

ESTADÍSTICA MULTIVARIADA APLICADA A BIOMARCADORES DE PETRÓLEO EN EL ESTUDIO DE YACIMIENTOS DE LA CUENCA AUSTRAL

Germán Tomas^{1,2}, Adrián Acuña²

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 una mezcla heterogénea de miles de compuestos, de los cuáles los biomarcadores presentan una estabilidad de importancia frente a factores de desgaste que modifican las moléculas del crudo. El objetivo del presente trabajo fue analizar los biomarcadores mediante estadística multivariada para observar el grado de asociación entre sí de algunos yacimientos de la Cuenca Austral. 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 generó una matriz a partir de la cual se llevaron a cabo un análisis de clúster y de componentes principales en dos y tres dimensiones. En los resultados las muestras de un yacimiento conservan un fuerte grado de emparentamiento entre sí para todos los casos. Los yacimientos se asociaron en función de la formación y la profundidad de obtención de los crudos. Como conclusión los biomarcadores constituyen una poderosa herramienta para asociar o diferenciar muestras de crudos.

Palabras clave: Springhill, Magallanes, dendrograma.

1. INTRODUCCION

Los biomarcadores son moléculas que pueden ligarse de forma precisa con sus precursores ya que el esqueleto de

carbonos de su estructura se conserva durante las duras condiciones de formación del petróleo (Peters et al., 2005). Se encuentran como trazas (ppm/ppb), sin embargo pueden detectarse por espectrometría de masas acoplada a la cromatografía de gases (GC-MS) previo tratamiento de las muestras para separarlas en las distintas fracciones que dan lugar al crudo (Killops y Killops, 2005).

El petróleo tiene una composición muy inespecífica. Esta depende de la roca generadora, de la temperatura asociada a su formación, de la migración geológica y de las condiciones asociadas al yacimiento. El análisis geoquímico por biomarcadores es de gran utilidad porque permite conocer 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 asociada a la roca generadora (Zhang et al., 2015). Además, todo yacimiento posee una huella geoquímica propia marcada por las relaciones de diagnóstico que se forman al relacionar los biomarcadores. Esto permite diferenciarlos a nivel de cuencas, yacimientos e incluso pozos (Peters et al., 1993). Los biomarcadores pueden agruparse en familias en base a la estructura que poseen. Los más importantes son el pristano y el fitano, alcanos ramificados que se encuentran en concentraciones muy altas en comparación al resto. Dos grupos de biomarcadores importantes son los esteranos y los hopanos, moléculas policíclicas (Philp y Oung, 1988). Además, se puede complementar la información obtenida a partir de los biomarcadores con compuestos aromáticos (naftalenos, dibenzotiofenos, entre otros) (Silvan et al., 2008). Los biomarcadores sirven para contrastar dos o más muestras de crudo con el fin de determinar si se asemejan entre sí, lo que permite conocer fuentes de derrames en el medio ambiente o resolver litigios por hurto (Rangel *et al.*, 2017).

La cuenca Austral se formó durante el Triásico-Jurásico y se ubica en el extremo sur de la Patagonia. Hacia el norte limita contra el macizo del Deseado, un alto estructural emplazado en el centro-norte de la provincia de Santa Cruz; hacia el noroeste se conecta con la parte occidental de la cuenca del Golfo San Jorge la cual se sitúa entre el norte de la provincia de Santa Cruz y el sur de la provincia de Chubut (Barredo y Stinco, 2010). Un cuarto de la cuenca está en territorio chileno, principalmente en la Isla de Tierra del Fuego y al norte del Estrecho de Magallanes y el resto en Argentina abarcando una superficie de 162000 km². 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).

Existen dos Sistemas Petroleros de importancia en la cuenca. El más importante se conoce como Inoceramus Inferior – Springhill. Es el sistema “tradicional” de la Cuenca, el más conocido y antiguo (desde la década de los cuarenta) y el que aportó prácticamente la totalidad de las reservas y recursos de hidrocarburos descubiertos hasta la fecha en Santa Cruz y en la Cuenca Austral. En la provincia incluye las acumulaciones en la formación Springhill (Yacimientos Cóndor, Cerro Redondo, Faro Vírgenes, Cañadón Salto, Estancia La Maggie, etc.) y aquéllas localizadas en la Serie Tobífera Superior (Océano, Del Mosquito, Chorrillos, etc.), con roca madre y reservorios depositados durante la etapa de la Cuenca Marginal o de Rocas Verdes entre el Jurásico superior y el Cretácico inferior y desarrollo local de porosidad secundaria por fracturación durante la orogenia terciaria (Pittion y Goudian, 1992).

El segundo sistema petrolero en importancia por el volumen de hidrocarburos atrapado fue descubierto en la provincia de Santa Cruz a mediados de los ochenta e inició su desarrollo en los noventa. Inoceramus Inferior - Magallanes a la fecha es considerado como un sistema “emergente” y en el área de ocurrencia se suma al “tradicional” de “Inoceramus Inferior – Springhill”. Actualmente se hallan en explotación varios yacimientos en Santa Cruz (María Inés, María Inés Oeste, Puesto Peter, Barda Las Vegas y Campo Boleadoras) (Pittion y Goudian, 1992).

OBJETIVO: el objetivo del presente trabajo fue asociar las muestras de crudo entre sí aplicando estadística multivariada a la abundancia relativa de sus biomarcadores.

2. LINEAS DE INVESTIGACION y DESARROLLO

Esta investigación de doctorado tiene como objetivos:

- Evaluar los perfiles de biomarcadores en petróleos crudos provenientes de diferentes yacimientos de la Cuenca Austral.
- Evaluar la procedencia de origen de los diferentes yacimientos estudiados en función de los perfiles de biomarcadores encontrados.
- Conocer la estabilidad ambiental de los diferentes biomarcadores encontrados en los petróleos crudos estudiados.

3. RESULTADOS OBTENIDOS

MATERIALES Y MÉTODOS

Muestras

Se obtuvieron 14 muestras de crudo pertenecientes a los yacimientos de la Cuenca Austral A (AC, AS y AN), B (BI, BM y BS), C (CI y CO), D (DA y DB), E (EA y EB) y F (FI y FS). Los yacimientos A, D, E y F están asociados a la Formación Springhill (FS) a profundidades de extracción promedio de 1300, 3000, 1300 y 1500 m respectivamente. Por su parte los yacimientos B y C pertenecen a la Formación Magallanes (FM) y las profundidades de extracción para estos han sido de 1400 y 1600 m. Las muestras 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 µL 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 dos extractos preparados se almacenaron a -15 °C hasta su análisis (Leal et al., 2011).

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 µm. 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 (Stashenko *et al.*, 2014).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos permitieron generar 63 parámetros de los cuales 24 corresponden al pristano, fitano y los alcanos desde n-C₉ hasta n-C₃₀. El resto pertenecieron a las moléculas más importantes de los hopanos (TT₂₃, Ts, Tm, H₂₉, H₃₀) y esteranos (S₂₀, D₂₇, S₂₇, S₂₈, S₂₉). Al asociarlos con las muestras produjeron una matriz de 63 x 14, a partir de la cual se analizó la misma mediante análisis de clúster clásico (Fig. 1) y análisis de componentes principales (PCA) en dos y tres dimensiones (Fig. 2 y 3).

El análisis de clúster permite visualizar la distribución de las muestras (pozos de petróleo) observándose una asociación a nivel de yacimiento de las mismas para todos los casos (Fig. 1). El segundo detalle a destacar es la formación de dos grandes grupos. Uno formado por todos los yacimientos que integran la FS (yacimientos A, D, E y F) y por el yacimiento C de la FM. El segundo grupo fue conformado solo por el yacimiento B de la FM. Respecto a la presencia/ausencia y concentración de alcanos y biomarcadores estas muestras fueron las más disímiles.

A su vez el primer grupo se subdividió en dos. Un subgrupo fue integrado por los yacimientos C y A, mientras que el segundo subgrupo en la zona media del dendograma, resultó más complejo. Aquí se puede visualizar como el yacimiento D se emparenta más con los yacimientos E y F, observándose un alto grado de semejanza entre E y F (Fig. 1).

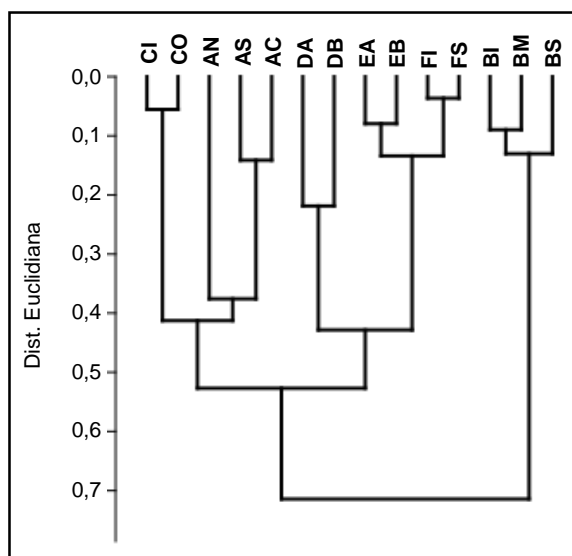


Fig. 1 Dendograma de las 14 muestras de crudo.

El análisis de componentes principales en dos dimensiones (Fig. 2) da como resultado la separación de los yacimientos a lo largo de los cuatro cuadrantes

formados por la intersección de la componente principal (CP) y la componente secundaria (CS). El cuadrante (CP-; CS-) contiene a los crudos de los yacimientos A y C. Los puntos se ubican cerca en el plano pero no puede conocerse la altura de los mismos dados por un tercer eje. Por otra parte los yacimientos E y F se agrupan en el cuadrante (CP+; CS-) y el yacimiento D en el cuadrante (CP+; CS+). A partir de esto se puede sugerir que forman un grupo en el dendograma porque comparten la CP (+). El último cuadrante (CP-; CS+) está ocupado por el yacimiento B, lo que refuerza junto al análisis de clúster sus diferencias químicas con el resto de los crudos. El análisis de componentes principales en tres dimensiones viene a salvaguardar las limitaciones del PCA bidimensional (Fig. 3). Este da como resultado la separación de los yacimientos a lo largo de los octantes formados por la interacción de la componente principal (CP), secundaria (CS) y terciaria (CT). Las muestras de los yacimientos E y F son las únicas que se ubican en el mismo octante (CP+; CS-; CT+). Esto puede asociarse a la profundidad de extracción de las mismas y que pertenecen a la FS. Las muestras de los yacimientos D se encuentran en el octante contiguo (CP+; CS+; CT+), lo cual se observa en la Figura 3. El distanciamiento entre el yacimiento D (3000 m) respecto al yacimiento E (1300 m) y F (1500 m) puede deberse a la diferencia de profundidad de extracción. Los yacimientos A y C se emparentan en mayor grado considerando al resto de los crudos estudiados.

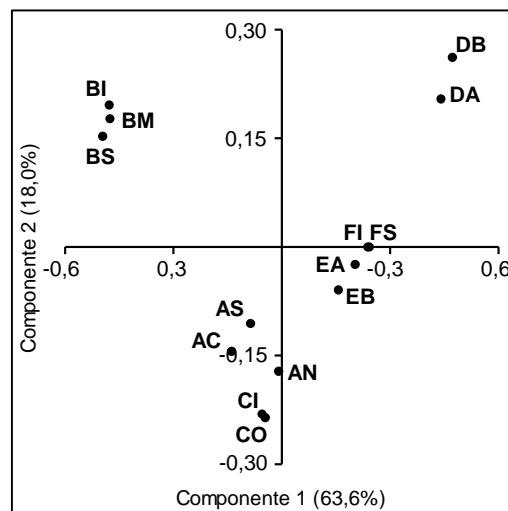


Fig. 2 PCA bidimensional de las 14 muestras de crudo.

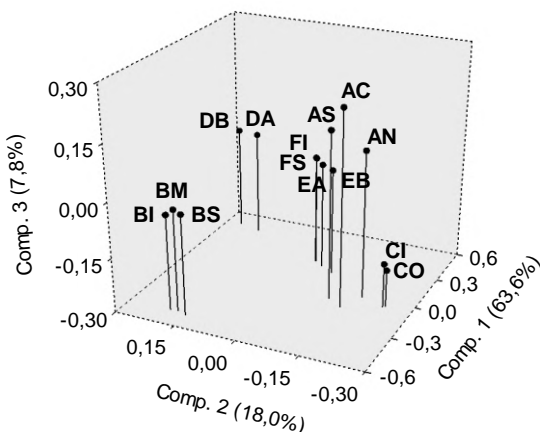


Fig. 3 PCA tridimensional de las 14 muestras de crudo.

Los yacimientos A y C se ubican a diferentes alturas respecto al CT en los octantes (CP-; CS-; CT+) y (CP+; CS-; CT-), pertenecen a formaciones diferentes pero con profundidades de extracción semejante. Se puede sugerir que el yacimiento A se aleja del resto de las muestras de la Formación Springhill debido a que el mismo se encuentra a cientos de km de distancia de los yacimientos D, E y F. Por último, los crudos del yacimiento B son los más disímiles (CP-; CS+; CT-). Esto puede asociarse principalmente a su procedencia en la FM.

Los resultados demuestran que los biomarcadores constituyen una poderosa herramienta en la diferenciación de crudos. A su vez permiten correlacionar muestras a través de sus yacimientos y formaciones geológicas. Extrapolando los estudios ambientales por contaminación accidental o intencional de crudos y derivados, o litigios por hurto se puede aplicar este procedimiento para descartar o no el grado de similitud entre muestras con el fin de solucionar estas problemáticas.

4. FORMACION DE RECURSOS HUMANOS

El presente trabajo constituye la formación superior del Lic. en Química Germán Tomas (doctorado en Ciencias Aplicadas de la UNPA). Este se lleva a cabo en la Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Santa Cruz, como integrante 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.

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

Leal, B., Freitas, M., Bracho, E., Martínez, M., López, L., 2011. Evaluación de la fase estacionaria en la separación SARA de dos crudos pertenecientes a la Sub-cuenca de Barinas, Venezuela. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia*, 34: 203 - 211.

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

Pittion, J.L., Gouadain, J., 1992. Source-rocks and oil generation in the Austral Basin. *En XIII World Petroleum Congress*, Buenos Aires, 1991, Proceedings, Vol. 2. Exploration and Production, John Wiley & Sons Ltd.

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

Rangel, A., Osorno, J., Ramirez, J., De Bedout, J., González, J., Pabón, J., 2017. Geochemical Assessment of the Colombian oils base on bulk petroleum properties and biomarker parameters. *Marine and Petroleum Geology*, 86: 1291 – 1309.

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.

Stashenko, E., Robles, M., 2014. Extracción selectiva y detección específica de biomarcadores saturados de petróleo. *Scientia Chromatographica*, 6: 251 – 268.

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.