

Biomarcadores aplicados al estudio de crudos extraídos de la Formación Magallanes, Cuenca Austral, Argentina

Biomarkers applied to the study of crude oils extracted from the Magallanes Formation, Austral Basin, Argentina

Germán Tomas^{1,2*}, Adrián Acuña²

¹Centro de Investigación y Transferencia de la Provincia de Santa Cruz, CONICET, Av. Lisandro de la Torre 860, Río Gallegos, 9400, Santa Cruz, Argentina.

²Grupo de Estudios Ambientales (GEA), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Santa Cruz, Av. De los Inmigrantes 555, Río Gallegos, 9400, Santa Cruz, Argentina.

* Autor para correspondencia: (G. Tomas)
germanjaviertomas@frsc.utn.edu.ar

Cómo citar este artículo:

Tomas, G., Acuña, A., 2022, Biomarcadores aplicados al estudio de crudos extraídos de la Formación Magallanes, Cuenca Austral, Argentina, 74 (1), A160621. <http://dx.doi.org/10.18268/BSGM2022v74n1a160621>

Manuscrito recibido: 14 de Marzo de 2021
Manuscrito corregido: 4 de Mayo de 2021
Manuscrito aceptado: 10 de Junio de 2021

La revisión por pares es responsabilidad de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-SA (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>)

RESUMEN

En la columna estratigráfica de la Cuenca Austral son varias las unidades que actúan como rocas de yacimiento, y una de ellas es la Formación Magallanes. Sus características litológicas la convierten en una unidad de interés para la definición de los sistemas petrolíferos de la cuenca. Por tal motivo, los biomarcadores geoquímicos orgánicos: saturados (n-parafinas, isoprenoides acíclicos pristano y fitano, esteranos y terpanos) y aromáticos (nftalenos, fenantrenos y dibenzotiofenos) fueron evaluados en cinco crudos provenientes de dos yacimientos de la Formación Magallanes con la finalidad de establecer el tipo de materia orgánica que les dio origen, el grado de madurez térmica alcanzado por los mismos y, por otro lado, determinar la litología y las condiciones de depositación que controlaron la acumulación y preservación de la materia orgánica en su roca madre. Los crudos fueron sometidos a una separación de sus fracciones alifáticas y aromáticas por cromatografía de adsorción sólido-líquido en columna y los extractos obtenidos fueron analizados por separado mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS). A partir de las relaciones de diagnóstico, calculadas con las abundancias relativas de los biomarcadores, se sugiere que la materia orgánica precursora fue de tipo mixto marino - continental, depositada en un ambiente con concentración moderada de oxígeno (disóxico-subóxico), en el cual la roca madre se caracterizó por ser de naturaleza marina y siliciclástica (lutitas de prodelta). Se observó una única diferencia en la madurez térmica, los crudos del yacimiento Agua Fresca son maduros y los de María Inés se ubicaron en el límite entre maduros y sobremaduros. Las evidencias experimentales permiten proponer que este último grupo de petróleos sufrió un proceso de maduración térmica en su yacimiento.

Palabras clave: biomarcadores, materia orgánica, Formación Magallanes, Cuenca Austral, Argentina.

ABSTRACT

In the stratigraphic column of the Austral basin, there are several units that behave as reservoir rocks, and one of them is the Magallanes Formation. Its lithological characteristics make it a unit of interest for the definition of the petroleum systems in the basin. For this reason, the organic geochemical biomarkers: saturated (n-paraffins, acyclic isoprenoids pristane and phytane, steranes and terpanes) and aromatic (naphthalenes, phenanthrenes and dibenzothiophenes) were evaluated in five crude oils from two Magallanes Formation reservoirs in order to establish their precursor organic matter type, the thermal maturity degree and, the lithology and depositional conditions that controlled the accumulation and preservation of organic matter in their source rock. The crude oils were subjected to separation of their aliphatic and aromatic fractions by solid-liquid adsorption column analyzed each one by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). From the diagnostic ratios, calculated with the relative abundances of the biomarkers, it is suggested that the organic matter source (mixed marine-continental), were deposited in a sedimentary environment with moderate-to-low oxygen concentration (disoxygen-suboxygen), in which the source rock was characterized as marine and siliciclastic in nature (delta dominated shelf shales). The only difference was observed in the crude oils thermal maturity, with the Agua Fresca being mature and the María Inés located on the borderline between mature and over-mature. The experimental evidence suggests a thermal maturation process over María Inés crude oils in their reservoir.

Keywords: biomarkers, organic-matter, Magallanes Formation, Austral basin, Argentina.

1. Introducción

Los biomarcadores, inicialmente denominados como marcadores biológicos o fósiles geoquímicos (Eglinton y Calvin, 1967), son moléculas orgánicas en su mayoría derivadas de los lípidos de seres vivos (Peters *et al.*, 2005). Estos compuestos contienen información sobre sus precursores, las condiciones ambientales en las que vivieron los organismos que los originaron y los procesos de transformación que han experimentado (Gaines *et al.*, 2009). Peters *et al.*, (2005) describieron a los biomarcadores como moléculas complejas presentes en el petróleo que se caracterizan por una elevada estabilidad térmica durante las etapas que originan el crudo (diagénesis y catagénesis). Esa propiedad intrínseca está asociada a la estructura química de cada uno de los biomarcadores, permaneciendo sin grandes cambios moleculares, lo que permite inferir los precursores biológicos de los cuales se derivan (Killops y Killops, 2005). Los principales biomarcadores de interés geoquímico, debido a la facilidad con la que se determinan por las técnicas analíticas convencionales, son los n-alcenos y los hidrocarburos isoprenoides acíclicos pristano (P = 2, 6, 10, 14-tetrametilpentadecano) y fitano (F = 2, 6, 10, 14-tetrametilhexadecano); procedentes de la molécula de fitol que se encuentra en la clorofila (Didyk *et al.*, 1978). Otros biomarcadores de interés son los diterpanos tri- y tetracíclicos, los triterpanos pentacíclicos u hopanos, derivados de bacterias, y los esteranos, moléculas nafténicas con una estructura basada en cuatro anillos asociadas a organismos eucariotas (Killops y Killops, 2005). En los estudios geoquímicos del petróleo asociados a biomarcadores también se analizan moléculas con un origen inespecífico conocidas como marcadores aromáticos (Summons y Lincoln, 2012). Una revisión bibliográfica muy completa al respecto puede encontrarse en Peters *et al.*, (2005). Existe un solo antecedente de estudio geoquímico sobre la Formación Magallanes (Villar y Arbe, 1993) en crudos extraídos del yacimiento Puesto Peter en el área La Esperanza. Los autores destacaron que las observaciones al microscopio

petrográfico de la materia orgánica permitieron su asociación con un kerógeno tipo II/III (mixto), el cual contenía material algal-amorfo con un aporte continental menor. Además, mediante un análisis de pirólisis Rock-Eval sobre la roca madre confirmaron la presencia de kerógeno tipo II/III maduro. Finalmente, el objetivo de este trabajo fue generar un perfil de biomarcadores de cinco crudos extraídos de la Formación Magallanes, que permita proponer la naturaleza y tipo de materia orgánica que los formó, el ambiente en el cuál ésta sedimentó, la madurez térmica alcanzada por la misma y la litología asociada a la roca madre en la cual se generaron estos crudos.

2. Marco Geológico

La Cuenca Austral se formó durante el Triásico-Jurásico y se ubica en el extremo sur de la Patagonia (Figura 1). Hacia el norte limita contra el macizo del Deseado, un alto estructural emplazado en el centro-norte de la provincia de Santa Cruz; hacia

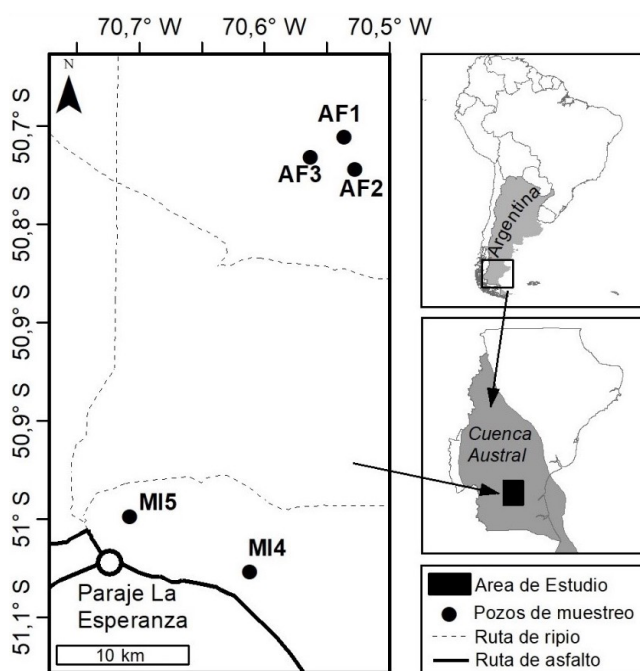


Figura 1 Localización geográfica de los yacimientos Agua Fresca (AF1, AF2, AF3) y María Inés (MI4 y MI5) donde se han tomado las muestras de crudo, en la Formación Magallanes, Cuenca Austral, en el sur de la Patagonia, Argentina.

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 (Ramos *et al.*, 2019). 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 162,000 km² (Aramendia *et al.*, 2018). Ésta posee una plataforma estable (territorio continental) que cubre una faja de aproximadamente 600 km de largo por un máximo de 150 km de ancho, adosada al litoral marítimo de las provincias de Santa Cruz y Tierra del Fuego (Barberón *et al.*, 2015). Le sigue el sector costa afuera (off-shore), que cubre todo el litoral marítimo, desde la costa hasta el Alto de Dungeness en Argentina y parte del Estrecho de Magallanes en Chile. Continúa con un talud y cuenca oceánica ubicados ya en el centro oeste de la provincia, documentando en el sector más profundo de la cuenca, abundantes manifestaciones de hidrocarburos (Zerfass *et al.*, 2017).

Después de la fase de ruptura en el Jurásico tardío se inició en la cuenca un ciclo tectónico transgresivo caracterizado con la depositación de la Formación Inoceramus Inferior compuesta de lutitas ricas en materia orgánica (Gallardo, 2014). La fase de hundimiento continuó durante el Cretácico medio con la depositación de la Formación Margas Verdes, representada por lutitas calcáreas y argilitas marinas, señalando el inicio de un nuevo ciclo tectónico. La Formación Margas Verdes está cubierta por lutitas y areniscas muy finas de la Formación de Palermo Aike, depositadas en facies turbidíticas durante el Cretácico tardío, con el inicio de una cuenca occidental (Richiano *et al.*, 2016). Las areniscas típicas de la cuenca están representadas por dos unidades terciarias. El Magallanes Inferior (Paleoceno-Eoceno) descansa de manera inconforme sobre el Cretácico y está compuesto por areniscas glauconíticas y de cuarzo, y lutitas, depositadas en un entorno marino (Mpodozis *et al.*, 2011). El Magallanes Superior (Eoceno tardío - Mioceno temprano) está compuesto por conglomerados, areniscas, lutitas y

lechos de lignito. La unidad fue depositada en un entorno fluvial a marginal marino (Barberón *et al.*, 2015). La formación del Mioceno suprayacente está representada por depósitos continentales de la Formación Santa Cruz. En la Figura 2 se observa un diagrama estratigráfico de la Cuenca Austral para diferentes localidades de la misma en el cual se observan las unidades tradicionales del subsuelo.

3. Materiales y métodos

3.1. MUESTRAS

Se analizaron cinco muestras de crudo de la Formación Magallanes de la Cuenca Austral, tomadas de distintos pozos del yacimiento Estancia Agua Fresca: AF1 (Lon. 70° 30' 53,74" W Lat. -50° 44' 41,30" S), AF2 (Lon. 70° 30' 14,14" W Lat. -50° 46' 1,58" S) y AF3 (Lon. 70° 33' 5,14" W Lat. -50° 45' 29,54" S), a 1400 m de profundidad. Las muestras de los pozos: MI4 (Lon. 70° 37' 44,70" W Lat. -51° 2' 20,72" S) y MI5 (Lon. 70° 45' 22,77" W Lat. -50° 59' 58,87" S) proceden del yacimiento María Inés, a 1700 m de profundidad. Los crudos fueron recolectados y transportados al laboratorio en botellas limpias de vidrio (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 y prevenir su biodegradación, éstas fueron almacenadas en lugares oscuros y secos a temperatura ambiente hasta la realización de los análisis dentro de las siguientes 72 h.

3.2. ACONDICIONAMIENTO DE MUESTRAS DE CRUDO

El procedimiento básico para la obtención de las fracciones a analizar consistió en la separación previa del crudo en asfaltenos (insolubles) y maltenos (solubles) por adición de alcanos livianos y posterior separación de los maltenos por cromatografía sólido-líquido en hidrocarburo.

ros saturados, compuestos aromáticos y resinas (De La Cruz *et al.*, 1997). Para el primer paso se diluyó una alícuota de los crudos con n-pentano en una relación 1:100 en volumen. No se observó precipitación de asfaltenos. Se procedió con el segundo paso, separación cromatográfica de los crudos en sus fracciones alifáticas, aromáticas y resinas en columnas de vidrio (20 cm x 1.2 cm) empacadas con 3 g de gel de sílice activado al que se le añadió 50 mg de sulfato de sodio activado y 50 mg de alúmina activada en su parte superior.

Se sembraron aproximadamente 100 µl de crudo en la columna, luego se eluyeron sucesivamente con 10 ml de n-pentano y 10 ml de diclorometano para obtener los extractos de hidrocarburos saturados (fracción alifática) y compuestos aromáticos (fracción aromática) respectivamente. Ambas fracciones se concentraron por separado hasta 0.5 ml bajo corriente de nitrógeno, se transfirieron a un vial y se almacenaron a -15 °C hasta su análisis (Tomas *et al.*, 2020), quedando al final la fracción de resinas retenida en la columna.

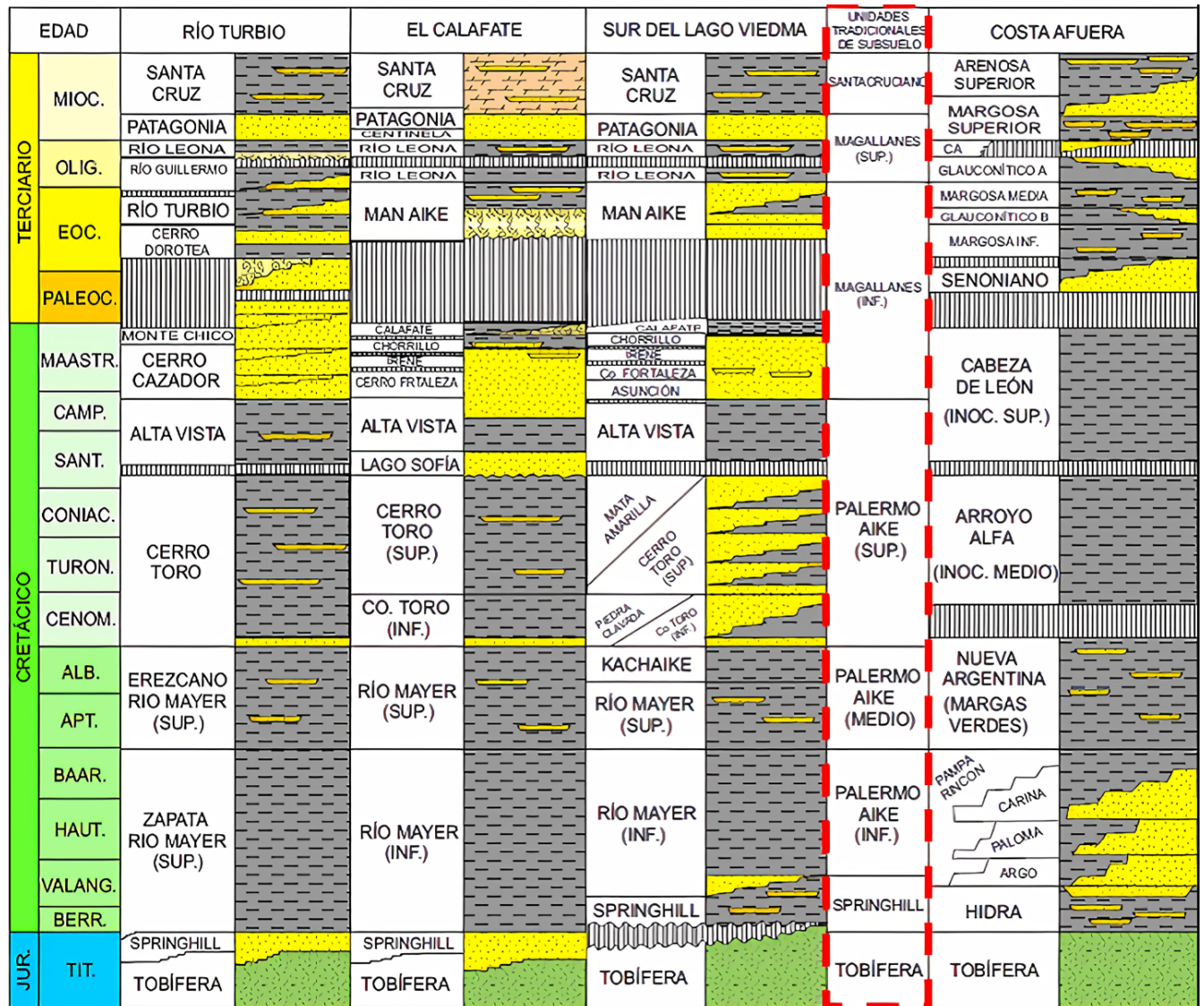


Figura 2 Diagrama estratigráfico con comparación de las diferentes localidades de la Cuenca Austral. La línea punteada roja indica las unidades geológicas de subsuelo de la cuenca. Adaptado de Schiuma *et al.*, (2018).

3.3. ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

Por cada muestra de crudo se inyectó en un cromatógrafo de gases un μl de los extractos alifáticos y aromáticos en modo Splitless. La separación cromatográfica se realizó en un cromatógrafo de gases Agilent modelo 7890A, con un detector de 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 acarreador con una velocidad de flujo de 1.2 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. El programa de temperatura utilizado fue el siguiente: temperatura inicial de 55°C durante 2 min, seguido de una rampa de 6°C $\cdot\text{min}^{-1}$ hasta alcanzar los 270°C, pasando directamente a otra rampa de 3°C $\cdot\text{min}^{-1}$ hasta alcanzar 300°C, temperatura que se mantuvo durante 17 min. El tiempo total de corrida fue de 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 para obtener el cromatograma de iones totales (TIC) con el fin de determinar los isoprenoides acíclicos pristano y fitano y además se utilizó el ion $m/z = 99$ para analizar la distribución de n-parafinas en las fracciones de hidrocarburos saturados de los crudos. Por su parte, el modo SIM Scan (monitoreo de iones seleccionados) se usó para analizar los iones $m/z = 170$ (trimetilnaftalenos), 178 (fenantreno), 184 (dibenzotiofeno y tetrametilnaftalenos), 192 (metilfenantrenos) y 198 (metildibenzotiofenos y pentametilfenantrenos) en las fracciones aromáticas, y los iones $m/z = 191$ (terpanos) y 217 (esteranos) en los extractos alifáticos (Stashenko *et al.*, 2014; Tomas *et al.*, 2020).

4. Resultados

Los perfiles de hidrocarburos en el TIC de los cinco crudos fueron similares (Figuras 3A, 3D, 3G, 3J y 3M). Los fragmentogramas para el ion $m/z = 99$ mostraron un patrón de n-alcenos semejantes

para todas las muestras estudiadas (Figuras 3B, 3E, 3H, 3K y 3N), una distribución tipo unimodal en el intervalo de $n\text{-C}_{12}$ a $n\text{-C}_{31}$, con máximos entre n-alcenos de bajo peso molecular $n\text{-C}_{15}$ a $n\text{-C}_{17}$. Las proporciones pristano/fitano (P/F) fueron muy similares en las cinco muestras, estas oscilaron entre 1.7 y 2.0 (Tabla 1). Los valores del logaritmo base 10 de las relaciones pristano/n-heptadecano ($P/n\text{-C}_{17}$) y fitano/n-octadecano ($F/n\text{-C}_{18}$) representados en la Figura 4A, se ubicaron en el intervalo definido para la materia orgánica tipo mixta marino continental (kerógeno II-III). La relación entre el n-nonacosano y el n-heptadecano ($n\text{-C}_{29}/n\text{-C}_{17}$) mostró valores muy bajos en un rango de 0.11 y 0.19 para las muestras analizadas (Tabla 1). Las distribuciones de terpanos obtenidas a partir del ion $m/z = 191$ pusieron de manifiesto la ausencia completa de este grupo de biomarcadores en todos los casos, por lo que su fragmentograma no se presentó en el trabajo. Existen varias alternativas para explicar este resultado. Schwarzkopf y Leythaeuser (1988) presentan cromatogramas de gases de la fracción de hidrocarburos saturados de condensados, cubriendo el intervalo de n-parafinas entre 7 y 11 átomos de carbono. Estas muestras se comportan como un corte de destilación atmosférica en el rango de las gasolinas, y las concentraciones de terpanos y esteranos muchas veces están por debajo del límite de detección del cromatógrafo de gases utilizado. Pero las propiedades físicas de los crudos bajo estudio no se compaginan con las de un condensado. Por su parte, Rullkotter y Welte (1980) mencionan que este fenómeno no solamente se observa en condensados, sino en crudos de alta madurez térmica que han sufrido maduración por altas temperaturas (120-150°C) en su roca almacén, niveles equivalentes a valores de reflectancia de vitrinita (%Ro) de 1.6 (Dow, 1977), y los hidrocarburos tetra y pentacíclicos han sufrido craqueo térmico. Pero en muestras con la distribución de n-parafinas reportada en este estudio debería observarse la presencia de los diterpanos tricíclicos en el fragmentograma para el ion $m/z = 191$. Todas las fracciones fueron analizadas por triplicado y siempre se obtuvo el

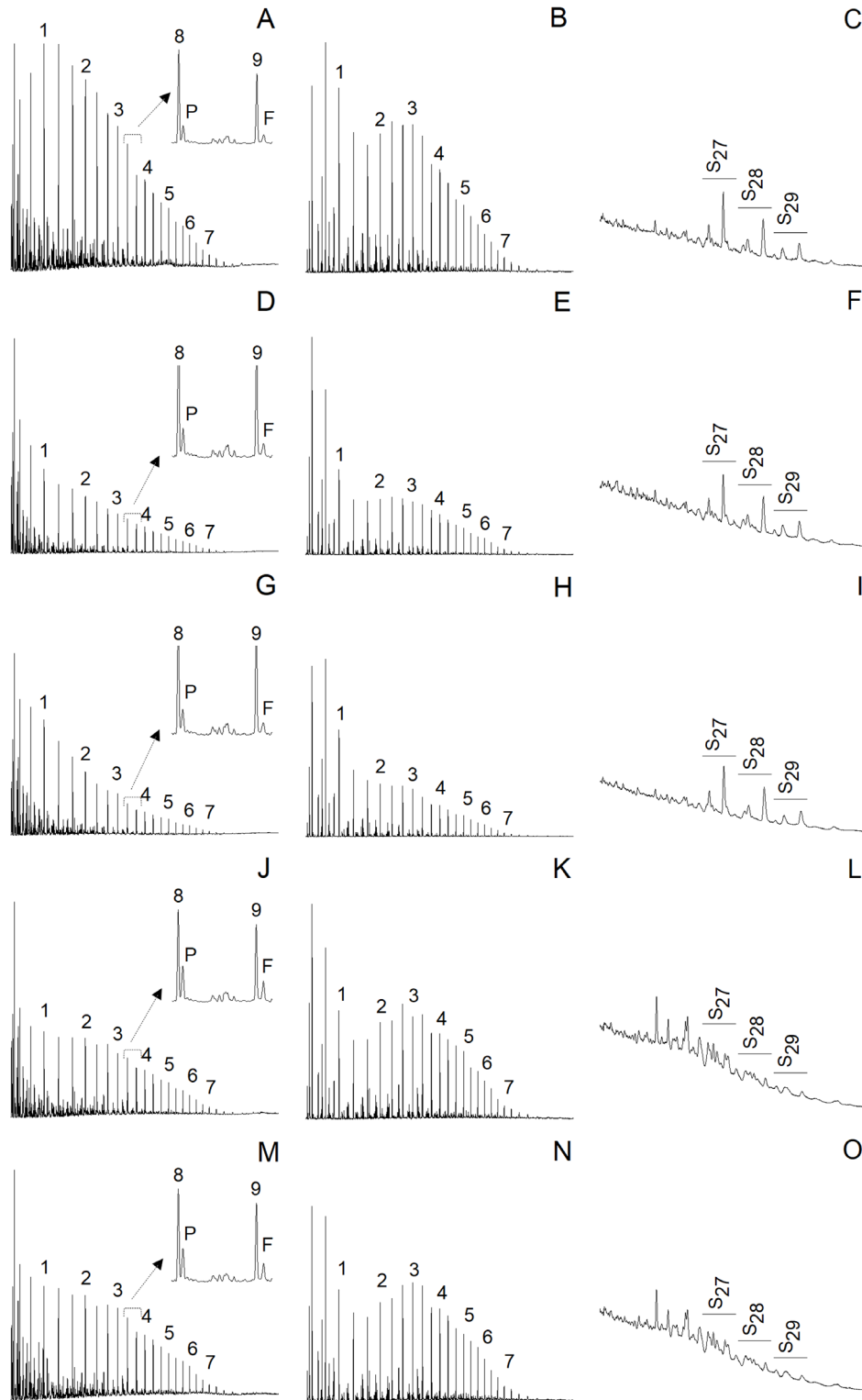


Figura 3 Distribución de n-alcenos en el TIC (columna izquierda) y en el fragmentograma para el ion $m/z = 99$ (columna central) para los crudos estudiados. En la columna derecha se presenta el fragmentograma para el ion $m/z = 217$ de todas las muestras. AF1 (A, B, C); AF2 (D, E, F); AF3 (G, H, I); MI4 (J, K, L); MI5 (M, N, O). 1: decano ($n-C_{10}$), 2: tridecano ($n-C_{13}$), 3: hexadecano ($n-C_{16}$), 4: nonadecano ($n-C_{19}$), 5: docosano ($n-C_{22}$), 6: pentacosano ($n-C_{25}$), 7: octacosano ($n-C_{28}$), 8: heptadecano ($n-C_{17}$), 9: octadecano ($n-C_{18}$), pristano (P), fitano (F), colestanos (S_{27}), ergostanos (S_{29}), estigmastanos (S_{29}).

Tabla 1. Parámetros moleculares derivados de los biomarcadores y marcadores aromáticos seleccionados en las muestras de crudo bajo análisis extraídas de la Formación Magallanes.

Relación de Diagnóstico	Cuenca Austral - Formación Magallanes				
	AF1	AF2	AF3	MI4	MI5
P/F	2.01	1.88	1.75	1.80	1.74
P/n-C ₁₇	0.20	0.20	0.18	0.44	0.39
F/n-C ₁₈	0.11	0.12	0.12	0.28	0.26
n-C ₂₉ /n-C ₁₇	0.16	0.13	0.11	0.18	0.19
% 4-MeDBT	50.0	51.9	47.1	57.9	54.7
% 2+3-MeDBT	34.0	31.3	28.0	30.7	32.0
% 1-MeDBT	16.0	16.8	24.9	11.4	13.3
IMP	0.91	0.81	0.79	1.20	1.33
MPR	2.60	2.48	2.18	3.49	3.19
%Rc ₁	0.95	0.89	0.87	1.58	1.51
MDR	3.13	3.10	2.03	5.09	4.12
%Rc ₂	1.20	1.20	1.09	1.33	1.28
DBT/Ph	0.06	0.11	0.11	0.09	0.05
% S ₂₇	33.3	32.6	32.8	45.0	44.8
% S ₂₈	37.0	36.8	36.7	31.2	31.9
% S ₂₉	29.7	30.6	30.5	23.8	23.3

P/F = pristano/fitano (Tissot y Welte, 1984); P/n-C₁₇ = pristano/heptadecano, F/n-C₁₈ = fitano/octadecano (Moldowan *et al.*, 1985); n-C₂₉/n-C₁₇ (Peters *et al.*, 2005); % 4-MeDBT = (4-MeDBT / 4-MeDBT + (2+3)-MeDBT + 1-MeDBT)*100, % (2+3)-MeDBT = ((2+3)-MeDBT / 4-MeDBT + (2+3)-MeDBT + 1-MeDBT)*100, % 1-MeDBT = (1-MeDBT / 4-MeDBT + (2+3)-MeDBT + 1-MeDBT)*100 (Killops y Killops, 2005); IMP = índice de metilfenantreno (1.5x(2-MP + 3-MP) / (Ph + 1-MP + 9-MP)) (Radke y Welte, 1983); MPR = relación metilfenantreno (2-MP / 1-MP) (Radke y Welte, 1983); % Rc₁ = 0.60 x IMP + 0.40 si MPR < 2.65 y % Rc₁ = - 0.60 x IMP + 0.40 si MPR > 2.65 (Radke y Welte, 1983); MDR = relación metildibenzotiofeno (4-MeDBT / 1-MeDBT) (Radke *et al.*, 1986); % Rc₂ = 0.2633 x Ln(MDR) + 0.9034 (Radke, 1988); DBT/Ph = dibenzotiofeno/fenantreno (Hughes *et al.*, 1995); % S₂₇ = (S₂₇ / S₂₇ + S₂₈ + S₂₉)*100, % S₂₈ = (S₂₇ / S₂₇ + S₂₈ + S₂₉)*100, % S₂₉ = (S₂₇ / S₂₇ + S₂₈ + S₂₉)*100 (Peters *et al.*, 2005).

mismo resultado. Los crudos objeto de estudio son livianos, de aspecto parafinoso, visto gracias a su tonalidad parda-verdosa y aspecto lechoso, y no se pudo encontrar alguna razón analítica para que los terpanos tricíclicos aparecieran por debajo del límite de determinación del cromatógrafo de gases, excepto que una concentración elevada de n-parafinas y alcanos ramificados acíclicos en la fracción saturada enmascare la presencia de las cicloparafinas en estos crudos. La literatura consultada permitió establecer que el método analítico más conveniente para el análisis de cicloalcanos en crudos parafinosos consiste en una separación previa de las n-parafinas en la fracción saturada por aducción con urea (Evans *et al.*, 1957; Richardson y Miller, 1982). Independientemente de lo anterior, se logró obtener la distribución de esteranos a partir del ion m/z = 217, con una muy baja intensidad, en la cual sólo se observó la presencia de los esteranos regulares ββ en todas las muestras, los

cuales son los que generalmente aparecen a mayor concentración (Seifert y Moldowan, 1978; Figuras 3C, 3F, 3I, 3L y 3O). En estos casos, las señales son débiles, pero identificables. Finalmente, los porcentajes relativos de colestanos (S₂₇), ergostanos (S₂₈) y estigmastanos (S₂₉) oscilaron entre valores de 39±4%, 34±3% y 26±4% respectivamente (Tabla 1).

En la Figura 4B se observaron los resultados asociados a los metildibenzotiofenos (MeDBT). La distribución relativa de los compuestos aromáticos 4-MeDBT, 2 + 3-MeDBT y 1-MeDBT arrojó un patrón de escalera para todos los crudos presentes en el estudio, donde el isómero 4-MeDBT alcanzó valores relativos que van desde 47.0 hasta 58.0 %, destacando como el componente mayoritario (Tabla 1). Por otro lado, la representación de la relación dibenzotiofeno/fenantreno (DBT/Ph) vs pristano/fitano (P/F, Hughes *et al.*, 1995) ubicó a todos los crudos en la zona cuatro (Figura

5A), correspondiente a crudos derivados de rocas madres lutíticas formadas en un ambiente marino o lacustre. Para terminar, varios parámetros de madurez térmica basados en la distribución de marcadores aromáticos han sido determinados (Tabla 1). En la Figura 5B se representó el índice de metilfenantrenos (IMP; Radke y Welte, 1983) en función de la reflectancia de la vitrinita calculada 1 (%Rc₁), obtenida a partir del IMP. Los crudos del yacimiento Agua Fresca presentaron valores del IMP, %Rc₁ y %Rc₂ (reflectancia de la vitrinita calculada 2 obtenida a partir de la relación metil-dibenzotiofeno “MDR”) en torno a 0.85, 0.90 y 1.2. En el caso de las muestras del yacimiento María Inés esos valores fueron superiores en todos los casos (Tabla 1). Para acentuar más aún esas diferencias, en la Figuras 6A y 6C se observó que la pendiente formada en los fragmentogramas para los iones m/z = 170 + 184, entre el 1, 3, 7-TMN y el 1, 2, 5-TMN (Radke *et al.*, 1986) sigue un patrón inverso (TMNs = trimetilnaftalenos, m/z = 170) para cada yacimiento. Sin embargo, en el perfil de los fragmentogramas para los tetrametilnaftalenos (TeMNs, m/z = 184) no se observaron diferencias significativas para la pendiente formada entre el 1, 3, 6, 7-TeMN y el 1, 2, 5, 6-TeMN + 1, 2, 3, 5-TeMN (Figura 6B y 6D, Bastow *et al.*, 1998).

5. Discusión

5.1. TIPO DE MATERIA ORGÁNICA

Las relaciones P/n-C₁₇ y F/n-C₁₈, junto con las distribuciones de n-alcenos en el fragmentograma para el ion m/z = 99 y los bajos valores en la relación n-C₂₉/n-C₁₇ sugieren que la fuente orgánica de todas las muestras es de tipo mixta principalmente marina, con un aporte continental minoritario (Tissot y Welte, 1984). Esto es algo que ya ha sido reportado en la Cuenca Austral, ya que estudios realizados sobre crudos extraídos de la Formación Springhill también manifestaron esa naturaleza del kerógeno (Tomas *et al.*, 2020). Los porcentajes relativos de los esteranos regulares muestran resultados comparables entre sí, aunque es clara una tendencia de S₂₇ > S₂₈ > S₂₉. Esto corresponde a una roca madre depositada en un ambiente marino, aunque crudos generados en plataformas oceánicas correspondientes a un ambiente de prodelta, con participación de materiales orgánicos marinos y continentales, también arrojan este patrón (Peters *et al.*, 2005). Estudios sobre crudos nigerianos llevados a cabo por Faboya *et al.*, (2019), dieron reporte a un origen mixto de los mismos, basado en que las abundancias de los porcentajes relativos S₂₇, S₂₈ y S₂₉ fueron

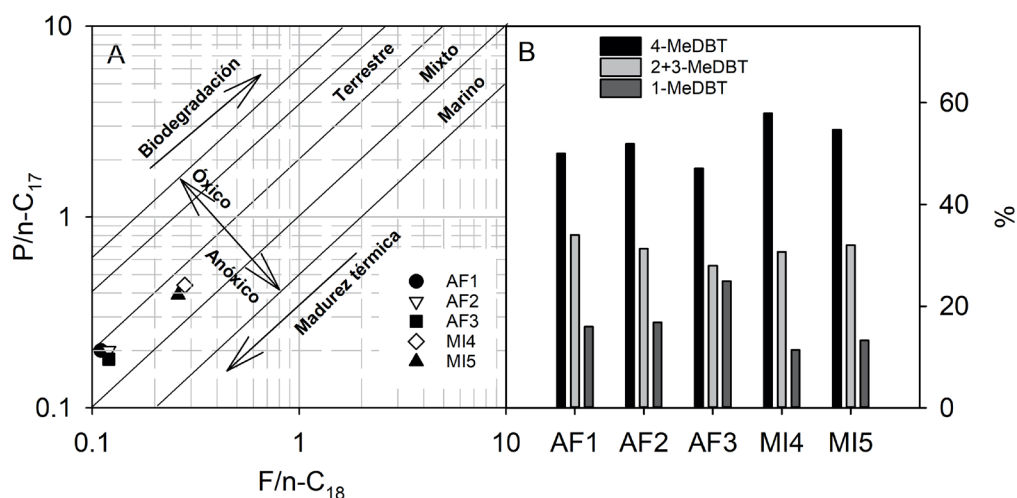


Figura 4 Diagrama P/n-C₁₇ en función de F/n-C₁₈ en escala logarítmica, aplicado a la materia orgánica precursora (A). Porcentajes relativos de 4-MeDBT, 2+3-MeDBT y 1-MeDBT en función de cada muestra (B). Pristano (P), fitano (F), heptadecano (n-C₁₇), octadecano (n-C₁₈). 4-metildibenzotiofeno (4-MeDBT), 2+3-metildibenzotiofeno (2+3-MeDBT), 1-metildibenzotiofeno (1-MeDBT). En la Tabla 1 se desarrollan las ecuaciones matemáticas para el cálculo de las relaciones de diagnóstico presentadas en estas figuras.

similares. Trabajos previos realizados por Villar y Arbe (1993) manifestaron que los crudos extraídos de la Formación Magallanes y los extractos de roca madre de la Formación Margas Verdes, según las observaciones microscópicas y las huellas dactilares de los biomarcadores, se asociaron a un kerógeno tipo II/III (mixto) que contenía material algal-amorfo con una mezcla terrígena menor. Finalmente, mediante un análisis de pirolisis Rock-Eval para las rocas, soportaron su conclusión previa de la presencia de kerógeno tipo II/III maduro y definieron a la Formación Margas Verdes como la roca generadora de los crudos extraídos de la Formación Magallanes. La migración secundaria de estos fluidos comprendió un proceso de migración vertical que implicó distancias cortas. Tradicionalmente se considera que los hidrocarburos acumulados en los depósitos hidrocarbúferos de la Cuenca Austral de Argentina se han originado en rocas del Cretácico temprano (Cagnolatti *et al.*, 1996), específicamente a partir de intervalos de materia orgánica marina principalmente, con aportes secundarios de origen continental, tanto en la Formación Inoceramus Inferior (roca madre principal), como en la Formación Margas Verdes (roca madre secundaria).

5.2. CONDICIONES DE SEDIMENTACIÓN Y LITOLOGÍA DE LA ROCA MADRE

La relación dibenzotiofeno/fenantreno (DBT/Ph) en función de pristano/fitano (P/F), es usada como indicador de ambiente depositacional de rocas sedimentarias (Hughes *et al.*, 1995). Las muestras estudiadas se ubicaron dentro de la zona cuatro en el diagrama de la Figura 5A, sugiriendo que las condiciones de sedimentación se asociaron a un paleoambiente marino, depositadas en condiciones de reducción moderada dado por valores de P/F en torno a 2.0. En un estudio llevado a cabo sobre crudos extraídos del yacimiento Del Mosquito pertenecientes a la Formación Springhill de la Cuenca Austral (Tomas *et al.*, 2020) se obtuvieron resultados semejantes que se asocian a condiciones de depositación marinas y subóxicas. Es probable que los crudos almacenados en las unidades estratigráficas Magallanes y Springhill puedan provenir de unidades generadoras de petróleo con características semejantes. Volviendo al trabajo en discusión, los isómeros 1, 2 + 3 y 4-Metildibenzotiofeno (MeDBT) aportan información sobre la litología de la roca madre (Killops y Killops, 2005). El patrón tipo escalera de los porcentajes relativos de estos isómeros del

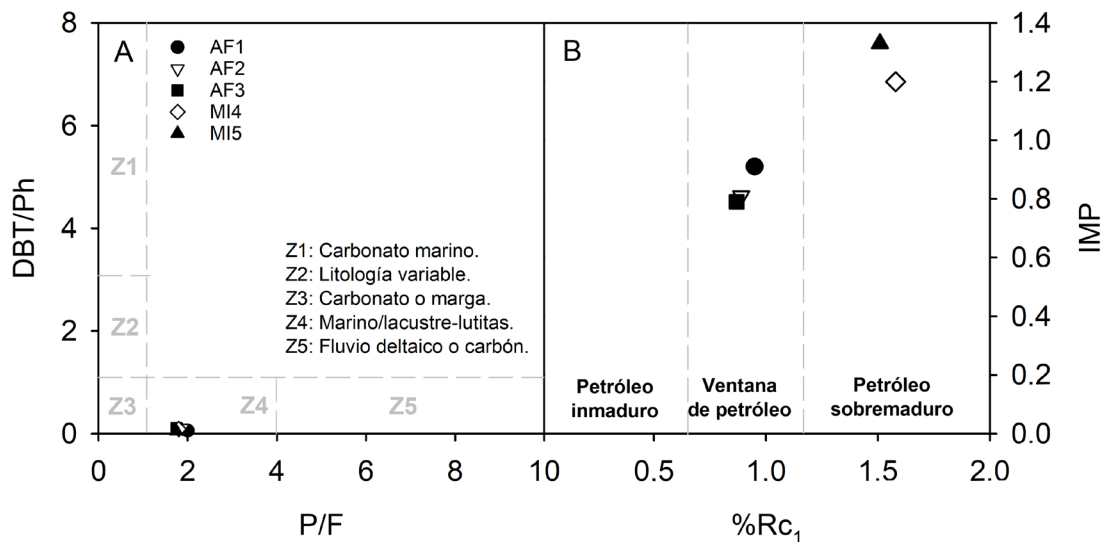


Figura 5 (A): Diagrama DBT/Ph en función de P/F aplicado al ambiente de sedimentación. (B): Representación del índice de metilfenantreno (IMP) en función de la reflectancia de vitrinita calculada 1 (%Rc₁) para determinar la madurez térmica de las muestras. Pristano (P), fitano (F), fenantreno (Ph), dibenzotiofeno (DBT). En la Tabla 1 se desarrollan las ecuaciones matemáticas para el cálculo de las relaciones de diagnóstico presentadas en estas figuras.

MeDBT permitió proponer que la naturaleza de la roca generadora es siliciclástica (Figura 4B). Esto se correlaciona con la bibliografía referida a la Formación Margas Verdes (Mpodozis *et al.*, 2011; Ramos *et al.*, 2019), la cual se describe como una roca fuente constituida por lutitas calcáreas y argilitas marinas.

5.3. MADUREZ TÉRMICA DE LA MATERIA ORGÁNICA

La distribución de los fragmentogramas de los TMNs presentó una relación entre las señales cromatográficas correspondientes al 1, 3, 7-TMN y el 1, 2, 5-TMN que se asoció a materia orgánica

sobremadura (Figura 6A) para las muestras del yacimiento María Inés, donde el isómero 1, 3, 7-TMN fue más abundante que el 1, 2, 5-TMN. Esta tendencia en la pendiente se ha visto en crudos de la Formación Pedregoso de Venezuela (Montero *et al.*, 2007), lo cual brinda soporte a esta conclusión. Para las muestras de Agua Fresca la señal 1, 2, 5-TMN fue el pico predominante, lo que invirtió la pendiente y se asoció a materia orgánica madura (Figura 6C). En el caso de los fragmentogramas para los tetrametilnaftalenos (TeMNs, $m/z = 184$), la pendiente formada entre las señales cromatográficas del 1, 3, 6, 7-TeMN y

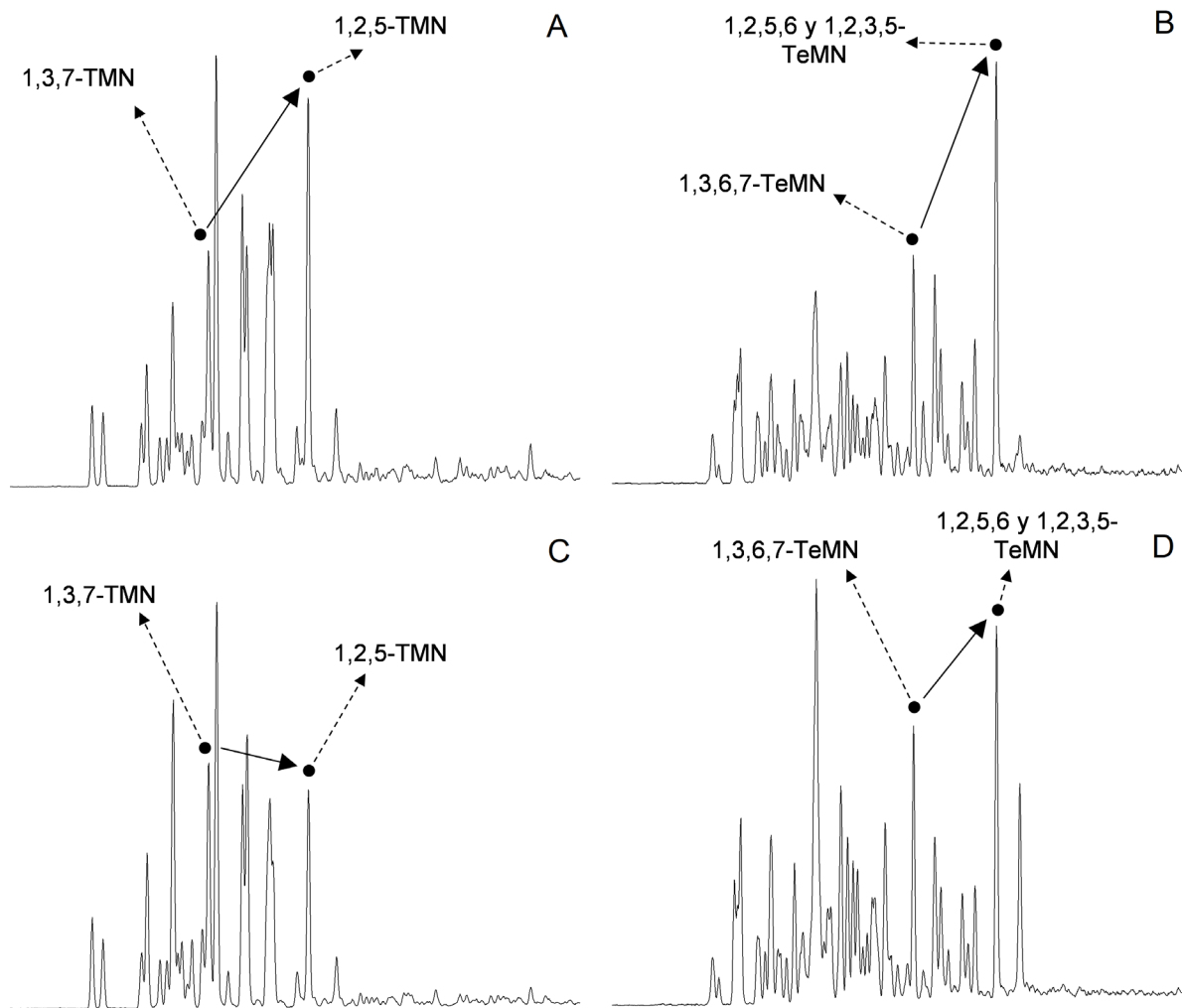


Figura 6 Fragmentogramas representativos de la distribución de trimetilnaftalenos (TMNs, $m/z = 170$), y tetrametilnaftalenos (TeMNs, $m/z = 184$) para uno de los crudos de Agua Fresca (A y B) y de María Inés (C y D). 1, 2, 5-trimetilnaftaleno (1, 2, 5-TMN); 1, 3, 7-trimetilnaftaleno (1, 3, 7-TMN); 1, 2, 5, 6-tetrametilnaftaleno (1, 2, 5, 6-TeMN); 1, 2, 3, 5-tetrametilnaftaleno (1, 2, 3, 5-TeMN); 1, 3, 6, 7-tetrametilnaftaleno (1, 3, 6, 7-TeMN).

el 1, 2, 5, 6-TeMN / 1, 2, 3, 5-TeMN respondió a crudos maduros para todas las muestras bajo estudio (Figura 6B y 6D), ya que el isómero 1, 3, 6, 7-TeMN fue más abundante que el 1, 2, 5, 6 + 1, 2, 3, 5-TeMN (van Aarssen *et al.*, 1999). Estos patrones se correspondieron con los resultados obtenidos para %Rc₁ y %Rc₂ (Tabla 1). Los crudos MI4 y MI5 exhibieron valores de %Rc₁ por encima de 1,3, lo que se asoció a crudos sobremaduros y valores de %Rc₂ en torno a 1,3, límite para definir materia orgánica madura o sobremadura (Radke *et al.*, 1986). A diferencia del yacimiento María Inés, AF1, AF2 y AF3 tuvieron valores de %Rc₁ y %Rc₂ por debajo de 1,3, lo cual llevó a concluir una evolución térmica intermedia a madura (Radke *et al.*, 1986). Estudios del índice de alteración térmica (TAI) sobre la Formación Margas Verdes definieron a esta roca madre como moderadamente madura a madura, con valores de reflectancia de vitrinita (Ro) en el rango de 0.8 y 1.1 %. Este mismo comportamiento se observó para los crudos de Agua Fresca (Villar y Arbe, 1993). Estos resultados permiten sugerir que luego de la expulsión del crudo por parte de la roca madre en algún intervalo de su camino y permanencia en los yacimientos estudiados pudo existir un proceso de alteración reportado en los yacimientos de petróleo, conocido como maduración térmica (Tissot y Welte, 1984). Este evento, el cual propició un incremento de la madurez térmica para el crudo del yacimiento María Inés, se debe a que la Formación Magallanes en esta parte de la cuenca, por razones tectónicas, se soterró hasta alcanzar valores de temperatura superiores a los 120-130°C, sufriendo el crudo acumulado reacciones de craqueo térmico que llevaron su madurez térmica a niveles de sobremadurez (Tissot y Welte, 1984).

6. Conclusiones

Los resultados obtenidos a partir de la caracterización del patrón de biomarcadores y sus relaciones de diagnóstico en las muestras estudiadas permiten sugerir que los crudos extraídos de la Formación

Magallanes se generaron a partir de kerógeno tipo II/III (mixto), con una entrada principal de materia orgánica marina y un aporte secundario de materia orgánica proveniente del continente, depositadas en condiciones de reducción moderada. La reducida variabilidad observada en las distribuciones de biomarcadores permiten proponer que las condiciones, tanto ambientales como de aporte de materia orgánica, se mantuvieron aproximadamente constantes a lo largo del periodo de sedimentación. La Formación Margas Verdes definida como la roca madre generadora del crudo presente en Magallanes se caracterizó por una naturaleza marina siliciclástica. Para terminar, los parámetros de madurez basados en la distribución de marcadores aromáticos ponen de manifiesto diferencias entre los crudos a nivel de yacimientos. La materia orgánica estudiada para Agua Fresca se encuentra madura, y en cambio, para María Inés se ubica en un estadio límite de madurez-sobremadurez térmica. Este resultado es importante en el desarrollo futuro de esta cuenca, ya que se pueden predecir los valores de gravedad API a esperar en el petróleo a producir de nuevos pozos de avanzada, sobre la base de su ubicación estructural, vista en estudios geofísicos respecto a los yacimientos objeto de estudio en esta investigación. Este trabajo aporta información sobre las Formaciones Magallanes y Margas Verdes a partir de yacimientos que no habían sido estudiados hasta la fecha dentro de la Cuenca Austral y cuyos resultados comparten similitudes con las escasas publicaciones presentadas sobre estas formaciones vinculadas a otros depósitos hidrocarburíferos. Los resultados y conclusiones alcanzados en el presente trabajo ponen de manifiesto la importancia de la geoquímica del petróleo como herramienta de prospección de hidrocarburos en conjunción con otras disciplinas como la ingeniería del petróleo, la geología y la geofísica.

Contribuciones de los autores

Conceptualización: A. Acuña y G. Tomas; Análisis o adquisición de datos: G. Tomas y A. Acuña;

Desarrollo metodológico/técnico: A. Acuña y G. Tomas; Redacción del manuscrito original: G. Tomas y A. Acuña; Redacción del manuscrito corregido y editado: A. Acuña y G. Tomas; Diseño gráfico: A. Acuña y G. Tomas; Interpretación: A. Acuña y G. Tomas.

Financiamiento

Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Santa Cruz mediante el proyecto de investigación PI MSUTNSC0007712 y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

Agradecimientos

Los autores agradecen al Ing. Leandro Almonacid por su colaboración en la confección de la cartografía presentada, al Ing. Mariano Bertinat, Secretario de Estado de Ambiente de la Provincia de Santa Cruz, por su colaboración y gestión en la obtención de los permisos de muestreo de los yacimientos estudiados y principalmente al Dr. Marcos E. Escobar Navarro de la Universidad del Zulia, Facultad de Ingeniería, Maracaibo, Venezuela por su asesoramiento en la interpretación de los resultados obtenidos.

Conflictos de interés

Los autores declaran que no existe algún conflicto de interés con otros autores, instituciones u otros terceros sobre el contenido del presente artículo.

Referencias

Aramendia, I., Ramos, M.E., Geuna, S., Cuitino, J.I., Ghiglione, M.C., 2018, A multidisciplinary study of the Lower Cretaceous marine to continental transition in the northern Austral-Magallanes basin and its geodynamic significance: *Journal of South*

- American Earth Sciences*, 86, 54–69. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2018.06.010>
- Barberón, V., Ronda, G., Leal, P.R., Sue, C., Ghiglione, M.C., 2015, Lower Cretaceous provenance in the northern Austral basin of Patagonia from sedimentary petrography: *Journal of South American Earth Sciences*, 64 (2), 498-510. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2015.08.014>
- Bastow, T.P., Alexander, R., Sosrowidjojo, I.B., Kagi, R.I., 1998, Pentamethylnaphthalenes and related compounds in sedimentary organic matter: *Organic Geochemistry*, 28, 585–595. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00018-7](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00018-7)
- Cagnolatti, M.J., Martins, R., Villar, H.J., 1996, La Formación Lemaire como probable generadora de hidrocarburos en el área Angostura, Provincia de Tierra del Fuego, Argentina, en *Décimo Tercer Congreso Geológico Argentino y Tercer Congreso de Exploración de Hidrocarburos: Mar del Plata*, Buenos Aires, Argentina, Instituto Argentino del Petróleo y del Gas, 123-139.
- De La Cruz, C., Marquez, N., Escobar, M., Segovia, S., 1997, An improved chromatographic method for the separation of saturated hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, resins and asphaltenes from heavy crude oils (resumen), en *American Chemical Society National, 213th meeting*, San Francisco, California, EEUU, American Chemical Society National, 416-418.
- Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C., Eglinton G., 1978, Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation: *Nature*, 272, 216–222. <https://doi.org/10.1038/272216a0>
- Dow, W.G., 1977, Kerogen studies and geological interpretations: *Journal of Geochemical Exploration*, 7, 79-99. [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(77\)90078-4](https://doi.org/10.1016/0375-6742(77)90078-4)
- Eglinton, G., Calvin, M., 1967, Chemical fossils: *Scientific American*, 216 (1), 32-43. <https://doi.org/10.1038/scientificamerican0167-32>

- Evans, E.D., Kenny, G.S., Meinschein, G., Bray, E.E., 1957, Distribution of n-paraffins and separation of saturated hydrocarbons from recent marine sediments: *Analytical Chemistry*, 29 (12), 1858 – 1861. <https://doi.org/10.1021/ac60132a005>
- Faboya, O.L., Sonibare, O.O., Liao, Z., 2019, Biomarkers and isotopic characteristics of crude oils from a central Niger delta depobelt field, Nigeria: *Petroleum Science and Technology*, 37 (3), 346-353. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1547753>
- Gaines, S.M., Eglinton, G., Rullkötter, J., 2009, *Echoes of life: what fossil molecules reveal about earth history*: Oxford University Press, 355 p. <https://doi.org/10.1093/oso/9780195176193.001.0001>
- Gallardo, R.E., 2014, Seismic sequence stratigraphy of a foreland unit in the Magallanes- Austral Basin, Dorado Riquelme Block, Chile: implications for deep-marine reservoirs: *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis*, 21 (1), 49–64.
- Hughes, W., Holba, A., Dzou, L., 1995, The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 (17), 3581-3598. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00225-O](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00225-O)
- Killops, S.D., Killops, V.J., 2005, *Introduction to Organic Geochemistry*: Oxford, Blackwell Publishing, 393 p.
- Moldowan, J.M., Seifert, W.K., Gallegos, E.J., 1985, Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks: *AAPG Bulletin*, 69 (8), 1255-1268. <https://doi.org/10.1306/AD462BC8-16F7-11D7-8645000102C1865D>
- Montero, J.C., Martínez, M., Gutiérrez, J.V., Riboulleau, A., Tribouillard, N., 2007, Geoquímica de la Formación Pedregoso (Mioceno Temprano) cuenca de Falcón, Venezuela: condiciones de paleoxygenación, origen y madurez de la materia orgánica (resumen), en *Noveno Congreso Geológico Venezolano: Caracas, Venezuela*, 12 p.
- Mpodozis, C., Mella, P., Padva, D., 2011, Estratigrafía y megasecuencias sedimentarias en la cuenca Austral – Magallanes, Argentina y Chile, en *Séptimo Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos: Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina*, Instituto Argentino del Petróleo y del Gas, 97-137.
- Peters, K., Walters, C., Moldowan, J., 2005, *The Biomarker Guide. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*: Cambridge University Press, 492 p. <https://doi.org/10.1017/s0016756806212056>
- Radke, M., 1988, Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils: *Marine and Petroleum Geology*, 5, 224-236. [https://doi.org/10.1016/0264-8172\(88\)90003-7](https://doi.org/10.1016/0264-8172(88)90003-7)
- Radke, M., Welte, D.H., 1983, The Methylphenanthrene Index (MPI): a maturity parameter based on aromatic hydrocarbons, en BJOROY, M., ALBRECHT, C., CORNFORD, C. (eds), *Advances in Organic Geochemistry 1981*: New York, John Wiley and Sons, 504-512.
- Radke, M., Welte, D., Willsch, H., 1986, Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type: *Organic Geochemistry*, 10 (1-3), 51-63. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(86\)90008-2](https://doi.org/10.1016/0146-6380(86)90008-2)
- Ramos, M.E., Suárez, R., Boixart, G., Ghiglione, M., Ramos, V.A., 2019, The structure of the northern Austral Basin: Tectonic inversion of Mesozoic normal faults: *Journal of South American Earth Sciences*, 94, 102197. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2019.05.013>
- Richardson, J.S., Miller, D.E., 1982, Identification of Dicyclic and Tricyclic Hydrocarbons in the Saturate Fraction of a Crude Oil by Gas Chromatography/Mass: *Analytical Chemistry*, 54, 765 – 768. <https://doi.org/10.1021/ac00241a037>

- Richiano, S., Varela, A.N., Poire, D.G., 2016, Heterogeneous distribution of trace fossils across initial transgressive deposits in rift basins: an example from the Springhill Formation, Argentina: *Lethaia*, 49 (4), 524–539. <https://doi.org/10.1111/let.12163>
- Rullkotter, J., Welte, D.H., 1980, Oil-oil and oil-condensate correlation by low eV GC-MS measurements of aromatic hydrocarbons, en Douglas, A.G., Maxwell, J.R. (eds), *Advances in Organic Geochemistry 1979, Physics and Chemistry of the Earth*, 12, 93-102. [https://doi.org/10.1016/0079-1946\(79\)90091-0](https://doi.org/10.1016/0079-1946(79)90091-0)
- Schiuma, M., Hinterwimmer, G., Vergani, G., 2018, Rocas Reservorio de las Cuencas Productivas de la Argentina: Buenos Aires, Instituto Argentino del Petróleo y del Gas, 1006 p.
- Schwarzkopf, T.H., Leythaeuser, D., 1988, Oil generation and migration in the Gifhorn Trough, NW-Germany: *Organic Geochemistry* 13 (1-3), 245-253. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(88\)90043-5](https://doi.org/10.1016/0146-6380(88)90043-5)
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1978, Application of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils: *Geochimica Cosmochimica Acta*, 42, 77-95. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(78\)90219-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90219-3)
- Stashenko, E., Martínez, J., Robles, M., 2014, Extracción selectiva y detección específica de biomarcadores saturados del petróleo: *Scientia Chromatographica*, 6 (4), 251-268. <http://dx.doi.org/10.4322/sc.2015.010>
- Summons, R., Lincoln, S., 2012, Biomarkers: informative molecules for studies in geobiology, en Knoll, A.H., Canfield, D. E., Konhauser K.O. (eds), *Fundamentals of Geobiology*: Oxford, Wiley-Blackwell, 269-298. <https://doi.org/10.1002/9781118280874.ch15>
- Tissot, B. P., Welte, D. H., 1984, *Petroleum Formation and Occurrence*: Berlin, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo, 699 p.
- Tomas, G.J., Vargas, W., Acuña, A.J., 2020, Evaluación geoquímica por biomarcadores del yacimiento del Mosquito de la Cuenca Austral de la Patagonia Argentina: *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 33 (2), 31-40.
- Van Aarssen, B.G.K., Bastow, T.P., Alexander, R., Kagi, R.I., 1999, Distributions of methylated naphthalenes in crude oils: indicators of maturity, biodegradation and mixing: *Organic Geochemistry*, 30, 1213-1227. [https://doi.org/10.1016/s0146-6380\(99\)00097-2](https://doi.org/10.1016/s0146-6380(99)00097-2)
- Villar, H.J., Arbe, H., 1993, Oil generation in the Esperanza area, Austral Basin, Argentina (resumen), en Mello M.R., Trindade L.A.F (eds), *Third Latin American Congress on Organic Geochemistry*, 1992: Manaus, Brasil, 150-153.
- Zerfass, H., Ramos, V.A., Ghiglione, M.C., Naipauer, M., Belotti, H.J., Carmo, I.O., 2017, Folding, thrusting and development of push-up structures during the Miocene tectonic inversion of the Austral basin, southern patagonian Andes (50° S): *Tectonophysics*, 699, 102–120. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2017.01.010>