



EVALUACIÓN GEOQUÍMICA POR BIOMARCADORES DEL YACIMIENTO DEL MOSQUITO DE LA CUENCA AUSTRAL DE LA PATAGONIA ARGENTINA

Geochemical evaluation by biomarkers of Del Mosquito reservoir in the Austral Basin of Argentine Patagonia

Germán J. Tomas^{1,2*}, Walter Vargas³ y Adrián J. Acuña²

¹ Centro de Investigación y Transferencia de la Provincia de Santa Cruz - CONICET, Av. Lisandro de la Torre 860, Río Gallegos (9400) Santa Cruz, Argentina. gquimico90g@hotmail.com

² Grupo de Estudios Ambientales (GEA) Universidad Tecnológica Nacional -Facultad Regional Santa Cruz, Av. de los Inmigrantes 555, Río Gallegos (9400) Santa Cruz, Argentina. adrianjacuna@yahoo.com.ar

³ YPF - Tecnología (Y-TEC) - CONICET, Av. Del Petróleo s/n, Berisso (1923) Buenos Aires, Argentina. walter.a.vargas@ypftecnologia.com

Abstract: Most hydrocarbons have a group of molecules known as biomarkers capable of remaining stable during the aggressive conditions under which they formed. The objective of this paper is analyze key biomarkers of the four samples of crude oil extracted from the Del Mosquito reservoir in the Austral Basin in Southern Argentina, which allows the characterization of their precursor organic matter, the lithology and depositional environment of source rock and the thermal evolution. Biomarker profiles were analyzed by GC / MS from aliphatic and aromatic fractions after separation by column chromatography. Specific parameters such as Pr/Ph, Pr/n-C₁₇, Fi/n-C₁₈, T₂₄/T₂₃, T₂₆/T₂₅ and H₂₉/H₃₀ indicate that the crude oil from the Del Mosquito seems to have been generated from type II-III organic matter (mixed), associated with a siliclastic source rock in marine sedimentation environment with moderate oxygen concentration, and in the oil generation window. The results show correlation with the Springhill geological formation, defined for the Austral Basin.

Keywords: hopanes, steranes, Springhill formation, Tobífera formation, Austral Basin.

Resumen: En el petróleo existe un grupo de moléculas conocidas como biomarcadores capaces de permanecer estables durante las agresivas condiciones en las que aquel se forma. El objetivo de este trabajo fue analizar los biomarcadores de cuatro muestras de crudo extraídas del yacimiento Del Mosquito, que permite una caracterización profunda de los mismos respecto a la materia orgánica que los formó, la litología y ambiente de sedimentación de la roca generadora, y la evolución térmica. Para tal fin, se analizaron los perfiles de biomarcadores por GC/MS a partir de sus fracciones alifáticas y aromáticas previa separación por cromatografía en columna. Parámetros específicos tales como P/F, Pr/n-C₁₇, F/n-C₁₈, T₂₄/T₂₃, T₂₆/T₂₅ y H₂₉/H₃₀ indican que el crudo del yacimiento Del Mosquito parece haberse generado de materia orgánica tipo II-III (mixta), asociada a una roca madre siliclastica en ambientes de sedimentación marinos con moderada concentración de oxígeno, y en la ventana de generación del crudo. Estos resultados obtenidos se corresponden con la composición particular de la Formación Springhill de la Cuenca Austral de la cual provienen los crudos.

Palabras clave: hopanos, esteranos, Formación Springhill, Formación Tobífera, Cuenca Austral.



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.

Introducción

Los biomarcadores han sido utilizados por los geoquímicos del petróleo desde 1970 para obtener información de los yacimientos petrolíferos, caracterizar químicamente a los crudos que provienen de cada uno de ellos y contrastar dos o más muestras para determinar el grado de similitud (Zhang *et al.*, 2015). Estas moléculas permiten establecer la correlación entre el crudo y la roca madre que lo generó brindando información sobre su origen, determinar la madurez térmica y evaluar la migración y el grado de biodegradación basado en la pérdida de alcanos, isoprenoides, compuestos aromáticos, terpanos y esteranos (Peters *et al.*, 1993). Los biomarcadores también son de utilidad para determinar si las condiciones ambientales de sedimentación de la materia orgánica fueron óxicas o anóxicas, marinas o terrestres, como también para conocer en términos geológicos (eones) la edad de la roca madre (Rangel *et al.*, 2017).

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, catagénesis y metagénesis). Esa propiedad es inherente a la estructura

química característica de cada uno de los biomarcadores, de manera que no sufren grandes modificaciones, lo que permite correlacionarlos con sus precursores biogénicos. Los biomarcadores más estudiados debido a la facilidad con la que se determinan por las técnicas analíticas son el pristano (P = 2,6,10,14-tetrametilpentadecano) y el fitano (F = 2,6,10,14-tetrametilhexadecano); estos derivan de la molécula de fitol asociada a la estructura de la clorofila (Killops y Killops, 2005). Otros grupos importantes son los esteranos y los hopanos, isoprenoides cíclicos con anillos tetracíclicos y pentacíclicos condensados, respectivamente. Hay que destacar que los hopanos y esteranos pueden presentar actividad óptica, lo que sirve para realizar interpretaciones de madurez térmica (Philp y Oung, 1988). En los estudios geoquímicos también se analizan moléculas con un origen inespecífico conocidas como marcadores aromáticos que complementan la información suministrada por los biomarcadores (Silvan *et al.*, 2008). En este grupo los metilfenantrenos han sido utilizados en parámetros de madurez y experimentalmente se correlacionan con la reflectancia de vitrinita calculada (Rc) (Silvan *et al.*, 2008).

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 estructu-

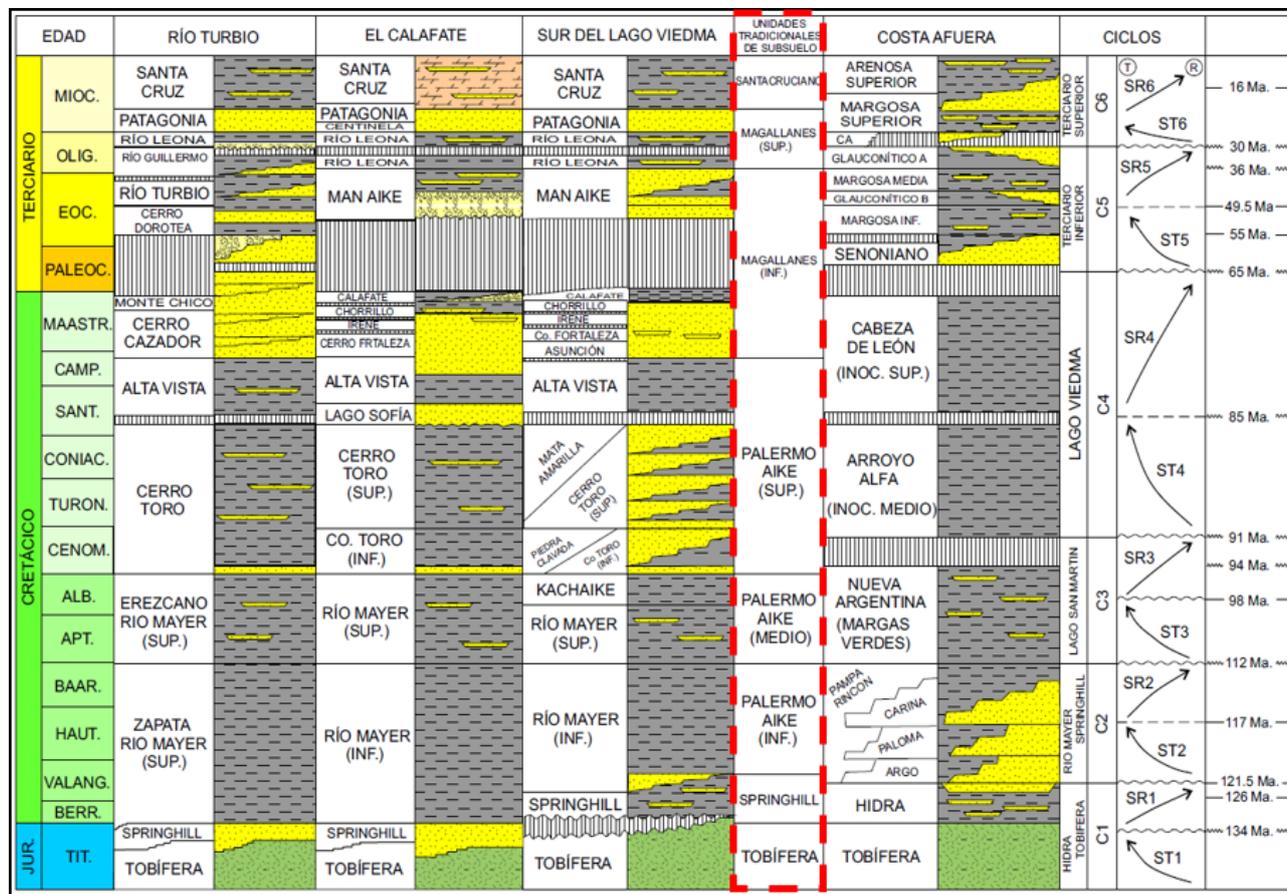


Fig. 1.- Diagrama cronoestratigráfico con comparación de las diferentes localidades de la Cuenca Austral. La línea punteada roja indica las unidades geológicas de subsuelo del área Del Mosquito. Tomado de Schiuma *et al.* (2018).

ral 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 162.000 km². Esta 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 Santa Cruz y Tierra del Fuego. Le sigue la Plataforma estable (*off-shore*) que comprende 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 ubicado ya en el centro oeste de la provincia, documentando el sector más profundo de la cuenca abundantes manifestaciones de hidrocarburos principalmente. Las zonas profundas de la cuenca

se ubican hacia el suroeste de Santa Cruz y se desarrolla una zona de plataforma sobre el borde nororiental paralela al arco de Río Chico-Dungeness. Son estas áreas positivas las que proveyeron los sedimentos para el desarrollo de las secuencias regresivas en especial el área al noroeste, determinando un relleno progresivo de norte a sur. En las últimas etapas, la orogenia andina habilita zonas de aportes desde el oeste (Cagnolatti *et al.*, 1995). Hasta el presente se ha reconocido un conjunto de ciclos de sedimentación con sus respectivos ciclos transgresivo y regresivo (Fig. 1).

El basamento de la cuenca conocido como Formación Tobífera está formado por espesas secuencias volcánicas ácidas (riolitas e ignimbritas) y depósitos lacustres. A partir de ese momento el relleno de la cuenca es principalmente pelítico con predominancia de depósitos de plataforma externa, talud y cuenca, con importantes eventos turbidíticos. En las zonas costeras se desarrollan facies clásticas marino-marginales con depósitos estuáricos mareales a litorales y fluviales, conformando los registros transgresivos. La Formación Springhill suprayace a la Formación Tobífera y es el principal reservorio de la cuenca, con petróleo derivado de un kerógeno tipo II-III (Lagarreta y Villar, 2011). Esta formación se corresponde a areniscas transgresivas que paulatinamente se cubrieron a medida que la trasgresión se desplazaba hacia el borde de la cuenca, por las pelitas marinas consideradas la principal roca madre de los hidrocarburos como lo atestiguan los es-

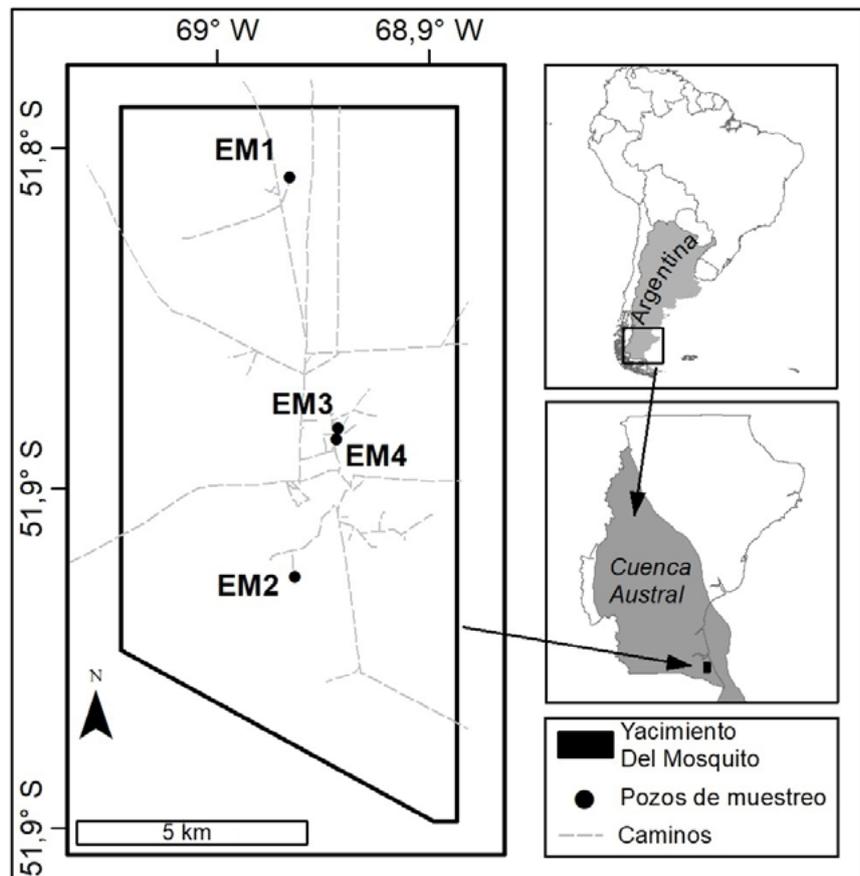


Fig. 2.- Mapa que ubica los pozos donde se han tomado las muestras de petróleo bajo estudio (EM1, EM2, EM3 y EM4) en el yacimiento Del Mosquito al sureste de la Cuenca Austral, en el sur de la Patagonia, Argentina.

tudios geoquímicos realizados (Barredo y Stinco, 2013).

El yacimiento Del Mosquito se encuentra hacia el sureste de la cuenca (51°51'51"S, 68°57'7"W), ubicado en la Estancia Punta Loyola, departamento Güer Aike de la Provincia de Santa Cruz, próximo a la costa del Mar Argentino (Fig. 2). La localidad más cercana corresponde a la ciudad de Río Gallegos, capital de la provincia, distante a aproximadamente 60 km al norte del mencionado yacimiento. Su unidad productiva está constituida por tobas alteradas y fracturas de la Formación Tobífera, y en concreto el nivel estratigráfico Del Mosquito se posiciona en la Formación Tobífera Superior la cual ha sido abastecida de hidrocarburos por la Formación Springhill Continental a través de una migración lateral oeste – este (Cagnolatti *et al.*, 1995). Como yacimiento posee una componente estructural que está dada por un anticlinal profusamente fallado, responsable de una configuración en bloques, uno de los cuales es el productivo. Este paleoalto, en el que las rocas volcánicas han adquirido propiedad de reservorio por intemperismo y fracturación, son responsables de la capacidad de acumulación. Se descarta que la matriz tenga un aporte significativo y la pequeña producción acumulada, parece confirmar esta hipótesis (Cagnolatti y Curia, 1990). La columna estratigráfica es la típica del área de plataforma, en donde existen amplias áreas carentes de depósitos de los términos arenosos de la Formación Springhill (Altos

Pelados). Desde el punto de vista paleogeográfico, parte de la zona de Punta Loyola, área donde se encuentra el yacimiento Del Mosquito, constituye uno de estos altos sin sedimentación de la Formación Springhill. Esta formación aparece en los flancos y está compuesta por dos miembros, uno Continental y otro Marino (Cagnolatti y Curia, 1990).

El yacimiento, descubierto en 1971, está formado por 23 pozos distribuidos a lo largo de una superficie de 101,3 km², de los cuales 4 están activos. Los crudos de este yacimiento se caracterizan en promedio por una gravedad API (seco) en torno a 25 °API (15 °C), una salinidad de 60 g/cm³ y una concentración de mercurio de 30 ppb medidas en el mismo (Barredo *et al.*, 2004). En la actualidad no existen reportes respecto al perfil de biomarcadores que forman parte del crudo producido en este yacimiento, entendiendo que su estudio podría aportar un conocimiento más integral de la materia prima producida al tener la posibilidad de caracterizar al yacimiento Del Mosquito desde un nuevo aspecto, sirviendo en algún punto a desarrollar mejores estrategias de producción.

El objetivo de este trabajo fue generar un perfil de biomarcadores de los crudos extraídos del yacimiento Del Mosquito, que permita una caracterización profunda de los mismos respecto a la materia orgánica que lo formó, el ambiente en el que se depositó esa materia orgánica, la litología asociada a la roca generadora y su evolución térmica.

Materiales y métodos

Muestras

Se obtuvieron 4 muestras de crudo (EM1, EM2, EM3 y EM4) del yacimiento Del Mosquito (Fig. 2). Se extrajeron de la Formación Tobífera Superior a 1300 m de profundidad promedio. Las mismas fueron recolectadas directamente de los pozos productores y transportados al laboratorio en botellas limpias de vidrio de un litro de capacidad y de 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 cuales fueron almacenadas en lugares oscuros y secos a temperatura ambiente hasta la realización de los análisis.

Acondicionamiento de 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 cromatográfico

Se inyectó 1 µL 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 (Fig. 3) para el extracto de la fracción alifática (Stashenko y Robles, 2014).

Resultados y discusión

Materia orgánica precursora

Los resultados del análisis cromatográfico de las muestras EM1 a EM4 analizadas se muestran en la Figura 3 y se resumen en la Tabla 1.

Pristano y fitano. El pristano (P) y el fitano (F) son los isoprenoides más importantes debido a la concentración en la que se encuentran en las muestras de crudo. La relación entre estos (P/F) se asocia al ambiente en el que se depositó la materia orgánica (Lo Mónaco *et al.*, 1999). La relación P/F para la muestra EM1 fue ligeramente superior a 1 y en torno a 2 para EM2, EM3 y EM4 (Tabla 1). Estos valores se asocian a la relación P/n-C₁₇ en función de F/n-C₁₈ (Hunt, 1996), que para las muestra analizadas se indican en la Figura 4. EM1 se sitúa en el límite entre kerógeno Tipo II (marino) y Tipo II-III (mixto), en una zona asociada a elevados valores de P/n-C₁₇ y F/n-C₁₈ lo que sugiere indicios de biodegradación, y el resto de las muestras se ubican en la zona Tipo II-III (mixta) (Lo Mónaco *et al.*, 1999). Sin embargo estos resultados por sí solos no pueden ser utilizados para inferir el origen de la materia orgánica ya que las relaciones basadas en estos isoprenoides y sus alcanos correspondientes pueden verse afectados por el nivel de madurez térmica del kerógeno, diferentes fuentes de materia orgánica (Tissot y Welte, 1984), coelución de otros isoprenoides con el mismo tiempo de retención o a efectos de migración primaria durante la expulsión preferencial de los n-alcanos frente a los isoprenoides (Leythaeuser y Schwarzkopf, 1986).

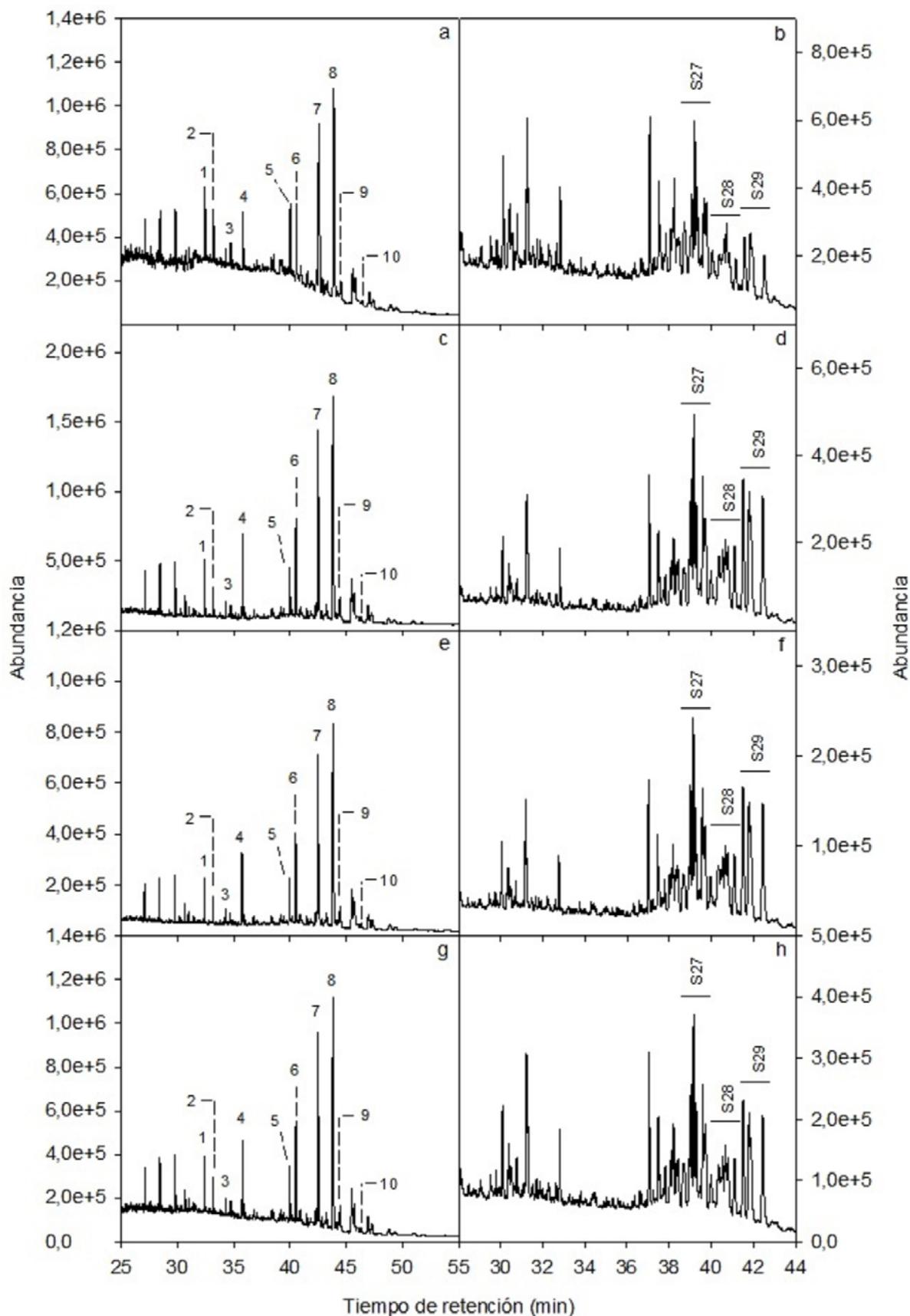


Fig. 3.- Fragmentogramas para los iones $m/z = 191$ y $m/z = 217$ de las muestras EM1 (a y b), EM2 (c y d), EM3 (e y f) y EM4 (g y h). Se observa en el eje de las ordenadas la abundancia relativa y en el eje de las abscisas el tiempo de retención en min. Los compuestos enumerados son los siguientes: 1- terpano tricíclico C_{23} (TT_{23}), 2- terpano tricíclico C_{24} (TT_{24}), 3- terpano tricíclico C_{25} (TT_{25}), 4- terpano tricíclico C_{26} (TT_{26}), 5- trisnorhopano C_{28} (Ts), 6- trisnorhopano C_{27} (Tm), 7- norhopano C_{29} (H_{29}), 8- hopano C_{30} (H_{30}), 9- moretano C_{30} (M_{30}), 10- gamacerano C_{30} (G_{30}), S_{27} -colestanos C_{27} , S_{28} -ergostanos C_{28} y S_{29} -stigmastanos C_{29} .

Relación de diagnóstico	EM1	EM2	EM3	EM4
P/F	1,39	2,20	1,74	2,13
P/n-C ₁₇	3,46	0,42	0,42	0,37
F/n-C ₁₈	3,50	0,22	0,26	0,19
% 4-MeDBT	67,00	62,00	57,00	58,00
% 2+3-MeDBT	24,00	28,00	30,00	29,00
% 1-MeDBT	9,00	10,00	13,00	13,00
% TT ₂₃	11,00	7,00	5,00	8,00
% TT ₂₄	8,00	5,00	3,00	5,00
% H ₃₀	81,00	88,00	92,00	87,00
T _{S28} /(T _{S28} + T _{M27})	0,46	0,34	0,30	0,32
H ₂₉ / H ₃₀	0,74	0,79	0,75	0,78
(10 x G ₃₀)/(G ₃₀ + H ₃₀)	2,85	2,40	2,23	2,29
M ₃₀ / H ₃₀	0,06	0,08	0,08	0,07
% S ₂₇	44,00	36,00	33,00	35,00
% S ₂₈	21,00	19,00	18,00	18,00
% S ₂₉	35,00	45,00	49,00	47,00

Fórmulas	Referencia
P/F = pristano/fitano	Moldowan <i>et al.</i> (1994)
P/n-C ₁₇ : pristano/heptadecano	Moldowan <i>et al.</i> (1994)
F/n-C ₁₈ : fitano/octadecano	Moldowan <i>et al.</i> (1994)
% 4-MeDBT: (4-MeDBT/4-MeDBT + (2+3)-MeDBT + 1-MeDBT).100	Radke (1988)
% (2+3)-MeDBT: ((2+3)-MeDBT/4-MeDBT + (2+3)-MeDBT + 1-MeDBT).100	Radke (1988)
% 1-MeDBT: (1-MeDBT/4-MeDBT + (2+3)-MeDBT + 1-MeDBT).100	Radke (1988)
% TT ₂₃ : (TT ₂₃ / TT ₂₃ + TT ₂₄ + H ₃₀).100	Peters y Moldowan (1993)
% TT ₂₄ : (TT ₂₄ / TT ₂₃ + TT ₂₄ + H ₃₀).100	Peters y Moldowan (1993)
% H ₃₀ : (H ₃₀ / TT ₂₃ + TT ₂₄ + H ₃₀).100	Peters y Moldowan (1993)
T _{S28} /T _{S28} + T _{M27} : trisnorhopano/trisnorhopano + trisnorhopano	McKirdy <i>et al.</i> (1983)
H ₂₉ /H ₃₀ : norhopano C ₂₉ /hopano C ₃₀	Peters y Moldowan (1993)
(10 x G ₃₀)/(G ₃₀ + H ₃₀): (10 x gamacerano)/(gamacerano + hopano C ₃₀)	Sinnighe-Damsté <i>et al.</i> (1995)
M ₃₀ /H ₃₀ : moretano/hopano C ₃₀	Seifert y Moldowan (1980)
% S ₂₇ : (S ₂₇ (αS + αR + βS + βR)/S ₂₇ (αS + αR + βS + βR) + S ₂₈ (αS + αR + βS + βR) + S ₂₉ (αS + αR + βS + βR)).100	Huang y Meinschein (1976)
% S ₂₈ : (S ₂₈ (αS + αR + βS + βR)/S ₂₇ (αS + αR + βS + βR) + S ₂₈ (αS + αR + βS + βR) + S ₂₉ (αS + αR + βS + βR)).100	Huang y Meinschein (1976)
% S ₂₉ : (S ₂₉ (αS + αR + βS + βR)/S ₂₇ (αS + αR + βS + βR) + S ₂₈ (αS + αR + βS + βR) + S ₂₉ (αS + αR + βS + βR)).100	Huang y Meinschein (1976)

Tabla 1.- Información geoquímica de las muestras de petróleo crudo estudiadas EM1 a EM4. MeDBT: metildibenzotiofeno, TT₂₃: terpano tricíclico C₂₃, TT₂₄: terpano tricíclico C₂₄, S₂₇: colestano, S₂₈: ergostano, S₂₉: estigmastano.

Hopanos y terpanos tricíclicos. Los componentes más importantes del petróleo para determinar el tipo de materia orgánica que le dio origen, ya que conservan mejor la estructura de los componentes biológicos (precursores), son los terpanos tricíclicos y los hopanos (Hunt, 1996). Los hopanoides y terpenoides se encuentran en la membrana celular de las células procariontas y de las algas, respectivamente (Philp, 1985). La distribución del hopano H₃₀ y de los terpanos tricíclicos TT₂₃ y TT₂₄ muestra similitud para todas las muestras (Tabla 1), observándose que el hopano H₃₀ es el componente predominante. Esto se asocia a materia orgánica de tipo terrestre, teniendo en cuenta que en las pizarras de la Formación Springhill Continental se registra dicho tipo de materia orgánica, compuesta principalmente de grandes tejidos vegetales y restos de carbón (Lagarreta y Villar, 2011). Cagnollatti y Curia (1990) determinaron que la cantidad de exinita y de *Botryococcus* representan menos del 20 y 10 % respectivamente de los kerógenos. En conclusión, la materia orgánica en las lutitas de la Formación Springhill Continental se deriva principalmente de un material vegetal terrestre con una contribución marginal lacustre (Pittion y Gouadain, 1992).

Esteranos. Finalmente, los esteranos al igual que los

terpanos, no existen como tales en los organismos vivos. Estos tienen como principales precursores a los esteroides presentes en algas, animales y plantas superiores por lo que también proporcionan información sobre la materia orgánica precursora (Mackenzie *et al.*, 1982). Las proporciones relativas entre los esteranos S₂₇, S₂₈ y S₂₉ en las muestras analizadas (Tabla 1) pueden sugerir la presencia de algas o materia orgánica de tipo terrestre (Moldowan *et al.*, 1985). EM1 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 zooplankton, algas rojas y verdes (Moldowan *et al.*, 1985). En las muestras EM2, EM3 y EM4 destaca el esterano S₂₉ que se encuentra principalmente en organismos terrestres, pero excepcionalmente también está presente en ciertas algas marinas (Cortes *et al.*, 2010). La influencia marina de la muestra EM1 está asociada a un 44 % de S₂₇, ya que zoo- y fitoplancton aportan este biomarcador (Mackenzie *et al.*, 1982).

Ambiente de sedimentación y litología de la roca generadora

La relación P/F es un parámetro importante debido a que permite establecer el ambiente de sedimentación de la materia orgánica (Peters *et al.*, 1999). Para la muestra EM1 se observa un valor de P/F mayor y cercano a 1 (Tabla 1), lo que sugiere que las condiciones en las que se depositó la materia orgánica fueron subóxicas con una concentración de oxígeno menor al resto de las muestras, lo que favorece así la formación de F por sobre P (Peters *et al.*, 1999). Para las muestras EM2, EM3 y EM4 los valores de P/F en torno a 2 ponen de manifiesto una mayor presencia de oxígeno. La descripción dada por esta relación se refleja también en la Figura 4, ya que EM1 se encuentra en el límite entre la zona fuerte y moderadamente reductora. Esto resalta que, a diferencia del resto de muestras, EM1 se formó en un ambiente con menor presencia de oxígeno.

La relación de terpanos tricíclicos TT₂₆/TT₂₅ en función de TT₂₄/TT₂₃ permite visibilizar si el ambiente de sedimentación fue predominantemente marino o lacustre y la influencia carbonática o silicilástica del mismo (Peters *et al.*, 2005). Los resultados obtenidos con estas relaciones de diagnóstico para las muestras estudiadas se observan en la Figura 5A. Las muestras de crudo EM2, EM3 y EM4 se caracterizaron por un ambiente lacustre más marcado respecto a EM1. Puesto que la Formación Springhill se caracteriza por una sedimentación transgresiva marino-litoral donde

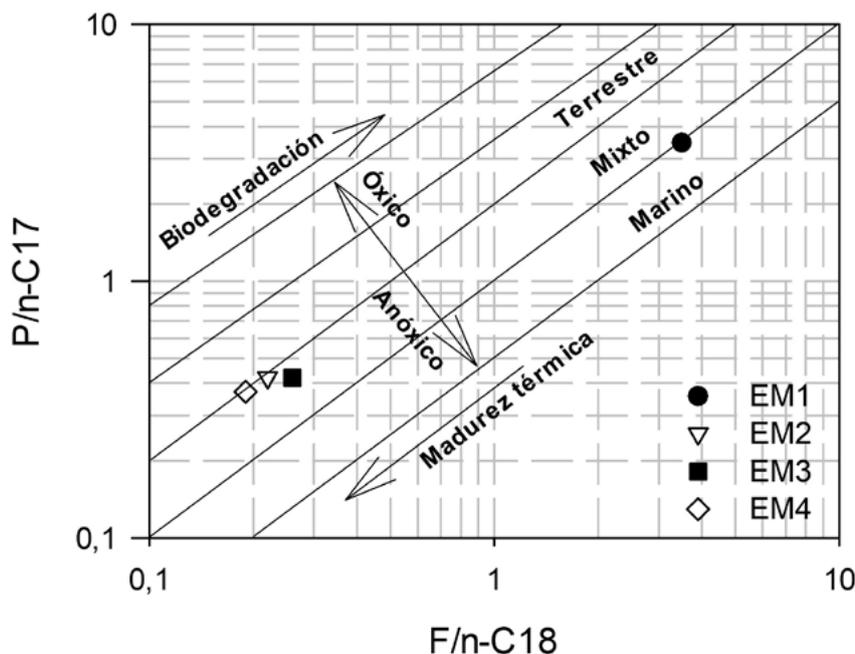


Fig. 4.- Relación de P/n-C₁₇ en función de la relación F/n-C₁₈ (diagrama de Shanmugan, 1985) para los crudos estudiados. P/n-C₁₇: pristano/heptadecano, F/n-C₁₈: fitano/octadecano.

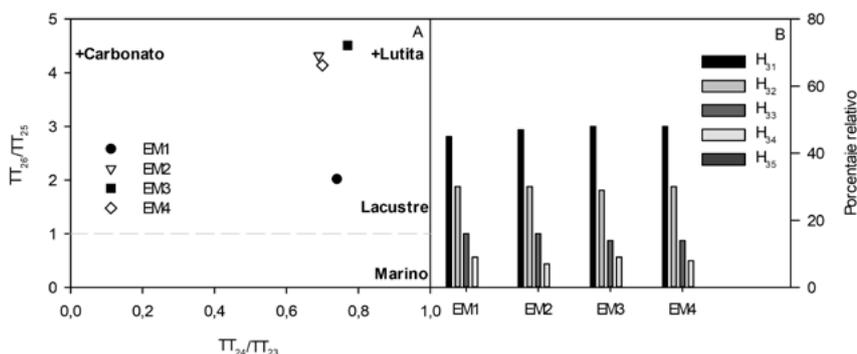


Fig. 5.- Relación entre los terpanos tricíclicos (TT) (A) y porcentaje relativo de los homohopanos (H₃₁-H₃₅) en función de cada muestra (B) para determinar la litología de la roca generadora. TT₂₃/TT₂₄: terpano tricíclico C₂₅/terpano tricíclico C₂₄, TT₂₆/TT₂₅: terpano tricíclico C₂₆/terpano tricíclico C₂₅, % H₃₁: (H₃₁/H₃₁ + H₃₂ + H₃₃ + H₃₄ + H₃₅).100³, % H₃₂: (H₃₂/H₃₁ + H₃₂ + H₃₃ + H₃₄ + H₃₅).100⁴, % H₃₃: (H₃₃/H₃₁ + H₃₂ + H₃₃ + H₃₄ + H₃₅).100⁵, % H₃₄: (H₃₄/H₃₁ + H₃₂ + H₃₃ + H₃₄ + H₃₅).100⁶, % H₃₅: (H₃₅/H₃₁ + H₃₂ + H₃₃ + H₃₄ + H₃₅).100⁷. H₃₁: hopano C₃₁, H₃₂: hopano C₃₂, H₃₃: hopano C₃₃, H₃₄: hopano C₃₄, H₃₅: hopano C₃₅.^{1,2} Moldowan *et al.* (1983);^{3,4,5,6,7} Larcher *et al.* (1987).

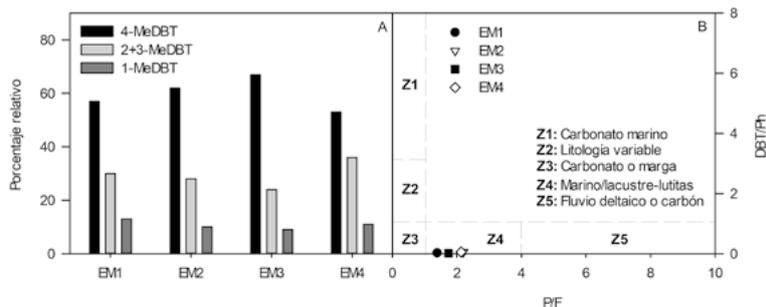


Fig. 6.- Porcentajes relativos de 4-MeDBT, 2+3-MeDBT y 1-MeDBT en función de cada muestra (A) y Diagrama “DBT/P” de Hughes *et al.* (1995) en función de P/F (B) para determinar la litología de la roca generadora. DBT/Ph: dibenzotiofeno/fenantreno. Ver Tabla 1 para las fórmulas de % 4-MeDBT, % (2+3)-MeDBT y % 1-MeDBT.

se intercalan areniscas y arcillas (Lagarreta y Villar, 2011), las cuatro muestras analizadas encajarían con una litología siliciclástica de la roca generadora, siendo la muestra EM1 indicativa de sedimentación más próxima a condiciones marinas y en un ambiente anóxico.

Los isómeros 1, 2, 3 y 4-Metil-dibenzotiofeno (MeDBT) aportan información sobre la litología de la roca madre (López y Lo Mónaco, 2010). De acuerdo con los resultados obtenidos donde estos isómeros alcanzan valores de 4-MeDBT de 67 a 57 % (Tabla 1), todas las muestras estudiadas se ubicaron en un ambiente de sedimentación marino-lacustre y una litología siliciclástica. Esto se ve reflejado en el patrón tipo escalera de los porcentajes relativos de estos isómeros del MeDBT (Fig. 6A), y en la relación de diagnóstico del dibenzotiofeno (DBT) con el fenantreno (Ph) representada en función de P/F (Fig. 6B) (López y Lo Mónaco, 2010). En concreto, las cuatro muestras presentaron valores similares para el tipo de roca generadora que marca una mayor influencia de las lutitas.

Por otro lado, a la hora de determinar el ambiente de sedimentación, los hopanos H₂₉ y H₃₀ deben tenerse en cuenta ya que son los hopanos dominantes (García *et al.*, 1999). La relación suele ser aproximadamente 0,5. La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos para H₂₉/H₃₀, observándose para estas muestras una litología siliciclástica (H₂₉/H₃₀ < 1). Otro indicador para tener en cuenta es el que resulta de la relación entre el gamacerano (G₃₀) y el hopano H₃₀ (Tabla 1). El gamacerano se encuentra en concentraciones muy bajas en crudos y su presencia se relaciona a la elevada productividad bacteriana dentro de una columna de agua estratificada por salinidad o temperatura (Sinninghe-Damsté *et al.*, 1995). Se observó que el índice de gamacerano refleja valores en torno al 2% (Tabla 1) para todas las muestras colectadas. La anoxia que permitió la conservación de la materia orgánica y su posterior transformación probablemente se deba a una capa mínima de O₂ creada por la

estratificación de las aguas debido a la alta afluencia de agua dulce en el contexto de un clima húmedo (Pittion y Gouadain, 1992). Por último, la distribución de los hopanos extendidos (homohopanos) H_{31} a H_{35} se utiliza con frecuencia para determinar las condiciones de depositación de la materia orgánica (Peters *et al.*, 2005). Si la distribución de H_{31} a H_{35} es en forma de escalera en los fragmentogramas $m/z = 191$, refleja un potencial redox subóxico que puede relacionarse con ambientes siliciclásticos. Las muestras estudiadas en el yacimiento Del Mosquito cumplen con esa situación (Fig. 5B) (Peters *et al.*, 2005). El petróleo de este yacimiento se generó en la Formación Springhill y por migración horizontal llegó a la Formación Tobífera. Cagnolatti *et al.* (1995) concluye que el petróleo recuperado de la Formación Springhill proviene de una roca siliciclástica conteniendo materia orgánica bacterial/algual y una significativa contribución de material terrestre.

Madurez térmica

Uno de los parámetros utilizados para determinar el nivel de madurez térmica de un crudo es el índice de metilfenantreno (Fig. 7) que se basa en la distribución de metilfenantreno (MP) y sus homólogos metilados (Radke *et al.*, 1986). Estos pueden derivar de esteroides y triterpenoides del material biológico de partida, o bien pueden originarse a partir de reacciones de metilación del fenantreno (Killops y Killops, 1993). 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 Vitrinta Calculada (Rc) constituye la variable más importante al momento de determinar la evolución térmica de un crudo (Escobar *et al.*, 2007). Al realizar un gráfico del índice de metilfenantrenos (IMP) en función de Rc se establecen una serie de puntos sobre una recta que determinan cuanto ha avanzado la transformación del petróleo influenciado por la temperatura del sistema (Radke *et al.*, 1986). En la Figura 7 se observa que las cuatro muestras estudiadas se encuentran en la ventana de generación de crudo ya que se distribuyen entre valores de 0,6 y 1,3 para Rc, siendo esto concordante con lo encontrado por Barredo *et al.*, (2004) para la presente zona de estudio.

Para los hopanos, pueden utilizarse algunas relaciones de diagnóstico que proporcionan una visión más global de la incidencia de este proceso en los crudos. La relación entre el moretano (M) y el hopano de 30 átomos de carbono (M_{30}/H_{30}) es un parámetro importante ya que decrece al aumentar la madurez. Todas las muestras tienen valores comprendidos entre 0,05 y 0,15 (Tabla 1) lo que las ubica dentro de la ven-

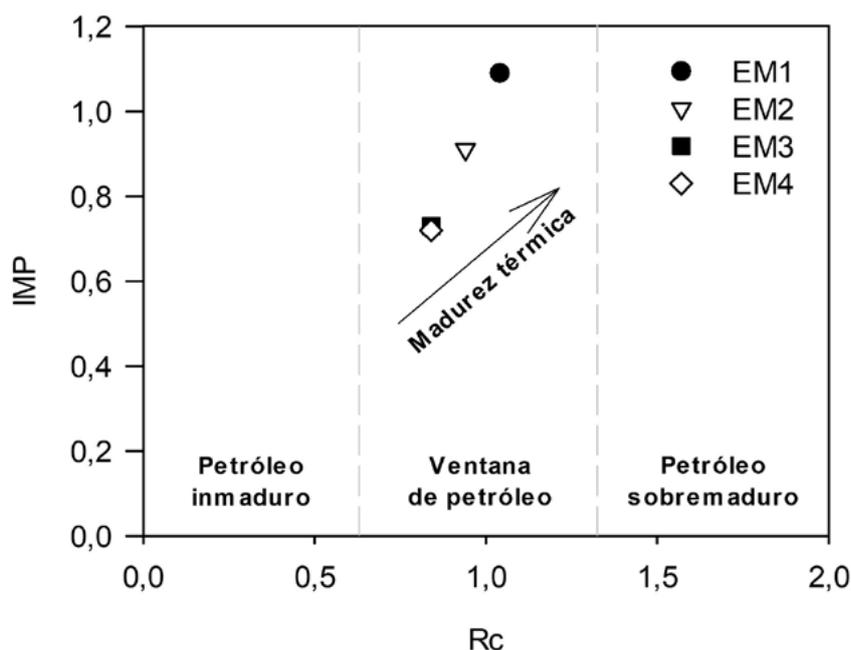


Fig. 7.- Índice de metilfenantreno (IMP) en función de la reflectancia de vitrinta calculada (Rc) para determinar la madurez de las muestras. IMP: $((3\text{-MP} + 2\text{-MP}) \cdot 1,5 / \text{Ph} + 9\text{-MP} + 1\text{-MP})^1$, Rc: $0,55 \cdot \text{IMP} + 0,44^2$. Ph: fenantreno, 1-MP: 1-metilfenantreno, 2-MP: 2-metilfenantreno, 3-MP: 3-metilfenantreno, 9-MP: 9-metilfenantreno. ¹Radke y Welt (1983); ²Radke (1988).

tana de generación de crudo (Seifert y Moldowan, 1980). Cabe destacar que Tm (C_{27} 17 α (H)-trisorhopano) y Ts (C_{27} 18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano) son dos hopanos ampliamente utilizados para determinar madurez térmica. Tm es térmicamente más inestable y a medida que la madurez aumenta, este se convierte en Ts por lo que bajos valores de la relación $Ts_{28}/(Ts_{28} + Tm_{27})$ es indicativo de crudos inmaduros (Seifert y Moldowan, 1978). Todas las muestras presentan valores cercanos de $Ts_{28}/(Ts_{28} + Tm_{27})$ (Tabla 1), lo que sugiere una madurez similar.

Conclusiones

Los resultados obtenidos a partir de la caracterización del patrón de biomarcadores observado en las cuatro muestras estudiadas del yacimiento Del Mosquito permiten sugerir que todas las muestras se caracterizan por materia orgánica de tipo II-III (mixta). El ambiente de sedimentación es de tipo lacustre para EM2, EM3 y EM4 y marino-lacustre para EM1 con moderada concentración de oxígeno para ambos. La litología de la roca generadora para todas las muestras se asocia a una naturaleza siliciclástica (lutitas) y en cuanto a madurez se puede decir que las mismas se encuentran dentro de la ventana de generación de petróleo. Las diferencias de valores P/C_{17} y F/C_{18} entre EM1 y el resto de las muestras (EM2, EM3 y EM4) indicarían que EM1 ha sufrido un proceso de biodegradación.

El presente trabajo es una contribución para incrementar el conocimiento de la naturaleza de los hidrocarburos de la Cuenca Austral, que complementa a los previamente realizados por Cagnolatti *et al.* (1995) y Lagarreta *et al.* (2011). La realización de este tipo de estudios sobre diferentes yacimientos dentro de la Cuenca Austral, no solo

permitiría 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.

Agradecimientos

Los autores agradecen la contribución financiera de Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Santa Cruz (PI MSUTNSC0007712) y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). También agradecen al Ing. Javier Szewczuk de la compañía Fomicruz Sociedad del Estado por su colaboración en la toma de muestras en el yacimiento Del Mosquito y al Ing. Leandro Almonacid por su colaboración en la confección de la cartografía presentada. Por último, agradecer al Dr. Pedro R. Kress y otro revisor anónimo por la revisión del trabajo.

Referencias

- Barredo, S., Stinco, L.P., 2010. Geodinámica de las cuencas sedimentarias: su importancia en la localización de sistemas petroleros en Argentina. *Petrotecnia*, 2: 48-68.
- Barredo, S., 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), *American Association of Petroleum Geologists*, Denver, Colorado, Estados Unidos: ID 1593090.
- Barredo, S., Chemale, F., Marsicano, C., Ávila, J.N., Ottone, E.G., Ramos, V.A., 2004. Estratigrafía de secuencia de tectono y edades de circón U-Pb del Depocentro Rincón Blanco, norte del Cuyo, Rift Argentina. *Gondwana Research*, 21: 624-636.
- Cagnolatti, M., Curia, D., 1990. Secuencias transgresivas de la F. Springhill al sudeste de la provincia de Santa Cruz, Cuenca Austral, Argentina. *III Reunión Argentina de Sedimentología, San Juan, Argentina, Resúmenes*: 72-80.
- 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, Buenos Aires, Argentina, Actas I*: 123-129.
- 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.
- García, J., Sánchez, J., Guzmán, M., 1999. Esteranos y terpanos como marcadores biológicos en la prospección petrolera. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 43: 1-6.
- Huang, W.Y., Meinschein, W.G., 1976. Sterols as source indicators of organic materials in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40: 323-330.
- Hughes, W.B., Holba, A.G., Dzou, L.I.P., 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: 3581-3598.
- Hunt, J., 1996. *Petroleum Geochemistry and Geology*. San Francisco, Freeman, 743 p.
- Killops, S.D., Killops, V.J., 1993. *An Introduction to Organic Geochemistry*. Longman Scientific & Technical, Essex, UK, 265 p.
- Killops, S.D., Killops, V.J., 2005. *Introduction to Organic Geochemistry*. Second Edition, Blackwell Publishing, UK, 393 p.
- Lagarreta, L., Villar, H., 2011. Geological and Geochemical Keys of the Potential Shale Resources, Argentina Basins. *AAPG Geoscience Technology Workshop, Unconventional Resources: Basics, Challenges, and Opportunities for New Frontier Plays, Buenos Aires, Argentina*. Search and Discovery Article #80196.
- Larcher, A.V., Alexander, R., Kagi, R.I., 1987. Changes in configuration of extended moretanes with increasing sediment maturity. *Organic Geochemistry*, 11: 59-63.
- 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.
- Leytaheuser, D., Schwarzkopf, T., 1986. The pristane/n-heptadecane ratio as an indicator for recognition of hydrocarbon migration effects. *Organic Geochemistry*, 10: 191-197.
- 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 Universidad Central de Venezuela*, 25 (2): 41-50.
- Mackenzie, A., Brassell, S., Eglinton, G., Maxwell, J., 1982. Chemical fossils: The geological fate of steroids. *Science*, 217: 491-504.
- McKirdy, D.M., Aldridge, A.K., Ypma, P.J., 1983. A geochemical comparison of some crude oils from Pre-Ordovician carbonate rocks. En: *Advances in organic Geochemistry 1981*, (M. Bjorroy, C. Albrecht, C. Cornford, et al., Eds). John Wiley & Sons, New York, 99-107.
- Moldowan, J.M., Seifert, W.K., Gallegos, E.J., 1983. Identification of an extended series of tricyclic terpanes in petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47: 1531-1534.
- 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 Bulletin*, 69: 1255-1268.
- Moldowan, J.M., Dahl, J., Huizinga, B.J., 1994. The molecular fossil record of oleanane and its relation to angiosperms. *Science*, 265: 768-771.
- 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.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., Fraser, T.H., Amris, W., Rustanto, B., Hermanto, E., 1999. Geochemistry of crude oils from eastern Indonesia. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 83: 1927-1942.
- Peters, K., Walters, C., Moldowan, J., 2005. *The Biomarker Guide. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. Cambridge University Press, Cambridge, 471 p.
- Pittion, J.L., Gouadain, J., 1992. Source-rocks and oil generation in the Austral Basin. *XIII World Petroleum Congress, Buenos Aires, 1991, Proceedings*, vol. 2: 30-37.
- Philp, P., 1985. Biological markers in fossil fuel production. *Mass Spectrometric Reviews*, 4: 1-54.
- 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.
- Radke, M., 1988. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils. *Marine and Petroleum Geology*, 5: 224-236.
- Radke, M., Welte D.H., 1983. The Methylphenanthrene Index (MPI): a maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. En: *Advances in Organic Geochemistry 1981*, (M. Bjoroy, C. Albrecht, C. Cornford, Eds). John Wiley and Sons, New York, 504-512.
- Radke, M., Welte, D., Willsch, H., 1986. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type. *Organic Geochemistry*, 10: 51-63.
- Schioma, M., Hinterwimmer, G., Vergani, G., 2018. *Rocas Reservorio de las Cuencas Productivas de la Argentina*. IAPG. 2ª Ed., Argentina, 1006 p.
- Seifert, W., Moldowan, J., 1978. Application of steranes, triterpanes and monoaromatics to the maturation of crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42: 71-95.
- Seifert, W., Moldowan, J., 1980. The effect of thermal stress on source rock quality as measured by hopane stereochemistry. En: *Advances in Organic Geochemistry*, (A. Douglas, J. Maxwell, Eds). Pergamon Press, Oxford, 229-237.
- Shanmugam, G., 1985. Significance of coniferous rain forests and related organic matter in generating commercial quantities of oil, Gippsland Basin, Australia. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 69: 1241-1254.
- 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.
- Sinninghe-Damste, J., Kenig, F., Koster, J., Leeuw, J., 1995. Evidence for gammacerano as an indicator of water column stratification. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 1895-1900.
- Stashenko, E., Robles, M., 2014. Extracción selectiva y detección específica de biomarcadores saturados de petróleo. *Scientia Chromatographica*, 6: 251-268.
- Tissot, B., Welte, D., 1984. *Petroleum formation and occurrence*. Springer-Verlag, New York, 699 p.
- 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.

MANUSCRITO RECIBIDO EL: 4-5-2020

RECIBIDA LA REVISIÓN EL: 24-9-2020

ACEPTADO EL MANUSCRITO REVISADO EL: 5-10-2020