipitación y separación de los maltenos

*Hc/NSO = (saturados + aromáticos)/(resinas + asfaltenos)

Pozo	Sat. ± 2	Arom. ± 3	Res. ± 3	Hc/NSO*
LS-SE	20	25	42	0,83
LS-A (1/1)	25	17,1	43	0,67
LS-A (1/2)	22	23,2	41	0,65
LS-A (1/3)	20	23,6	35	0,70
LS-A (1/4)	21	23,4	40	0,57
LS-A (1/5)	23	19,2	43	0,63
LS-A (1/6)	25	19,7	40	0,67
LS-B (1/1)	36	14,5	23	1,47
LS-B (1/2)	39	12,6	25	1,68
LS-B (1/3)	40	11,9	28	1,58
LS-B (1/4)	42	10,4	22	2,10
LS-B (1/5)	40	9,5	29	1,61
LS-B (1/6)	35	9,4	40	1,09
LS-C (2/1)	31	15,3	32	1,10
LS-C (2/2)	33	8,0	39	1,13
LS-C (2/3)	37	6,2	33	1,42
LS-C (2/4)	35	6,8	36	1,36
LS-C (2/5)	39	4,9	33	1,64
LS-C (2/6)	36	5,2	36	1,41
LS-C (2/7)	29	27	37	1,27

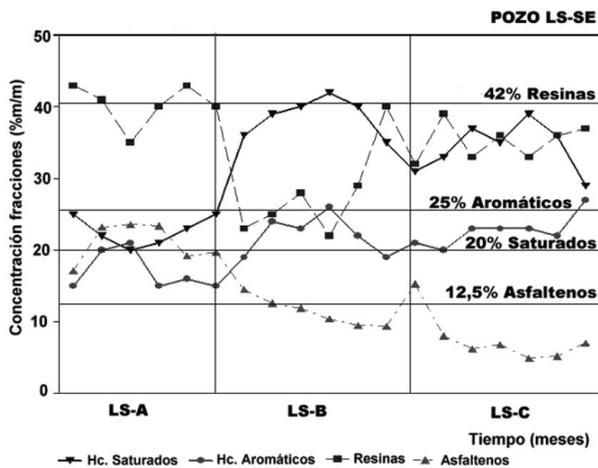


Figura 3. Variación en la composición SARA en el tiempo de toma de muestras para los pozos en diferentes ciclos de inyección de vapor y su comparación con el pozo sin estimular

En la relación compuestos hidrocarburos/NSO (saturados+aromáticos)/(resinas+asfaltenos) (Tabla 3, Figura 4), se observa poca variación en el tiempo para los crudos del pozo LS-A, la cual es menor respecto al crudo del pozo LS-SE, mientras que para los pozos LS-B y LS-C son superiores respecto a LS-SE como reflejo de una mayor concentración de hidrocarburos saturados. Los resultados obtenidos en función de las concentraciones de maltenos y asfaltenos y en la composición SARA están indicando que la calidad del crudos extraído está mejorando para dos de los pozos analizados (LS-B y LS-C), lo cual no ocurre para el pozo LS-A. De este resultado se puede concluir, que si bien se puede incrementar la cantidad de crudo extraído al aplicar IV, no siempre se mejora la calidad de éste.

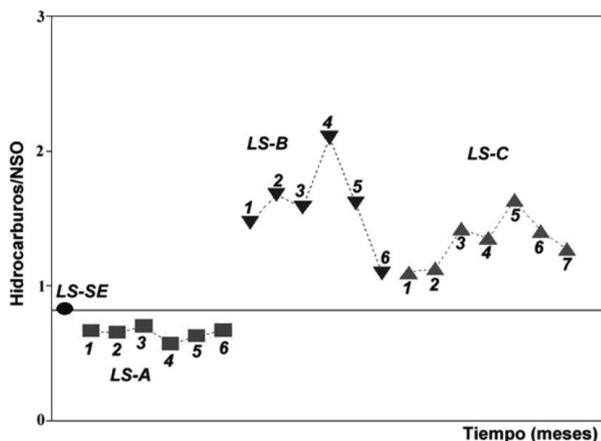


Figura 4. Relación hidrocarburos saturados + aromáticos/resinas + asfaltenos (Hidrocarburos/NSO) en el tiempo para los diferentes ciclos de inyección de vapor. Los números indican el mes de toma de muestra

Concentraciones de carbono y azufre: Las concentraciones de C (Tabla 4) durante el primer ciclo de IV en el pozo LS-A, tienen un valor promedio de 81,6%, inferior al obtenido para el crudo sin estimular (85,4%). Para los pozos LS-A y LS-C las concentraciones de C son similares a las del pozo LS-SE, con concentraciones promedio de 84,7% (LS-B) y 84,4% (LS-C), y presentan pocas variaciones en el tiempo de toma de muestras dentro del intervalo de error determinado. Las concentraciones de S, en su mayoría, están en el intervalo de error determinado, y los promedios para los tres pozos son similares y corresponden a 2,8% (LS-A), 2,6% (LS-B) y 2,8% (LS-C). La disminución en la concentración de C para el pozo LS-A respecto a LS-SE, puede relacionarse a la disminución en la concentración de los hidrocarburos aromáticos y la posible formación de compuestos ricos en S en esta fracción (Kowalewski *et al.* 2008), debido a que la concentración de S incrementa. Sin embargo, para los pozos LS-B y LS-C las concentraciones de S también incrementan de forma aleatoria con el tiempo de toma de muestras, sin que se observen variaciones en las de C, lo que nuevamente sugiere un comportamiento diferente para el pozo LS-A. Autores como Brons & Siskin (1994), indican que la concentración de S permanece prácticamente invariable tanto en crudos estimulados como sin estimular. Sin embargo, otra fuente del S incorporado a los crudos puede ser a partir de la reducción termoquímica

Tabla 4. Concentraciones (%m/m) de C y S en los crudos

Pozos	C ± 0,3	S ± 0,6	S/C
LS-SE	85,4	2,0	0,02
LS-A (1/1)	80,8	3,4	0,04
LS-A (1/2)	81,1	2,7	0,03
LS-A (1/3)	81,4	2,4	0,03
LS-A (1/4)	82,7	3,3	0,04
LS-A (1/5)	82,2	2,8	0,03
LS-A (1/6)	81,7	2,7	0,03
LS-B (1/1)	84,9	3,1	0,04
LS-B (1/2)	84,5	2,5	0,03
LS-B (1/3)	85,3	2,4	0,03
LS-B (1/4)	85,5	2,8	0,03
LS-B (1/5)	85,0	2,4	0,03
LS-B (1/6)	84,0	2,5	0,03
LS-C (2/1)	83,7	2,4	0,03
LS-C (2/2)	85,8	3,2	0,04
LS-C (2/3)	84,1	3,2	0,04
LS-C (2/4)	83,5	2,3	0,03
LS-C (2/5)	84,7	3,2	0,04
LS-C (2/6)	84,6	2,7	0,03
LS-C (2/7)	84,2	2,8	0,03

del sulfato (Orr, 1974), inducida por la inyección de vapor, que podría producir generación de H_2S (Kowalewski *et al.* 2008; Zhu, 2010). Durante este proceso el H_2S reacciona con el $SO_4^{=}$ para formar S^0 (elemental) y polisulfuros, seguido de la reacción del S con hidrocarburos para formar H_2S y CO_2 (Hunt, 1995), que de acuerdo con Kowalewski *et al.* (2008), también podría ocurrir la incorporación de S en los compuestos orgánicos parcialmente oxidados durante este proceso. En cuanto a la relación S/C, de 0,02 en el crudo del pozo LS-SE, solo incrementa una o dos centésimas en los pozos con IV, reflejando solo un pequeño cambio en las concentraciones de S.

Concentraciones de V y Ni: La Tabla 5 presenta las concentraciones de V y Ni en los crudos, para los diferentes ciclos de IV, los cuales resultan superiores a la concentración promedio mundial (50 y 20 mg/L, respectivamente; Curiale, 1987), típico de los crudos venezolanos que presentan altas concentraciones de estos elementos (Tissot & Welte, 1984). Las concentraciones de V y Ni determinadas en los crudos de los pozos con estimulación de vapor (LS-A, LS-B y LS-C) son inferiores a las del pozo LS-SE, pero cercanas al límite de error de la medida (5% de error relativo). A partir del gráfico de la Figura 5 se observa que la relación V/Ni, se mantiene constante, lo que indica que el proceso de IV no está afectando dicha relación como para impedir

Tabla 5. Concentraciones (ppm) V y Ni en los crudos (*5% de error relativo)

Pozos	V*	Ni*	V/Ni
LS-SE	518	85	6,1
LS-A (1/1)	482	79	6,1
LS-A (1/2)	472	77	6,2
LS-A (1/3)	463	75	6,2
LS-A (1/4)	498	82	6,1
LS-A (1/5)	510	83	6,1
LS-A (1/6)	472	77	6,2
LS-B (1/1)	494	77	6,4
LS-B (1/2)	512	80	6,4
LS-B (1/3)	481	75	6,4
LS-B (1/4)	483	77	6,3
LS-B (1/5)	471	75	6,3
LS-B (1/6)	472	74	6,4
LS-C (2/1)	458	71	6,5
LS-C (2/2)	466	72	6,4
LS-C (2/3)	478	74	6,5
LS-C (2/4)	451	70	6,5
LS-C (2/5)	445	69	6,5
LS-C (2/6)	442	69	6,4
LS-C (2/7)	449	70	6,4

asegurar que los crudos analizados tienen un origen común. Es de hacer notar que aunque los asfaltenos, fracción que contiene las mayores concentraciones de V y Ni en los crudos (Tissot & Welte, 1984; Hunt, 1995) está siendo afectada durante el proceso de inyección de vapor, ya sea por reacciones química o por adsorción sobre la superficie de minerales del yacimiento, la relación V/Ni no lo está y, por lo tanto, podría ser utilizada para correlacionar crudos provenientes de pozos sometidos a inyección con vapor. Por otra parte, si esta relación no presenta variaciones en pozos sometidos a inyección de vapor, se podría extrapolar su uso para estudios de seguimiento de producción en conjunto para yacimientos cuyos crudos presenten relaciones V/Ni diferentes.

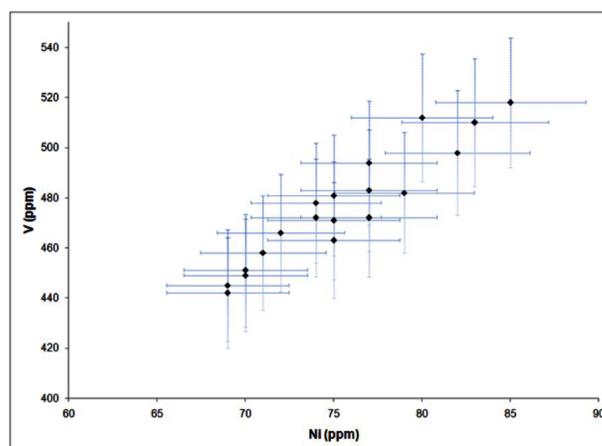


Figura 5. Concentraciones de V vs. Ni en los pozos a diferentes ciclos de inyección de vapor

Cambios en grupos funcionales con oxígeno en la fracción de asfaltenos: La Figura 6 presenta los cambios correspondientes a la señal cuya longitud de onda es de 1690 cm^{-1} (C=O) y a 1030 cm^{-1} (C-O) en los asfaltenos del crudo sin estimular (LS-SE), en primero (LS-A) y segundo ciclo (LS-C) de inyección de vapor. A partir de esta Figura se puede observar que a medida de que transcurre el tiempo de estimulación de los crudos ocurre un aumento en la intensidad de la señal correspondiente al grupo C=O y C-O. Esto refleja que para los asfaltenos de crudos del pozo LS-C el contenido de grupos funcionales con oxígeno es mayor que para los de LS-A y a su vez mayor que para los de LS-SE. Yangming *et al.* (2003), Encuentran una tendencia contraria, en la cual las señales correspondientes a grupos funcionales C=O (1690 cm^{-1}) y C-O (1030 cm^{-1}), disminuyen a medida de que aumenta el ciclo de inyección de vapor y lo explican considerando que los asfaltenos, compuestos con mayor polaridad en los crudos, debido al mayor contenido de grupos funcionales heteroatómicos y polares con oxígeno (ácidos carboxílicos, fenoles, y cetona), pueden ser sorbidos sobre la superficie mineral. Sin embargo, en las muestras bajo estudio, la explicación de este resultado puede estar relacionado a las posibles

reacciones de reducción termoquímica del sulfato, las cuales podrían producir la oxidación parcial de estos compuestos (cadenas alifáticas en grupos terminales) incrementando, por lo tanto, la cantidad de grupos funcionales con oxígeno.

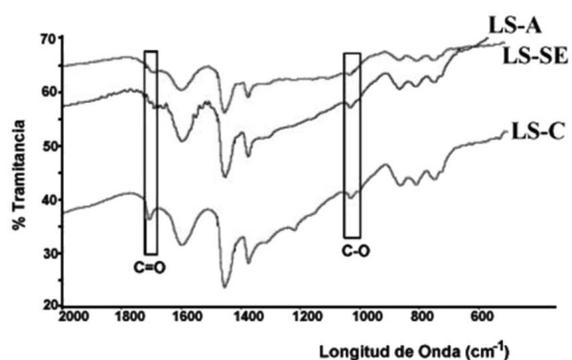


Figura 6. Espectros IRTF para los asfaltenos en el crudo sin estimular (LS-SE), y en el primero (LS-A) y segundo (LS-C) ciclo de inyección de vapor

Biomarcadores: La interpretación de los biomarcadores se realiza para la determinación del tipo de materia orgánica, madurez y procesos secundarios en el yacimiento y, posteriormente, se comparan los biomarcadores de las muestras de crudo en los diferentes ciclos de IV con el objeto de determinar diferencias entre las distribuciones de biomarcadores debidas a este proceso. La Tabla 6 presenta las relaciones de biomarcadores utilizados como indicadores de ambiente de sedimentación y madurez de los crudos para el pozo LS-SE, LS-A y LS-C.

El análisis de los cromatogramas de masas de $m/z = 113$, utilizado para la identificación de los n-alcenos e isoprenoides acíclicos pristano y fitano (Figura 7), indica que en estos constituyentes, los crudos están biodegradados, observándose únicamente la pérdida de línea base, sin la posible identificación de señales de n-alcenos o de pristano y fitano, tanto para el pozo sin estimular como en primero y segundo ciclo, por lo que no fue posible a partir de estos realizar interpretaciones de tipo de materia orgánica o condiciones redox del ambiente de sedimentación.

El cromatograma de masas $m/z = 191$ permite identificar a los terpanos (Figura 8) y en éste se observa para todas las muestras analizadas, la señal del triterpano C_{23-3} , de mayor abundancia, seguido del C_{30} hopano, y con muy baja intensidad de las señales correspondientes a los homohopanos (C_{31} a C_{35}). La presencia de C_{23-3} , en alta intensidad indica que la roca fuente que dio origen a los crudos fue sedimentada en un ambiente marino. Sin embargo, se observa la presencia del 18α (H)-Oleanano, biomarcador característico de materia orgánica de origen terrestre (Peters *et al.* 2005). Las dos señales mencionadas anteriormente, junto con la mayor abundancia relativa del triterpano C_{23-3} , permiten proponer que los crudos objeto de estudio poseen un origen de materia orgánica mixto, generado en un ambiente sedimentario que permitió el aporte, preservación y acumulación de materia orgánica marina y terrestre.

Tabla 6. Relaciones de biomarcadores indicadores de madurez

Pozo	$C_{32}S/C_{32}(S+R)$	$Ts/(Ts+Tm)$	$C_{29}20S$	$C_{29}\beta\beta$
LS-SE	53	0,44	58	56
LS-B (1/1)	57	0,42	57	58
LS-B (1/2)	56	0,44	58	57
LS-B (1/3)	57	0,42	56	58
LS-B (1/4)	55	0,43	61	55
LS-B (1/5)	56	0,45	57	58
LS-B (1/6)	46	0,43	58	56
LS-C (2/2)	57	0,41	57	58
LS-C (2/3)	57	0,41	57	56
LS-C (2/4)	55	0,43	59	56
LS-C (2/5)	59	0,42	58	56
LS-C (2/7)	58	0,42	61	55

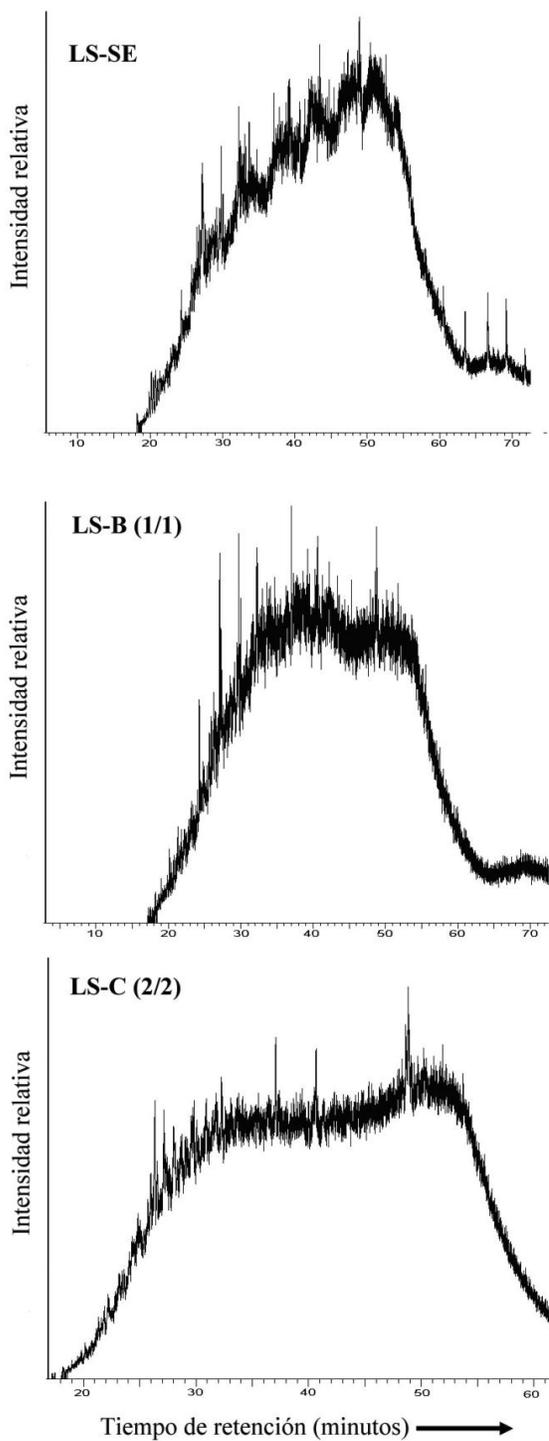


Figura 7. Cromatogramas de masa ($m/z = 113$) para n-alcenos e isoprenoides acíclicos fitano y pristano

A partir de la presencia del $18\alpha(H)$ -Oleanano, no fue posible calcular el índice oleanano, comúnmente utilizado como indicador de la contribución de materia orgánica terrestre en muestras de crudo de origen predominantemente marino. Esto debido a que los crudos presentan biodegradación del C_{30} hopano y los homohopanos, y se produce una disminución

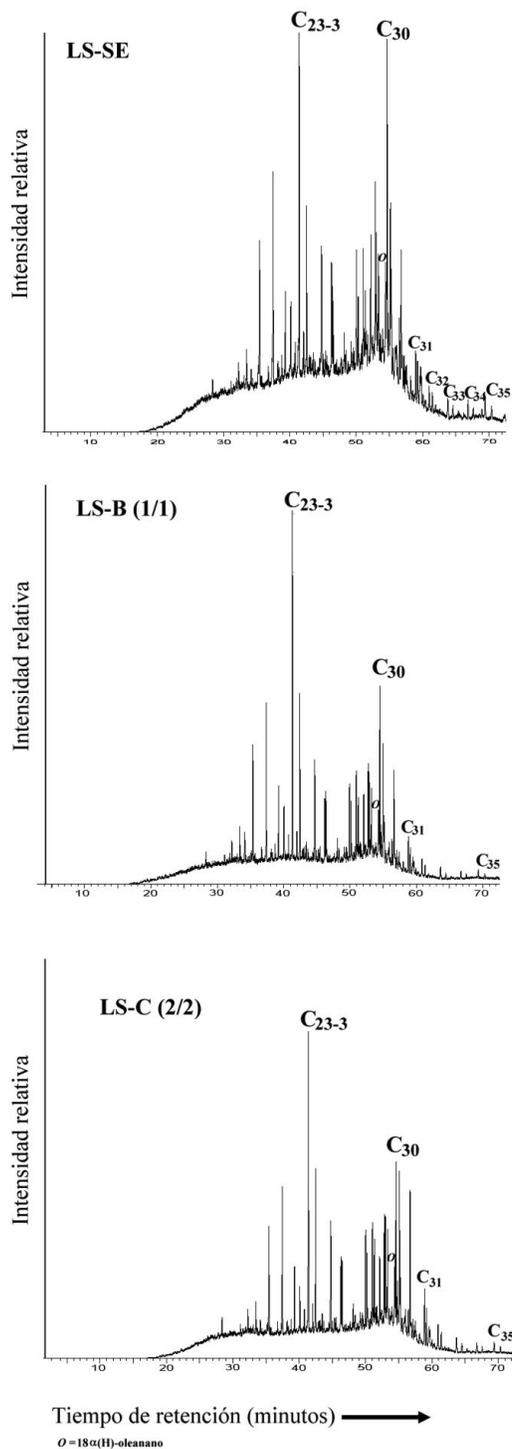


Figura 8. Cromatogramas de masa ($m/z = 191$) para los terpanos

en su señal e incremento relativo en la correspondiente al $18\alpha(H)$ -oleanano (Peters *et al.* 2005). Esto es corroborado en la Figura 9 del cromatograma de masa de $m/z = 177$, en la cual se observan los hopanos demetilados o 25-norhopanos, productos de la biodegradación de los hopanos.

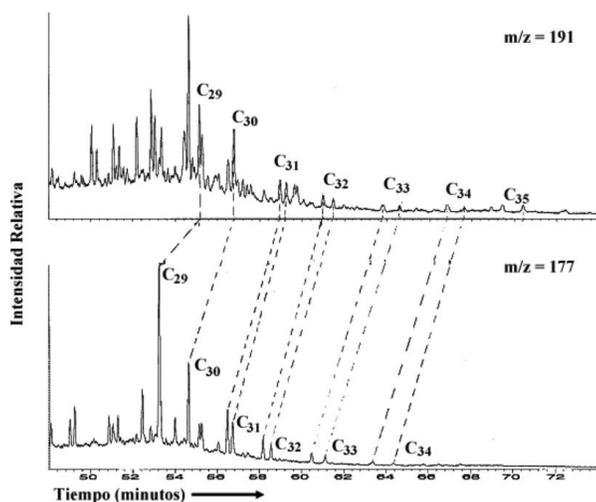


Figura 9. Cromatogramas de masa para los terpanos ($m/z = 191$) y 25-norhopanos ($m/z = 177$). Muestra LS-SE

Respecto a los esteranos (Figura 10), en todas las muestras se observa leve alteración, con disminución de las señales correspondiente a los isómeros de C_{27} , C_{28} y C_{29} esteranos e incremento relativo en la señal de C_{21} (pregnano) y C_{22} (homopregnano), más resistentes a la biodegradación (Peters *et al.* 2005). Sin embargo, la susceptibilidad a biodegradación de los esteranos regulares sigue el orden $C_{27} > C_{28} > C_{29}$, al observar una mayor abundancia del esterano C_{27} respecto al C_{29} , es posible sugerir el aporte de materia orgánica de origen marino. A partir de las señales de los isómeros se realizó el gráfico triangular de esteranos (Figura 11), en el cual se observa que todas las muestras se encuentran en el campo asignado por Liu & Lee (2004) para crudos derivados de materia orgánica mixto (marino-terrestre). De esta manera y a pesar de la notable biodegradación que muestran los crudos, se puede sugerir que la roca fuente generadora se originó a partir de la sedimentación en un ambiente predominantemente marino, en el cual existió un aporte de materia orgánica de origen terrestre. Por otra parte, los resultados obtenidos hasta el momento en cuanto a la alteración de los crudos, los ubica en un grado entre 6-7 de biodegradación de acuerdo a la escala de Peters & Moldowan (1993).

En relación con la madurez de la roca generadora, se utilizó la relación derivada de los isómeros S y R del homohopano C_{32} . La base de este tipo de relación deriva de la conversión del isómero biológico ó 20R al térmico ó 20S, hasta alcanzar el valor de equilibrio ($\cong 50\%$; Peters *et al.* 2005). Los valores obtenidos por esta relación (Tabla 4), entre 50 a 60 indican que los crudos son derivados de una roca fuente madura. Sin embargo, merece la pena mencionar que los homohopanos están siendo afectados por biodegradación y es posible que en este caso no sea útil construir interpretaciones a partir de esta relación para

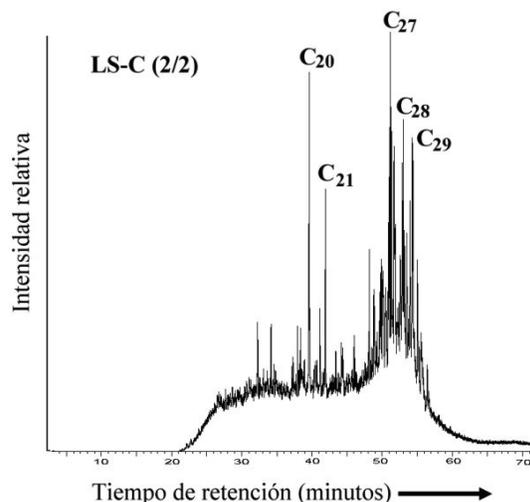
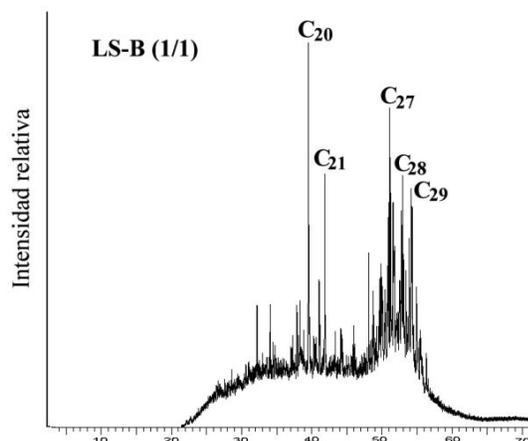
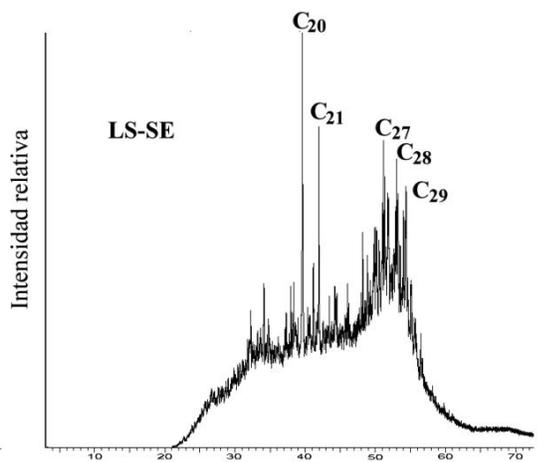


Figura 10. Cromatogramas de masa ($m/z = 217$) para los esteranos

estos crudos y por otra parte alcanzan el equilibrio a una madurez temprana (Peters *et al.* 2005). Al observar los cromatogramas de masas de esteranos, es clara la posible biodegradación incipiente de esta fracción, pero debido a que C_{27} (de más fácil alteración por biodegradación), es más abundante que C_{29} (más resistente a biodegradación),

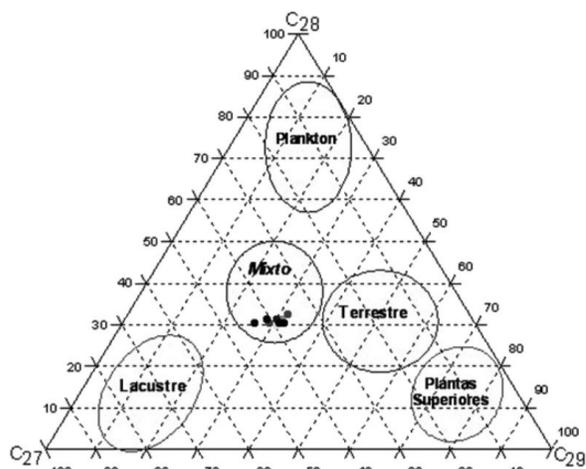


Figura 11. Diagrama triangular de esteranos para la identificación del tipo de materia orgánica en los crudos

se utilizaron las relaciones indicadoras de madurez basadas en la isomerización del esterano C_{29} (tabla 4), los valores obtenidos, cercanos al equilibrio, son típicos de crudos generados por rocas fuente maduras. Para corroborar la madurez se utilizó la relación $Ts/(Ts+Tm)$, basada en la mayor estabilidad Ts (18α - $22,29,30$ -Trisnorneohopano) respecto a Tm (17α - $22,29,30$ -Trisnorhopano), conforme incrementa la madurez térmica la cual no es afectada por procesos de biodegradación (Peters *et al.* 2005). En los crudos analizados, esta relación presenta valores entre 0,41 y 0,45 (tabla 4), lo que indica nuevamente la generación por una roca fuente madura.

Por otra parte, la similitud entre todos los cromatogramas de masas (terpanos y esteranos) para los crudos obtenidos del pozo LS-SE y de los pozos LS-A y LS-C, indican que por la inyección de vapor, en los biomarcadores no están ocurriendo cambios o estos no pueden ser detectados.

CONCLUSIONES

Los crudos analizados son extra-pesados ($< 10^\circ$ API), están enriquecidos en compuestos NSO (resinas+asfaltenos) respecto a los hidrocarburos (saturados + aromáticos) y presentan altas concentraciones de azufre.

Los crudos del pozo LS-A (primer ciclo), presentan mayores concentraciones de asfaltenos y menores de maltenos respecto al crudo del pozo LS-SE, mientras que los pozos LS-B (primer ciclo) y LS-C (segundo ciclo) la tendencia es contraria. En LS-A esto se atribuye a la conversión termocatalítica de la fracción de aromáticos para formar asfaltenos, y para LS-B y LS-C al craqueo térmico de los compuestos NSO que generan hidrocarburos saturados, lo que se refleja en la relación Hcs/NSO , que disminuye para LS-A, e incrementa para LS-B y LS-C durante el avance del proceso de recuperación.

Las concentraciones de C presenta pocas variaciones y la relación S/C es mayor para los pozos sometidos inyección de vapor, probablemente por la generación de compuestos con S a partir de reacciones de reducción termoquímica del sulfato.

La relación V/Ni presenta poca variación en las distintos crudos analizados y por lo tanto podría ser utilizada para correlacionar crudos provenientes de pozos sometidos a inyección con vapor, lo cual se puede extrapolar para su uso en el seguimiento de producción en conjunto, para yacimientos cuyos crudos tengan V/Ni diferentes.

Basado en análisis por IRTF, a medida de que se incrementa la inyección con vapor los asfaltenos extraídos son de carácter más polar. Esto puede originarse por posibles reacciones de reducción termoquímica del sulfato, las cuales podrían producir la oxidación parcial de estos compuestos (cadenas alifáticas en grupos terminales) incrementando por lo tanto su polaridad.

Los resultados del análisis de biomarcadores, indican que los crudos están biodegradados a un nivel entre 6-7 de acuerdo a la escala de Peters & Moldowan (1993). A pesar de la biodegradación que muestran los crudos, fue posible determinar que la roca fuente es el resultado de la sedimentación en un ambiente de origen predominantemente marino, con aporte de materia orgánica terrestre. Por otra parte, los crudos fueron generados por la roca fuente en una etapa madura.

La similitud entre todos los cromatogramas de masas para los crudos obtenidos del pozo sin estimular y de los pozos en diferentes ciclos de estimulación, implica que en los terpanos y los esteranos no están ocurriendo cambios o no pueden ser detectados.

AGRADECIMIENTOS

Al CDCH-UCV. Proyecto: Determinación de las posibles variaciones en la composición de crudos durante la recuperación mejorada en yacimientos sometidos a inyección con vapor (PI-03-304797/2000). También un agradecimiento especial a la Dra. Eliana Aqueveque Reydet de Delgado y un segundo árbitro anónimo, por los comentarios y revisiones de este trabajo que permitieron mejorarlo.

REFERENCIAS

AGÜERO, A. (1999). *Hidropirólisis de un crudo pesado en presencia de arena y metano*. Vis Tecnol 7: 29-40.

- ALBERDI, M., GALLANGO, O., BERNARDO, L.M., MAGUREGUI, J. (1997). *Estudio geoquímico de los procesos que controlan la calidad de los crudos en los yacimientos B-2-X, Eoceno Frac. Lago de Maracaibo*. Mem VIII Cong Geolo Venezolano. Isla de Margarita, Venezuela. II: 1-37.
- BABADAGLI, T. (2003). *Evaluation of EOR methods for heavy-oil recovery in naturally fractured reservoirs*. J Petrol Sci Eng 37: 25-37.
- BAVIERE, M. (1991). *Basic Concepts in Enhanced Oil Recovery*. Elsevier Science Publishers LTD 4-9; 272-275.
- BOCKMEULEN, H., BARKER, C., DICKEY, P. (1983). *Geology and geochemistry of crude oils, Bolívar Coastal Fields, Venezuela*. Am Assoc Petr Geol B 67: 242-270.
- BOWDEN, S.A., FARRIMOND, P., SNAPE, C. E., LOVE, G. D. (2006). *Compositional differences in biomarker constituents of the hydrocarbon, resin, asphaltene and kerogen fractions: An example from the Jet Rock (Yorkshire, UK)*. Org Geochem 37: 369-383.
- BRONS, G. & SISKIN, M. (1994). *Bitumen chemical changes during aquathermolytic treatments of Cold Lake tar sands*. Fuel 72: 183-191.
- CHOUPAROVA, E. & PHILP, R. P. (1998): *Geochemical monitoring of waxes and asphaltenes in oil produced during the transition from primary to secondary water flood recovery*. Org Geochem 29:449-461.
- CURIALE, J. A. (1987). *Distribution and occurrence of metals in heavy oils and solid bitumen*. Am Assoc Petr Geol Stud Geol 207-219.
- ELDER, R. B. & WU, C. H. (1981). *Correlation of crude oil steam distillation yields with basic crude oils properties*. Soc Petrol Eng J 9943: 641-650.
- FAROUQ, S. M. (2003). *Heavy oil-evermore mobile*. J Petrol Sci Eng 37: 5-9.
- GALLANGO, O. & TOCCO, R. (1994). *Geochemistry of crude oils and oils seeps from the western Venezuelan basin*. Memorias V Simposio Bolivariano. Exploración Petrolera de Cuencas SubAndinas. Puerto La Cruz, Venezuela, 413 p.
- GONZÁLEZ, C., ITURRALDE, J., PICKARD, X. (1980). *Geología de Venezuela y de sus Cuencas Petrolíferas*. Ed. Foninves. Caracas. I: 21-22.
- HERNÁNDEZ, M. E. (2005). *Identificación de trazadores naturales en el seguimiento de procesos de inyección alternada de vapor en la recuperación de petróleo*. Tesis Doctoral. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias e Ingeniería. Postgrado en Geoquímica.
- HUNT, J. M. (1995). *Petroleum Geochemistry and Geology*. Second Edition. W. H. Freeman and Company, 743 p.
- HONGFU, F., YONGJIAN, L., LIYING, Z., XIAOFEI, Z. (2002). *The study on composition changes of heavy oils during steam stimulation processes*. Fuel 81: 1733-1738.
- KARACAN, O.C. & OKANDAN, E. (1997). *Change of physical and thermal decomposition properties of in situ heavy oil with steam temperature*. Pet Sci Technol 15: 429-443.
- KARLSEN, D. & LARTER, S. R. (1991). *Analysis of petroleum reservoir by TLC-FID: Applications to petroleum reservoir description*. Org Geochem 17: 603-617.
- KOWALEWSKI, I., FIEDLER, C., PARRA, T., ADAN, P., ALBRECHT, P. (2008). *Preliminary results on the formation of organosulfur compounds in sulfate-rich petroleum reservoirs submitted to steam injection*. Org Geochem 39: 1130-1136.
- KOWALEWSKI, I., SCHAEFFER, P., ADAM, P., DESSERT, D., FAFET, A., CARPENTIER, B. (2010). *Formation of H₂S and sulfur-rich bitumen from reservoir heavy oil in the presence of elemental sulfur*. Org Geochem 41:951-958.
- LARTER S. R. & APLIN, A. C. (1995). *Reservoir geochemistry: methods, applications and opportunities*. Geol Soc Spec Publ 86: 5-32.
- LEYTHAEUSER, D. & RÜCKHEIM, J. (1989). *Heterogeneity of oil composition within a reservoir as a reflection of accumulation story*. Geochim Cosmochim Ac 53: 2119-2123.
- LEYTHAEUSER, D., SCHWARK, L., KEUSER, CH. (1996). *Compositional relationship between the produced oil and the oil remaining in the reservoir: Significance of reservoir geochemical studies for production geology*. V Congreso Latinoamericano de Geoquímica Orgánica. Cancún, México 256-258.
- LÉXICO ESTRATIGRÁFICO DE VENEZUELA. (2010). *Geología de Venezuela*. Recuperado el 1 de septiembre de 2010 de <http://www.pdvsa.com/lexico/>

- LIU, L. & LEE, Y. (2004). *Geochemistry of source rocks in the lower Tertiary Nadu Formation, Eastern Depression of the Baise Basin*, Guangxi Province, China. *J Petrol Sci Eng* 41, 135-157.
- MÉNDEZ, A., AGÜERO, A., MANRIQUE, E., OVALLES, C. (2001). *Cambios en la composición química de crudos medianos en procesos térmicos de recuperación mejorada*. *Rev Soc Ven Quím* 24: 35.
- MILLER, J. C. & MILLER, J. N. (1985). *Estadística para Química Analítica*, Wesley Iberoamericana. Segunda edición, Buenos Aires, Argentina, 209 p.
- ORR, W. L. (1974). *Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum maturation-Study of Big Horn Basin Paleozoic oils*. Part 1. *Am Assoc Petr Geol B* 8: 2295-2318.
- OVALLES, C., ÁLVAREZ C., RODRÍGUEZ, E. (2000). *Estado de arte y simulación en el área de inyección de vapor en yacimientos de crudos livianos y medianos*. *Vis Tecnol* 8:75-90.
- PETERS, K. E. & MOLDOWAN, J. M. (1993). *The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice Hall, New Jersey, 363 p.
- PETERS, K. E., WALTERS, C. C., MOLDOWAN, J. M. (2005). *The Biomarker Guide. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. Cambridge University Press, Cambridge, 471 p.
- RICHARDSON, W. C., FONTAINE, M. F., HAYNES, S. (1992). *Compositional changes in distilled, steam distilled, and steam flooded crude oils*. *Soc Petrol Eng J* 24033: 95-110.
- RICHNOW, H. H., JENISCH, A., MICHAELIS, W. (1991). *Structural investigations of sulphur-rich macromolecular oil fractions and a kerogen by sequential chemical degradation*. *Org Geochem* 19: 351-370.
- SCHAFFIE M. & RANJBAR M. (2000). *Geochemical alteration of crude oils during thermal recovery processes*. *J Petrol Sci Eng* 26: 57-65.
- SCHUMACHER M. M. (1980). *Enhanced Oil Recovery of Residual and Heavy Oils*. Noyes Data Corporation. Second Edition. 65-77.
- TALUKDAR, S., GALLANGO, O., CHIN-A-LIEN, M. (1986). *Generation and migration of hydrocarbons in the Maracaibo Basin, Venezuela: An integrated basin study*. *Org Geochem* 10: 261-279.
- TISSOT, B. & WELTE, D. H. (1984). *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer Verlag, New York. Second Edition. 699 p.
- TOCCO, R. & ALBERDI, M. (2002). *Organic geochemistry of heavy/extra heavy oils from sidewall cores, Lower Lagunillas Member, Tia Juana Field, Maracaibo Basin, Venezuela*. *Fuel* 81: 1971-1976.
- WU, C. & ELDER, R. (1983). *Correlation of crude oil steam distillation yields with basic crude oil properties*. *SPE J* 23: 937-945.
- YANGMING, Z., WENG H., CHEN Z., CHEN, Q. (2003). *Compositional modification of crude oil during oil recovery*. *J Petrol Sci Eng* 38, 1-11.
- ZHU, G., ZHANG, S., HUANG, H., LIU, Q., YANG, Z., ZHANG, T.W., HUANG, Y. (2010). *Induced H₂S formation during steam injection recovery process of heavy oil from the Liaohe Basin, NE China*. *J Petrol Sci Eng* 71: 30-36.