

ESTUDIO DE BIOMARCADORES EN YACIMIENTOS PETROLÍFEROS DE LA FORMACIÓN MAGALLANES, CUENCA AUSTRAL

Germán Tomas ^{1, 2}, Adrián Acuña ²

1 Centro de Investigación y Transferencia de la Provincia de Santa Cruz – CONICET. Av. Lisandro de la Torre 860, Río Gallegos (CP9400), Santa Cruz.

2 Grupo de Estudios Ambientales (GEA), Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Santa Cruz. Av. De los Inmigrantes 555, Río Gallegos (CP9400), Santa Cruz

CONTEXTO

El presente trabajo se desarrolla en las instalaciones de la Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Santa Cruz (UTN - FRSC) en el marco del proyecto doctoral “Caracterización y estabilidad ambiental de biomarcadores en petróleos de la provincia de Santa Cruz” y el PID IIN7712 de UTN - FRSC “Caracterización de biomarcadores en petróleos pertenecientes a la Cuenca Austral de la provincia de Santa Cruz”, ambos a cargo del Dr. Adrián Acuña, con el objetivo de impulsar el desarrollo de una línea de investigación estratégica para la zona en lo que respecta a la geoquímica orgánica del petróleo y sus implicancias en la caracterización integral de los yacimientos petroleros y en la comparación entre muestras para determinar procedencia, aspecto clave en temas legales y ambientales.

RESUMEN

El petróleo es un recurso no renovable que contiene unas moléculas conocidas como biomarcadores. El objetivo del presente trabajo fue analizar las características de la Formación Magallanes (Cuenca Austral) a partir del estudio geoquímico de biomarcadores en muestras de crudo provenientes de dos yacimientos de la misma. Para tal fin, las muestras de crudo fueron sometidas a una separación de sus fracciones alifáticas y aromáticas por cromatografía en columna de sílica gel y los extractos obtenidos fueron analizados por separado por cromatografía gaseosa con detección de masas estudiando los iones característicos de interés. Con los datos obtenidos se calcularon relaciones de diagnóstico (P/F, Ts/Tm, entre otros). A partir de los resultados obtenidos la Fm Magallanes se asoció a una roca madre de naturaleza siliclástica bajo un ambiente de depositación subóxico, con bajos niveles de biodegradación del crudo y un aporte de materia orgánica mixta. Como conclusión podemos destacar que el estudio de los biomarcadores permite caracterizar una formación a partir de muestras obtenidas de ella.

Palabras clave: esteranos, hopanos, isoprenoides.

1. INTRODUCCION

Los biomarcadores son moléculas complejas con una elevada estabilidad química durante los procesos que originan el petróleo (diagénesis, catagénesis y metagénesis), es decir, son compuestos que pueden ligarse de forma inequívoca con sus precursores

biológicos ya que el esqueleto de carbonos se preserva (Peters et al., 2005). En comparación con las concentraciones de los precursores biogénicos en los sedimentos, las concentraciones de biomarcadores en el petróleo son bajas (ppm/ppb), sin embargo, pueden detectarse por espectrometría de masas acoplada a la cromatografía de gases (GC-MS) (Killops y Killops, 2005).

El petróleo tiene una composición variable la cual depende de la roca madre que lo generó, del régimen térmico que predominó durante su formación, de la migración geológica y de las condiciones del yacimiento. La importancia del conocimiento geoquímico radica en la gran utilidad que tienen los biomarcadores para determinar el ambiente de depositación de la materia orgánica, el tipo de materia orgánica precursora, la madurez térmica a la que esta fue sometida y la litología de la roca generadora (Zhang et al., 2015). Además, cada yacimiento tiene asociado una huella geoquímica única dada por el conjunto de relaciones de diagnóstico que se forman al asociar los biomarcadores. Esto permite diferenciarlos a nivel de una misma cuenca y entre cuencas (Peters et al., 1993).

Los biomarcadores pueden clasificarse de acuerdo a la estructura química que presentan. El pristano (P) y el fitano (F), son alcanos ramificados que derivan de la molécula de fitol asociada a la clorofila y se encuentran en el grupo de los isoprenoides. Otros compuestos son los esteranos, estos constan de tres anillos de ciclohexano, un anillo de ciclopentano y una cadena lateral. Un tercer grupo son los hopanos, moléculas formadas por cuatro anillos de seis carbonos y un anillo de cinco carbonos (Philp y Oung, 1988). Además, también se analiza la presencia y concentración de otras moléculas conocidas como marcadores aromáticos que complementan la información suministrada por los biomarcadores (naftalenos, dibenzotiofenos, entre otros) (Silvan et al., 2008).

La cuenca Austral se formó durante el Triásico-Jurásico y comprende una superficie de 146.000 kilómetros cuadrados en el extremo sudoeste de la placa sudamericana. Abarca las provincias argentinas de Santa Cruz y Tierra del Fuego, parte de la plataforma continental argentina, el estrecho de Magallanes y la provincia chilena Magallanes (Barredo y Stinco, 2010). Presenta un ancho de 400 kilómetros y un largo de 700, con un espesor de 8 kilómetros de sedimentos mayormente clásticos. Los yacimientos de hidrocarburos de la cuenca, tanto en el continente como costa afuera,

están localizados, en su gran mayoría en el sector este, considerablemente apartados de las posiciones de "cocina" hacia el oeste, lugar donde las rocas generadoras cretácicas alcanzaron temperaturas suficientes como para generar y expulsar los hidrocarburos (Cagnolatti et al., 1995).

La Fm Magallanes es una estructura geológica que junto a la Fm Inoceramus Inferior forman un sistema petrolero que fue identificado en la provincia de Santa Cruz a mediados de los ochenta. Es considerado como un sistema emergente y el segundo en importancia por el volumen de hidrocarburos entrapados luego del Sistema Petrolero Inoceramus Inferior – Springhill (Barredo y Stinco, 2013). En la actualidad se hallan en explotación varios yacimientos (María Inés, Puesto Peter, Campo Boleadoras, Barda Las Vegas). La roca madre está compuesta por arcillitas, con discreto contenido calcáreo y el contenido orgánico total es bajo a moderado, entre 0,5 y 2 %. Los análisis indican que el tipo de kerógeno varía entre II/III y ocasionalmente III/IV, con apropiada generación de gas y petróleo (Lagarreta y Villar, 2011).

2. LINEAS DE INVESTIGACION Y DESARROLLO

Objetivo General:

Evaluar los perfiles de biomarcadores en petróleos crudos provenientes de diferentes yacimientos de la Cuenca Austral.

Objetivo Específico:

Caracterizar la Fm Magallanes a partir del estudio geoquímico orgánico de biomarcadores en muestras de petróleo crudo provenientes de dos de sus yacimientos.

3. RESULTADOS OBTENIDOS

MATERIALES Y MÉTODOS

Muestras

Se obtuvieron 5 muestras de crudo BI, BM y BS (yacimiento B) y CI y CO (yacimiento C). Se extrajeron de la Fm Magallanes Inferior a 1400 y 1600 m de profundidad respectivamente. Las mismas fueron recolectadas directamente de los pozos productores y transportados al laboratorio en botellas limpias de vidrio de un litro de capacidad color ámbar para evitar la fotooxidación. En el llenado de las botellas, se evitó la presencia de cámara de aire para minimizar el impacto del oxígeno en la estabilidad de las muestras, las que fueron almacenadas en lugares oscuros y secos a temperatura ambiente hasta la realización de los análisis.

Acondicionamiento de las muestras de crudo

Aproximadamente 100 μ L de crudo se sometieron a una separación en columna de vidrio (20 cm x 1,2 cm) en sus fracciones alifáticas y aromáticas. Para este fin, se empacó la columna de vidrio con 3 g de gel de sílice activado, al que se le adicionó una columna de 50 mg de sulfato de sodio activado y 50 mg de alúmina activada en

su parte superior. La mezcla de hidrocarburos se eluyó con 10 mL de n-pentano y 10 mL de diclorometano para obtener las fracciones alifáticas y aromáticas, respectivamente. Ambos extractos se concentraron por separado hasta 0,5 ml bajo corriente de nitrógeno y se transfirieron a un vial de cromatografía. Los tres extractos preparados se almacenaron a -15 °C hasta su análisis.

Análisis cromatográficos

Se inyectó un microlitro de las fracciones alifáticas y aromáticas del crudo en modo splitless en un cromatógrafo de gases. La separación cromatográfica se realizó en un cromatógrafo de gases Agilent modelo 7890A, con detector por espectrometría de masas de la misma marca modelo 5975C. Se utilizó una columna HP5ms de 30 m de largo, con un diámetro interno de 0,32 mm y un espesor de película de 0,25 μ m. La temperatura del inyector se ajustó a 290 °C y se utilizó helio como gas portador con una velocidad de flujo de 1,2 mL.min⁻¹. El programa de temperatura utilizado fue el siguiente: temperatura inicial de 55 °C durante 2 min, seguido de una rampa de 6 °C.min⁻¹ hasta alcanzar los 270 °C, pasando directamente a otra rampa de 3 °C.min⁻¹ hasta alcanzar 300 °C, temperatura que se mantuvo durante 17 min. El tiempo total de corrida fue de aproximadamente 65 min. El detector de masas se utilizó con una temperatura de la fuente de iones y de la línea de transferencia de 230 °C y 180 °C respectivamente y una energía de impacto de 70 eV. El escaneo de masas entre 30 y 400 uma se realizó en modo Scan para analizar los iones m/z = 178, m/z = 184, m/z = 192, y m/z = 198 de la fracción aromática, y en modo SIM para los iones m/z = 191 y m/z = 217 para el extracto de la fracción alifática).

Análisis de datos

Al momento de procesar toda la información obtenida en presencia/ausencia y concentración de estos en las muestras analizadas, los resultados más importantes derivan de las Relaciones de Diagnóstico. Para obtener estas relaciones se debe tomar uno o más biomarcadores pertenecientes a un grupo en particular y dividirlos con uno o más biomarcadores de otro o del mismo grupo. Con este procedimiento, aunque las concentraciones independientes de los biomarcadores varíen, las relaciones de diagnóstico permanecen constantes lo que permite entre otras cosas contrastar muestras. Para esto, se estudiaron los compuestos P, F y n-alcenos a partir de los extractos de petróleo, los hopanos y esteranos a partir de los extractos de las fracciones alifáticas, y los compuestos de tipo aromáticos a partir de los análisis cromatográficos de los extractos aromáticos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La tabla 1 presenta los valores de las relaciones de diagnóstico para cada crudo. A partir de esos resultados se desarrolla el análisis para cada muestra respecto a la

materia orgánica que les dio origen, el ambiente en el que se depositó la misma, la madurez térmica alcanzada y la litología de la roca generadora.

Materia orgánica precursora

La relación entre P/F se asocia al ambiente en el que se depositó la materia orgánica (Lo Mónaco *et al.*, 1999). Los valores de P/F para las cinco muestras se ubican en torno a 1,84, esto indica materia orgánica mixta asociada a un kerógeno Tipo II-III (Hunt, 1996). Los resultados de P/n-C₁₇ y F/n-C₁₈ son ligeramente superiores para los crudos C lo que sugiere mayores niveles de biodegradación. Pero es importante soslayar que los valores siguen siendo bajos para ambos yacimientos por lo que el proceso biológico está poco extendido (Lo Mónaco *et al.*, 1999).

RD	BI	BM	BS	CI	CO
P/F	1,95	1,85	1,76	1,88	1,74
P/n-C ₁₇	0,19	0,20	0,18	0,45	0,38
F/n-C ₁₈	0,12	0,13	0,12	0,28	0,26
IMP	1,05	0,75	0,87	1,33	1,19
Rc	1,02	0,85	0,92	1,17	1,10
% 4-MeDBT	52	54	52	58	55
% 2+3-MeDBT	36	31	31	31	32
% 1-MeDBT	10	17	15	11	13
DBT/P	0,11	0,10	0,14	0,09	0,08
% TT ₂₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
% TT ₂₄	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
% H ₃₀	100	100	100	100	100
H ₂₉ /H ₃₀	1,86	1,74	1,49	0,95	0,89
M ₃₀ /H ₃₀	0,25	0,20	0,19	0,12	0,15
% S ₂₇	34	31	33	49	45
% S ₂₈	38	37	38	31	33
% S ₂₉	28	22	29	20	22

Tabla 1. Información geoquímica de las muestras de petróleo crudo

Heptadecano, n-C₁₈: Octadecano, MeDBT: Metildibenzotiofeno, TT₂₃: Terpano Tricíclico C₂₃, TT₂₄: TT₂₃: Terpano Tricíclico C₂₄, H₂₉: Norhopano C₂₉, H₃₀: Hopano C₃₀, M₃₀: Moretano, DBT: Dibenzotiofeno, P: Fenantreno, S₂₇: Colestano, S₂₈: Ergostano, S₂₉: Estigmastano, IMP: Índice de Metil Fenantreno, Rc: Reflectancia de Vitrinita calculada.

Los componentes más importantes del petróleo para determinar el tipo de materia orgánica que le dio origen son los terpanos tricíclicos y hopanos (Hunt, 1996). La distribución del hopano H₃₀ y de los terpanos tricíclicos TT₂₃ y TT₂₄ (Tabla 1) mostró una similitud para todas las muestras, observándose que el hopano H₃₀ es dominante, por lo tanto el aporte bacteriano es superior respecto al algal (Cortes *et al.*, 2010). BI, BM y BS presentan valores altos de M₃₀/H₃₀ (Tabla 1) vinculados a aportes de materia orgánica terrestre más significativos (Moldowan *et al.*, 1985). Finalmente, las proporciones relativas entre los esteranos S₂₇, S₂₈ y S₂₉ (Tabla 1) pueden sugerir la presencia de

algas o materia orgánica de tipo terrestre (Moldowan *et al.*, 1985). El yacimiento C exhibió una contribución más importante de materia orgánica tipo algal que el resto de las muestras estudiadas, debido al predominio del esterano S₂₇ asociado a zooplancton, algas rojas y verdes (Moldowan *et al.*, 1985). En cambio el yacimiento B tuvo mayor abundancia del esterano S₂₉, asociado a materia de origen terrestre y que se ve respaldado por mayores valores de M₃₀/H₃₀. La influencia marina reflejada tanto para B como para C, se debe a que el ambiente sedimentario es marino litoral (Cortes *et al.*, 2010). A su vez la presencia de esteranos S₂₇ se asocia con la litología marina de la roca madre, ya que la misma garantiza la presencia de zoo y fitoplancton (Mackenzie *et al.*, 1982).

En la roca madre se generaron los hidrocarburos que por migración vertical se alojaron en la Fm Magallanes de la que se extrajeron las muestras. Estudios previos de Lagarreta y Villar (2011) demostraron que el kerógeno de esta es tipo II-III (mixto), lo cual se ve reflejado en los resultados obtenidos a partir de las cinco muestras estudiadas. Cabe destacar que aunque el origen de la materia orgánica sea mixta, los crudos B tienen una mayor influencia terrestre en base a los resultados obtenidos.

Ambiente de depositación y litología

Para todas las muestras se observó un valor de P/F en torno a 2 (Tabla 1), esto sugiere que las condiciones en las que se depositó la materia orgánica fueron subóxicas, lo que favorece así la formación de P por sobre el F (Peters *et al.*, 1999).

Los isómeros 1, 2, 3 y 4-Metildibenzotiofeno (MeDBT) aportan información sobre la litología de la roca madre (López y Lo Mónaco *et al.*, 2010). De acuerdo con los resultados obtenidos, todas las muestras estudiadas se ubicaron en un ambiente de depositación marino-lacustre y una litología siliciclástica dada por la presencia de sedimentitas clásticas de la Fm Magallanes Inferior. Esto se vio reflejado por el siguiente orden decreciente:

% 4- MeDBT > % 2+3-MeDBT > % 1-MeDBT (Tabla 1) y en la relación de diagnóstico del dibenzotiofeno (DBT) con el Fenantreno (P) con valores en torno a 0,10 (Tabla 1) (López y Lo Mónaco, 2010).

Madurez Térmica

Uno de los parámetros utilizados para determinar el nivel de madurez térmica de un crudo es el índice de metilfenantreno (IMP) que se basa en la distribución de metilfenantreno (MP) y sus homólogos metilados. Los isómeros más estables desde el punto de vista termodinámico son el 2-MP y 3-MP frente al 1-MP y 9-MP (Nabbefeld *et al.*, 2010). Por otro lado, la Reflectancia de Vitrinita Calculada (Rc) constituye la variable más importante al momento de determinar la evolución térmica de un crudo (Escobar *et al.*, 2007). En la Tabla 1 se observa valores más altos de Rc para CI y CO lo que sugiere una madurez mayor.

Para los hopanos, la relación entre el Moretano (M) y el Hopano de 30 átomos de carbono (M₃₀/H₃₀) es un parámetro importante ya que decrece al aumentar la madurez. Los resultados para el yacimiento C arrojan cifras menores (Tabla 1) que concuerdan con lo obtenido respecto a Rc.

Conclusiones

Las relaciones de diagnóstico obtenidas a partir de los biomarcadores en las cinco muestras estudiadas permiten sugerir que estas se formaron en una roca generadora de naturaleza siliclástica bajo un ambiente de depositación subóxico, a partir de materia orgánica tipo II-III (mixta) con mayor influencia terrestre para los crudos B y en la que los crudos C alcanzaron una mayor madurez térmica. La realización de este tipo de estudios sobre diferentes yacimientos dentro de la cuenca Austral, no solo permitirán en el futuro un mayor e integral conocimiento de sus crudos que contribuya a la toma de decisiones respecto de la mejora significativa de los procesos productivos, sino que también facilitaría la realización de una base de datos local de perfiles específicos de estos compuestos.

4. FORMACION DE RECURSOS HUMANOS

El presente trabajo de doctorado constituye la formación superior del Lic. en Química Germán Tomas en el doctorado en Ciencias Aplicadas de la UNPA. Este se lleva a cabo en la Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Santa Cruz, como parte del Centro de Investigación y Transferencia Santa Cruz (CONICET), al haber obtenido una beca para el desarrollo de sus tareas de investigación.

5. BIBLIOGRAFIA

Barredo, S. y Stinco, L.P., 2010. Geodinámica de las cuencas sedimentarias: su importancia en la localización de sistemas petroleros en Argentina. *Petrotecnia*, Instituto Argentino del petróleo y gas, Argentina, 2:48-68.

Barredo, S. y Stinco, L.P., 2013. A geodynamic view of Oil and Gas resources Associated to the unconventional shale reservoirs of Argentina. *Unconventional Resources Technology Conference (URTeC)*. ID 1593090. *American Association of Petroleum Geologists*. Denver, Colorado, Estados Unidos.

Cagnolatti, M.J., Martins, R., Villar, H.J., 1995. La formación Lemaire como probable generadora de hidrocarburos en el área Angostura, Provincia de Tierra del Fuego, Argentina. XIII Congreso Geológico Argentino y III Congreso de Exploración de Hidrocarburos, Actas I, 123-129. Buenos Aires, Argentina

Cortes, J.E., Rincon, J.M., Jaramillo, J.M., Philp, R.P., Allen, J., 2010. Biomarkers and compound-specific stable carbon isotope of n-alkanes in crude oils from

Eastern Llanos Basin, Colombia. *Journal of South American Earth Sciences*, 29:198-213.

Escobar, M., Azuaje, V., Da Silva, A., Esteves, I., Portillo, E., Alciaturi, C., 2007. Aplicación de los biomarcadores en el establecimiento del origen, madurez térmica y procesos de alteración del petróleo: campo Alturitas, Venezuela. *Revista técnica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia*, 30:380-390.

Hunt, J., 1996. *Petroleum Geochemistry and Geology*: San Francisco, Freeman, 743 p.

Killops, S.D., Killops, V.J., 2005. *Introduction to Organic Geochemistry*. Blackwell Publishing. Second Edition, UK, 393 p.

Lagarreta, L., Villar, H., 2011. Geological and Geochemical Keys of the Potential Shale Resources, Argentina Basins. Adapted from presentation at AAPG Geoscience Technology Workshop, "Unconventional Resources: Basics, Challenges, and Opportunities for New Frontier Plays," Buenos Aires, Argentina, June 26-28, 2011.

Lo Mónaco, S., López, L., Labastida, E., 1999. Correlación de crudos de la subcuenca de Barinas, Venezuela. *Revista Latinoamericana de Geoquímica Orgánica*, 5:47-56.

López, L., Lo Mónaco, S. 2010. Geoquímica de crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco, Cuenca Oriental de Venezuela. *Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V.* 41-50.

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

Moldowan, J.M., Seifert, W.K., Gallegos, E.J., 1985. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *American Association of Petroleum Geologists*, 69:1255-1268.

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

Peters, K., Walters, C., Moldowan, J., 2005. *The Biomarker Guide. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*, Cambridge University Press, Cambridge, 471p.

Peters, K.E., Fraser, T.H., Amris, W., Rustanto, B., Hermanto, E., 1999. Geochemistry of crude oils from eastern Indonesia. *American Association of Petrology Geologists Bulletin*, 83:1927-1942.

Peters, K.E., Moldowan J.M., 1993. *The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice Hall, New Jersey, 363 p.

Philp, R., Oung, J., 1988. Biomarkers: occurrence, utility, and detection. *Analytical Chemistry*, 60:887-896.

Silvan, P., Datta, G., Singh, R., 2008. Aromatic biomarkers as indicators of source, depositional environment, maturity and secondary migration in the oils of Cambay Basin, India. *Organic Geochemistry*, 39: 1620 – 1630.

Zhang, H., Yin, X., Zhou, H., Wang, J., Han, L., 2015. Weathering characteristics of crude oils from Dalian oil spill accident, China. *Aqua Procedia*, 3: 238 – 244.