

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



CARACTERIZACIÓN DE HIDROCARBUROS GENERADOS ARTIFICIALMENTE POR
PIRÓLISIS DE ASFALTENOS DE CRUDOS DEL CAMPO COROZO, SUBCUENCA
MATURÍN

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela, por la Br. Endrina del
C. Ferreira S., para optar al título
de Licenciada en Geoquímica.

Tutores: Profa. Patricia Lugo
Lic. Felipe Quintero

Caracas, octubre de 2015

Los abajo firmantes, asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“CARACTERIZACIÓN DE HIDROCARBUROS GENERADOS ARTIFICIALMENTE POR PIRÓLISIS DE ASFALTENOS DE CRUDOS DEL CAMPO COROZO, SUBCUENCA MATURÍN”**. Presentado por la Br. Endrina del Carmen Ferreira Sousa, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciada en Geoquímica.

Prof. Patricia Lugo
Tutor

Lic. Felipe Quintero
Tutor

Prof. Katya Reátegui
Jurado

Prof. Karla Quintero
Jurado

A mis padres, mi hermano y familiares
por brindarme todo su apoyo durante
esta etapa y a mi bisabuela
donde quieras que esté.

AGRADECIMIENTOS

A Dios .por guiarme y darme fortalezas para seguir adelante. Y La Virgen de Fátima por su mediación y compañía.

A mis hermosos Padres por los valores que me han inculcado, por su amor, su apoyo, sacrificio y comprensión durante esta etapa. Gracias a ustedes he logrado llegar hasta aquí.

A mi hermano por brindarme tanto cariño y comprensión. Por compartir tantos momentos alegres.

A mi abuela y tía por su amor, sus consejos y ánimo en cada momento.

A mis demás familiares por sus atenciones y colaboración durante mi carrera universitaria.

A mi bisabuela porque sé que le hubiera gustado verme triunfar como profesional.

A la ilustre Universidad Central de Venezuela, mi alma Mater, por permitirme cumplir mis sueños y vivir los momentos más increíbles de mi vida.

A la Gerencia EYIE de PDVSA-INTEVEP por darme la oportunidad de desarrollar este increíble proyecto.

A mis tutores Patricia Lugo y Felipe Quintero por su dedicación y constante ánimo para culminar con éxito esta etapa.

A mis amigos de la universidad Carla Márquez, Suárez, Javier, Karly, Jefferson ,Luís Arreaza y Grace, por estar siempre a mi lado en los momentos más difíciles, por compartir cada instante de alegría, por ser un grupo de amigos único. Los quiero por montón.

A mis amigos Yulí, Francis, Luis Omaña y Mariana por haber sido excelentes compañeros durante esta etapa universitaria.

A Generación H₂S, Aguas negras, Gente Pirólisis y María Emilia por su apoyo en la etapa experimental y constante ánimo para culminar este proyecto.

A mis amigos Javier, Jefferson, Volcán, Andrés, Samuel, Lís, Elías, Rebeca, Gabriela y Reinaldo del grupo Geoquímica de Campo 2014 por permitirme vivir uno de los momentos más increíbles de mi vida universitaria gracias a sus ocurrencias.

A Lisandro Martínez, José Martínez, Freddy Negrón, Delfin y Manuel Matos por ayudarme con el desarrollo de esta investigación.

A los profesores Raíza Fernández y Salvador Lo Mónaco por estar tan atentos y apoyarme en momentos complicados.

A los profesores Santiago Marrero, Carlos Barrios, Karla Quintero, Katya Reáteguí, Grony Garban, José Vicente, Lilitiana López y Manuel Martínez por su dedicación y compromiso en las asignaturas que me ayudaron a crecer como estudiante de geoquímica.

Al equipo de Fútbol Femenino de Ciencias que me permitió disfrutar de mi pasatiempo preferido en la universidad.

Gracias totales.

RESUMEN

En este trabajo fueron caracterizados los hidrocarburos generados artificialmente por pirólisis de asfaltenos de tres crudos (A5, A6 y A8) mediante análisis de biomarcadores y análisis isotópico de compuestos específicos en *n*-alcanos (CSIA-A). El trabajo se dividió en dos etapas: una de caracterización de los crudos originales y otra de caracterización de hidrocarburos generados artificialmente.

En los cromatogramas de masas de los pirolizados de las muestras A6 y A8 se observó la presencia de la mayoría de los biomarcadores y el fenantreno y sus isómeros metilados. En este sentido, fueron determinadas las relaciones más utilizadas en la literatura para establecer semejanzas y diferencias de los resultados obtenidos antes y después de la pirólisis de asfaltenos.

La comparación de cuatro pirolizados de una misma muestra (A6), permitió evidenciar la degradación térmica en algunas de ellas. Por esta razón solo se utilizó la réplica A6-2 para la caracterización de los hidrocarburos generados artificialmente, además, del pirolizado A8-1, en la cual no se observó degradación.

La caracterización de los pirolizados A6-2 y A8-1 indican que hubo un mayor aporte de materia orgánica marina a la cuenca, el mismo pudo ser estimado a través de la abundancia de C_{23-3} respecto al C_{24-4} y la distribución de los esteranos, Por su parte, las condiciones del ambiente de sedimentación de la roca fuente pudieron ser estimadas a partir de la representación gráfica de fitano/*n*- C_{18} vs. pristano/*n*- C_{17} , C_{24-3}/C_{23-3} vs. C_{22-3}/C_{21-3} junto al patrón de distribución de los homohopanos y la relación $C_{35}S+R/C_{34}S+R$, surgiendo roca fuente de tipo lutita marina sedimentada bajo condiciones moderadamente reductoras.

Con respecto a las relaciones isotópicas de los *n*-alcanos para los crudos originales, se observó que los crudos originales A6 y A8 presentan diferentes patrones de distribución con respecto al crudo original A5, lo que sugiere la presencia de diferentes familias de crudos. Por otro lado, la comparación de las relaciones isotópicas de los *n*-alcanos entre el crudo original y el pirolizado solo se logró establecer en el crudo A5, teniendo como resultado patrones de distribución con tendencias similares.

ÍNDICE

	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	3
3. MARCO TEÓRICO.....	4
3.1.-Asfalteno.....	4
3.1.1.- Estructura de los asfaltenos	6
3.1.2. Modelos de precipitación de asfaltenos	11
3.1.3. Ocluidos.....	15
3.1.4. Variables que afectan la precipitación de los asfaltenos.....	16
3.2. Pirólisis.....	19
3.2.2. Producto de la pirólisis anhidra.....	20
3.3. Métodos para la caracterización de crudos.....	21
3.3.1.-Biomarcadores.....	21
3.3.2.-Isótopo de Carbono	24
3.3.2.2.-Análisis Isotópico de compuestos específicos (CSIA)	26
3.4 Antecedentes	28
3.5.- Marco geológico regional.....	34
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	38
4.1. Muestreo	38
4.1.1. Método de muestreo	40
4.2. Preparación de muestras.....	40
4.2.1. Separación de agua y sedimentos.....	42
4.2.2. Precipitación de asfaltenos	43
4.2.3. Purificación del asfaltenos	44
4.2.1. Separación SAR	45
4.3. Pirólisis anhidra en asfaltenos.....	45
4.4. Métodos Analíticos.....	48
4.4.1. Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas	48

4.4.2. Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas de relaciones isotópica	49
4.4.3. Determinación Elemental.....	51
4.5. Tratamientos de datos	52
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	53
5.1. Características físicas y elementales de los crudos	53
5.2. Composición Molecular	61
5.2.1. Tipo de materia Orgánica	61
5.2.2. Condiciones paleoambientales del ambiente de sedimentación	66
5.2.3. Grado de madurez.....	71
5.3. Pirólisis de los asfaltenos	76
5.3.1. Cuantificación de las fracciones (SARA)	78
5.3.2. Identificación de los biomarcadores en los cromatogramas de masas del pirolizado y su comparación con los obtenidos del crudo original .	79
5.3.3. Caracterización del pirolizado.....	96
5.4. Análisis isotópico de compuestos específicos.....	102
5.4.1. Análisis isotópico de compuestos específicos en el crudo original ..	102
5.4.2. Análisis isotópico de compuestos específicos del pirolizado A5.....	104
6. CONCLUSIONES.....	107
7. RECOMENDACIONES	109
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110
ANEXOS	125

ÍNDICE DE FIGURAS

	Páginas
Figura 1. Representación de una molécula de resina (tomado de Alayon, 2004).....	5
Figura 2. Estructuras moleculares propuestas para los asfaltenos del crudo El Pao.....	6
Figura 3. Estructura promedia de los asfaltenos de Maya, Mexico.....	7
Figura 4. Estructura de asfaltenos idealizada para asfaltenos tomando en cuenta el tamaño molecular, sistemas de anillo y la especiación química.....	8
Figura 5. Modelos estructurales propuestos para asfaltenos: crudos estables (a), (b); crudos inestables (c), (d)	9
Figura 6. Modelos estructurales propuestos para las fracciones (a) MTA1 y (b) MTA2)...	10
Figura 7. Estructuras propuestas para la fracción A2: (a) estructura flexible tipo rosario; (b) y (c) confórmeros plegados del modelo.	10
Figura 8. Representación de micelas de asfaltenos peptizadas.....	12
Figura 9. Estructura coloidal de los asfaltenos propuesta por Dickie y Yen.....	12
Figura 10. Modelo termodinámico coloidal: asfaltenos en estado coloidal	13
Figura 11. Agregación de asfaltenos. Después de agregar un solvente las resinas abandonan al asfalteno. (a) Contacto de dos asfaltenos en área libre de resina y formación de cumulo. (b) Depositación de los asfaltenos	14
Figura 12. Modelo Yen- Mullins.	15
Figura 13. Contenido de asfaltenos en diferentes crudos	16
Figura 14. Cantidad de asfalteno precipitado utilizando diferentes n-alcanos(♦) n-C ₅ ; (■) n-C ₆ ; (•) n-C ₇ ; (◇) n-C ₈ ; (□) n-C ₉ ; (○) n-C ₁₂	17
Figura 15. Efecto de la relación crudo-solvente en la precipitación de asfaltenos. ; (■) solvente de refinería(▲)n-C ₆	18
Figura 16. Molécula de asfalteno luego de la pirólisis (tomado de Schabron et al., 2010).19	
Figura 17. Estructura de las transformaciones de los esteroides durante la diagénesis y formación de diasteranos en reacciones catalizadas por las arcillas.....	22
Figura 18. Distribución de terpanos en el cromatograma de masa m/z 191 para un crudo de cuenca Mara Oeste.....	23
Figura 19. Oxidación microbiológica de hidrocarburos.....	28
Figura 20. Cromatogramas de masas m/z 191. Temperatura del pirólizado 550°C.....	29
Figura 21. Comparación de las relaciones isotópicas de los n-alcanos provenientes de crudos de diferentes origen.....	31

Figura 22. Composición isotópica de n-alcenos individuales del crudo Leng-80 a 300 y 300°C	31
Figura 23. Comparación de n-alcenos de los crudos originales y el producto de la pirólisis de sus asfaltenos. *TN: Tyrinhas Nord; *M: Midgard; *N: Norne; *Asfal: Asfaltenos.....	33
Figura 24. Localización de la Cuenca Oriental de Venezuela.	35
Figura 25. Columna estratigráfica de Sucre-Monagas	37
Figura 26. Zona en estudio, campo Corozo, Subcuenca Maturín, Cuenca Oriental de Venezuela.....	39
Figura 27. Llaves y conexiones en cabezal de pozo.	40
Figura 28. Esquema Experimental.....	41
Figura 29. Centrifuga International Equipment Company (IEC) MODEL K.....	42
Figura 30. Separación por densidad de los sedimentos y agua del crudo.....	43
Figura 31. Ultrasonido Cole-Parmer 8892.....	43
Figura 32. (A) Envase con maltenos y asfaltenos (B) asfaltenos luego de la decantación de los maltenos.....	44
Figura 33. Sistema de extracción Soxhlet.	44
Figura 34. (A) Columna de cromatografía de adsorción; (B) Fracciones SAR.....	45
Figura 35. (A) Pulverización de los asfaltenos; (B) Ampollas para la pirólisis de asfaltenos en la balanza.	46
Figura 36. (A) Línea de vacío con diez puertos; (B) Introducción de las ampollas a la línea de vacío.	47
Figura 37. Sellado de las ampollas.	47
Figura 38. Rampa de calentamiento del equipo MS Agilent 5973 Network Mass Selective Detector.	49
Figura 39. Esquema del equipo del cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas de relaciones isotópicas para el análisis isotópico de compuestos específico..	50
Figura 40. Rampa de calentamiento de Thermo Scientific Trace GC Ultra.	51
Figura 41. Equipo de fluorescencia de rayos X <i>Bruker AXS S4 EXPLORER</i>	52
Figura 42. Diagrama ternario de la composición SARA	54
Figura 43. Ambiente de sedimentación definido en función de la concentración de vanadio con respecto a níquel para los crudos estudiados	56
Figura 44. Diagrama de Lewan para los crudos A5, A6 y A8.	57
Figura 45. Histograma para la relación V/Ni en los crudos de la Cuenca Oriental de Venezuela.....	58

Figura 46. Gráfico de la concentración de azufre (%m/m) vs. gravedad API.....	59
Figura 47. Gráfico de la relación entre las concentración de vanadio y níquel (V/Ni) vs. la gravedad API (°).....	59
Figura 48. Gráfico de la relación entre las concentración de vanadio y níquel (V/Ni) vs. la concentración de azufre (%m/m).....	60
Figura 49. Cromatogramas de masas ion m/z 99: (a) A5, (b) A6 y (c) A8.	62
Figura 50. Cromatogramas de masas ion m/z 191 del crudo A8.....	63
Figura 51. Cromatogramas de masas ion: (a) m/z 217 y (b) m/z 218 del crudo A8.....	64
Figura 52. Patrón de distribución de los esteranos para los crudos estudiados.	65
Figura 53. Diagrama ternario para fuente de materia orgánica.	65
Figura 54. Gráfico de fitano / n-C ₁₈ vs. pristano/ n-C ₁₇ de los crudos bajo estudio	67
Figura 55. % de abundancia de los homohopanos.	68
Figura 56. Tipo de litología de la roca fuente a partir de las relaciones C ₂₆₋₃ /C ₂₅₋₃ vs. C ₃₁ R/ C ₃₀ -hopano.....	68
Figura 57. Tipo de litología de la roca fuente a partir de las relaciones C ₂₂₋₃ /C ₂₁₋₃ vs C ₂₄₋₃ /C ₂₃₋₃	69
Figura 58. Ts/ (Ts + Tm) vs. diasterano/ (diasterano+ regulares) esterano C ₂₇	70
Figura 59. Cromatogramas de masas m/z 198.	71
Figura 60. Rango de madurez y estimación de la madurez de crudos y roca fuente.....	73
Figura 61. Gráfico de la relación % C ₂₉ (20S/ 20S+20R) vs. la relación % C ₂₉ (αββ/ αββ+ααα).....	74
Figura 62. Gráfico de índice de metilfenantreno vs. reflectancia vitrinita	75
Figura 63. Ampollas luego de la pirólisis de las muestras: (A) A5-2 (B) A6-3 (C) A6-4 (D) A8-1.....	77
Figura 64. Ampollas luego de la pirólisis de la muestra A5-1.	77
Figura 65. Maltenos generados	78
Figura 66. Cromatogramas de masas m/z 99: A6, n-alcanos perteneciente al crudo original; A6-1, A6-2, A6-3 y A6-4, n-alcanos producto de la pirólisis.	81
Figura 67. Cromatogramas de masas m/z 99: A5 y A8, n-alcanos perteneciente al crudo original (b) A5-2 y A8-1, n-alcanos producto de la pirólisis.....	82
Figura 68. Cromatogramas de masas m/z 191 de crudo A6 y de los pirolizados de las diferentes réplicas (A6-2 y A6-3).....	85
Figura 69. Cromatogramas de masas m/z 191 de crudo A6 y de los pirolizados de las diferentes réplicas (A6-1 y A6-4).....	86

Figura 70. Cromatogramas de masas m/z 191 de crudo A8 y A5 y de los pirolizados (A8-1 y A5-2, respectivamente)	87
Figura 71. Cromatogramas de masas m/z 217 de crudo A6 y de los pirolizados de las diferentes réplicas (A6-1, A6-2, A6-3 y A6-4).....	88
Figura 72. Cromatogramas de masas m/z 217 de crudo A8 y A5 y de los pirolizados (A8-1 y A5-2, respectivamente)	89
Figura 73. Cromatogramas de masas m/z 178 y192 A6 de crudo A6 y de los pirolizados de las diferentes réplicas (A6-2y A6-3).	90
Figura 74. Cromatogramas de masas m/z 178 y192 A6 de crudo A6 y de los pirolizados de las diferentes réplicas (A6-1y A6-4)..	91
Figura 75. Comparación de los valores obtenidos a partir de la relación C_{23-3}/H_{30}	93
Figura 76. Gráfico de la relación % C_{29} (20S/ 20S+20R) vs. la relación % C_{29} ($\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta+\alpha\alpha$).....	94
Figura 77. Gráfico de fitano / n- C_{18} vs. pristano/ n- C_{17} de	97
Figura 78. Tipo de litología de la roca fuente a partir de las relaciones C_{24-3}/C_{23-3} vs. C_{22-3}/C_{21-3}	98
Figura 79. Patrón de distribución de los homohopanos de los pirolizados A6-2 y A8-1, y los crudos originales A6 y A8.....	99
Figura 80. Patrón de distribución de esteranos para los pirolizados A6-2, A6-3 y A8-1..	100
Figura 81. Diagrama ternario para fuente de materia orgánica determinados en los pirolizados.	101
Figura 82. Relaciones isotópicas de los n-alcanos del crudo.	104
Figura 83. Comparación de las relaciones isotópicas de los n-alcanos del crudo A5 y el pirolizado A5-2.....	106

ÍNDICE DE TABLAS

	Páginas
Tabla 1. Fragmentogramas utilizados para la identificación de biomarcadores y marcadores aromáticos	24
Tabla 2. Iones seleccionados para el análisis de biomarcadores.....	48
Tabla 3. Concentraciones de las fracciones constituyentes de los crudos (hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos) y su gravedad API.....	53
Tabla 4. Composición Elemental de los crudos.....	55
Tabla 5. Areas de terpanos C ₂₃₋₃ y C ₂₄₋₄ e índice de oleanano para los crudos estudiados.....	62
Tabla 6. Relaciones de biomarcadores indicadoras de condiciones paleoambientales determinadas en los crudos estudiados.....	66
Tabla 7. Parámetros de madurez en hidrocarburos saturados.....	72
Tabla 8. Parámetros de madurez en marcadores Aromáticos.....	75
Tabla 9. Datos de la pirólisis de asfaltenos.....	79
Tabla 10. Relación entre isoprenoides y n-alcenos obtenidos por la pirólisis.....	92
Tabla 11 Relaciones de terpanos para la determinación de degradación térmica	93
Tabla 12 Relación de esteranos determinar la degradación térmica.....	94
Tabla 13 Relaciones del esterano C ₂₉ en los pirolizados.....	95
Tabla 14. Parámetros de madurez en marcadores Aromáticos.....	95
Tabla 15. Relación entre pristano- ftano e isoprenoides- n-alcenos obtenidos por la pirólisis.....	96
Tabla 16 Relaciones de terpanos para la determinación de parámetros geoquímicos	99
Tabla 17. Relaciones isotópicas de carbono de los n-alcenos del crudo original.	103
Tabla 18. Relaciones isotópicas de carbono de los n-alcenos del pirolizado A5.	105

1. INTRODUCCIÓN

El consumo de energía está fuertemente correlacionado con el nivel de progreso económico y social de un país. Los tres combustibles fósiles no renovables; crudo, gas natural y carbón, constituyen casi el 90 por ciento de la energía comercial consumida a nivel mundial (African Development Bank, 2009). Esto lleva a considerar nuevas investigaciones que permitan generar un mejor aprovechamiento de estas fuentes no renovables, específicamente en el ámbito de los crudos pesados y extrapesados, ya que la mayoría de los yacimientos del mundo son de este tipo. Ejemplo de ello, es la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez”, el lugar de mayor reserva de crudo pesado en el mundo (Dusseault, 2001).

La mayoría de los crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco han sido alterados por procesos de biodegradación (González, 1985; López, 1985; López, 2014; López *et al.*, 2015), que genera pérdidas en las características fisicoquímicas originales del crudo. Esto limita la obtención de información valiosa referente al tipo de materia orgánica, madurez y condiciones del ambiente de sedimentación de las rocas fuente, correlaciones crudo-crudo y crudo-roca fuente que en conjunto con otras disciplinas de la geología permiten determinar los sistemas petrolíferos presentes en las cuencas sedimentarias.

En consecuencia de ello, se requiere de métodos geoquímicos especializados como es el análisis isotópico en compuestos específicos (por sus siglas en inglés, CSIA) el cual permite el análisis de las relaciones de isótopos estables de carbono en compuestos individuales o biomarcadores (Peters *et al.*, 2005). Aun así, para complementar el estudio de crudos pesados y extrapesados se aplica el método de pirólisis (Pi) en asfaltenos, fracción del crudo menos alterada durante el proceso de biodegradación, que al ser calentados generan hidrocarburos de composición química similar al bitumen producido por el craqueo térmico natural del querógeno. Por lo tanto, los asfaltenos representan al querógeno en el crudo (Cassani y Eglinton, 1986; Behar y Pelet, 1985).

Por esta razón, se propone utilizar un método de pirólisis anhidra de asfaltenos en sistema cerrado, actualmente desarrollándose en el laboratorio de isótopos estables “Héctor Henríquez” de PDVSA-INTEVEP Los Teques, donde los hidrocarburos saturados obtenidos de la pirólisis puedan ser estudiados por CSIA-A y análisis de biomarcadores. En la implementación del método es necesario determinar su reproducibilidad para garantizar la calidad de los resultados. Para ello se debe contar con un material de referencia.

Se tiene tres crudos candidatos (medianos) provenientes del campo Corozo, Subcuenca Maturín. Estos crudos presentan un porcentaje entre 45 y 55% de hidrocarburos saturados y en sus cromatogramas de masas m/z 99 se pueden observar todos los *n*-alcanos, lo que permite la aplicación de CSIA y análisis de biomarcadores antes de la pirólisis anhidra. La información obtenida permitirá determinar el tipo de materia orgánica, las condiciones de sedimentación y la madurez alcanzada de la roca fuente que dio origen a los crudos.

2. OBJETIVOS

Objetivo General

Caracterizar los hidrocarburos generados artificialmente por pirólisis de asfaltenos de crudos del campo Corozo, Subcuenca Maturín.

Objetivos Específicos

- Cuantificar los hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos y resinas generadas por la pirólisis anhidra (sistema cerrado) de asfaltenos del campo Corozo.
- Identificar los biomarcadores (*n*-alcanos, terpanos y esteranos) y marcadores aromáticos (fenantreno y sus isómeros metilados) presentes en la fracción de hidrocarburos del crudo original y en los generados por pirólisis anhidra de asfaleno mediante cromatografía de gases acoplado a masa (GC-MS).
- Comparar el tipo de materia orgánica y las condiciones de sedimentación de la roca fuente que dio origen a los crudos.
- Correlacionar los crudos a través de análisis isotópicos de compuestos específicos en *n*-alcanos del crudo original y los producidos por la pirólisis anhidra de asfaltenos.

3. MARCO TEÓRICO

En este apartado son desarrollados los fundamentos teóricos más importantes en la investigación. Comenzando con la definición, modelos de precipitación y variables que afectan la precipitación de los asfaltenos, material de partida para el desarrollo de la investigación. Continúa con la definición de pirólisis, los tipos de pirólisis y los productos generados. Finalmente, la descripción de los métodos utilizados para la caracterización de los crudos y los productos generados por la pirólisis anhidra; así como los biomarcadores y análisis isotópico de compuestos específicos.

3.1-.Asfalteno

El petróleo es una mezcla compleja de origen natural constituida predominantemente de compuestos de carbono e hidrogeno, y pequeñas proporciones de nitrógeno, azufre, oxígeno y algunos metales (V, Ni, Fe, Cu, Mg, Ca y Na) (Mullins *et al.*, 2007). Existe como: asfalto o bitumen (petróleo sólido que puede estar en forma de lagos de asfalto o difuso en rocas sedimentarias), crudo (petróleo líquido que alcanza la superficie a través de una perforación), mene (petróleo líquido que alcanza la superficie de modo natural) condensado (fracción gaseosa del petróleo en el yacimiento, la cual pasa al estado líquido bajo las condiciones de presión y temperatura de la superficie terrestre) y gas natural (no condensa al ser llevado a las condiciones de presión y temperatura de la superficie terrestre) (Tissot y Welte, 1984; Hunt, 1995; Acevedo, *et a.*, 1998). Por su importancia económica y sus problemas asociados a su producción es necesario conocer su origen y los factores que controlan sus propiedades físicas y su composición química. (Yen *et al.*, 1984).

El crudo está constituido por fracciones las cuales son posibles agrupar en cuatro grupos orgánicos en orden creciente de polaridad: hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos. Este conjunto es conocido como SARA (definición operacional) y se refiere a la obtención de dichas fracciones por la combinación de la precipitación de los asfaltenos al agregar un solvente de bajo peso molecular y la obtención del resto de las fracciones a partir de la separación de los maltenos (fracciones

de hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos y resinas) mediante cromatografía de columna con solventes de diferentes polaridades (Huc, 2013).

Los asfaltenos son grupos complejos de compuestos de alto peso molecular a los que se hallan asociados grupos alquilo, cíclicos, aromáticos y heteroátomos (NSO), y son la fracción del crudo donde están presentes las mayores concentraciones de metales (aproximadamente 90%). Aun así, son definidos en base a su solubilidad en solventes aromáticos, por ejemplo, benceno o tolueno pero insolubles en alcanos tales como *n*-pentano, *n*-hexano, *n*-heptano o *n*-alcanos de mayor peso molecular (Ancheyta, 2010). Dentro de sus características físicas y químicas se consideran como sólidos friables e infusibles, de color marrón oscuro a negro, con un punto de ebullición mayor 500°C y suspendidos en el crudo mediante la formación de coloides estabilizada por moléculas de resinas en el petróleo. Los asfaltenos constituyen la fracción más polar del crudo con sistemas de anillos aromáticos y nafteno aromáticos con cadenas alifáticas en su periferia, siendo las estructuras de los asfaltenos más complejas que las correspondientes a las resinas (Speight, 2004; Speight, 2007; Schlumberger, 2015).

Las resinas son consideradas homólogos de los asfaltenos, con la diferencia de ser solubles en *n*-alcanos. Las resinas son compuestos semisólidos, oscuros, muy adhesivos, de alto peso molecular, los cuales poseen estructuras muy parecidas a las de los asfaltenos, pero con un menor tamaño y una proporción mayor de cadenas parafínicas. Su estructura presenta un grupo polar y apolar (figura 1) (Alayon, 2004).

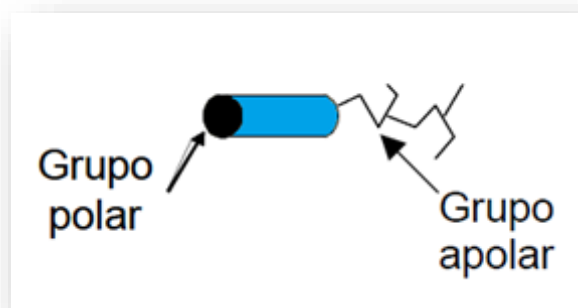


Figura 1. Representación de una molécula de resina (tomado de Alayon, 2004).

3.1.1.- Estructura de los asfaltenos

Los aspectos estructurales de los asfaltenos permiten entender la inestabilidad y su tendencia a precipitar y, por lo tanto, su comportamiento. Varios autores han propuesto dos enfoques diferentes sobre los modelos estructurales de asfaltenos como lo son el modelo continental y el modelo archipiélago. A medida que ha pasado el tiempo, la propuesta de modelos estructurales de los asfaltenos la han ido perfeccionado gracias a nuevas tecnologías.

Speight, 1978 en Speight y Moschopelis (1981) obtuvo a partir de métodos espectroscópicos que los asfaltenos, estructuralmente, son sistemas anillos aromáticos polinuclear condensados rodeados por cadenas laterales de alquilo. El número de anillos varía de seis o menos anillos en sistemas pequeños a quince o veinte en sistemas más masivos.

Acevedo *et al.* (1982) partieron del análisis elemental y la determinación de la masa molecular de los asfaltenos del Pao para proponer dos estructuras moleculares promedio. Las moléculas propuestas son de tipo poliméricas (figura 2) con un peso molecular que varía desde 8300 a 2284 Daltons. Acevedo *et al.* (1982) también indicaron que la determinación de la masa molecular es dependiente de la polaridad del solvente.

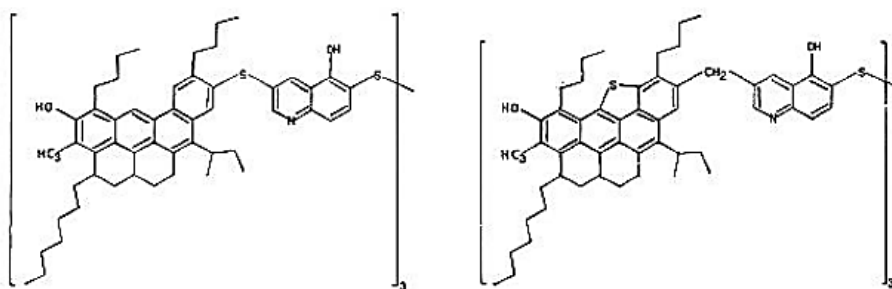


Figura 2. Estructuras moleculares propuestas para los asfaltenos del crudo El Pao (tomado de Acevedo et al. 1982).

Acevedo *et al.* (1985) obtuvieron que las muestras de asfaltenos presentan un composición elemental (C, H, S, N) similar sin importar que provengan de diferentes orígenes. Las relaciones atómicas de C/H de los diferentes crudos presentan valores

similares, casi constantes, así como las relaciones N/C sugiriendo que los asfaltenos podrían tener una composición definida.

Evidencias estructurales indican que 10 o más anillos alifáticos están presentes en los asfaltenos estudiados, sugiriendo que los tipos de estructuras planas necesarias para la transferencia de electrones π π son poco probables. Los estudios de cromatografía de exclusión molecular muestran que los asfaltenos son probablemente mezclas de un amplio rango de tipos de moléculas (Acevedo *et al.*, 1985)

Zajac *et al.* (1994) utilizaron la técnica de resonancia magnética nuclear de carbono y de protón para representar la estructura de los asfaltenos provenientes del crudo denominado Maya, de México. Los autores proponen que la misma presenta entre seis y nueve anillos aromáticos condensados fusionados (figura 3).

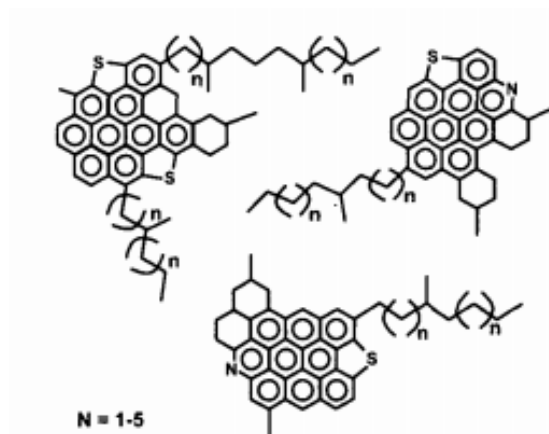


Figura 3. Estructura promedia de los asfaltenos de Maya, Mexico (tomado de Zajac *et al.*, 1994).

Murgich y Abanero, (1999) llevaron a cabo un estudio de la estructura de los asfaltenos de Athabasca a través de mecánica molecular para definir sus conformaciones tridimensionales de baja energía. La forma estructura de los asfaltenos es globular con cavidades internas que sirven como trampas moleculares donde atraparían moléculas más pequeñas. En lugar de un sistema aromático altamente condensado con un gran número de anillos, Murgich y Abanero, (1999) proponen un conjunto de “islas” aromáticas mucho más pequeña unidas por puentes de polimetileno, en muchos casos la estructura presenta átomos de azufre.

Groenzin y Mullins (2000) a través de la técnica de despolarización de la fluorescencia estimaron que la masa molecular promedio es de 750 g/mol, dentro de un rango de 300 y 1400g/mol, siendo compatible con una molécula que contiene entre siete u ocho anillos aromáticos fusionados. Sin embargo, los autores indican que existe una gran variedad de moléculas de asfaltenos; ya que algunas presentan nitrógeno o azufre y existen sistemas de anillos pequeños y sistemas de anillos grandes. Con el objetivo de idealizar moléculas de asfaltenos, en la figura 4 los autores proponen tres estructuras de asfaltenos compatibles con los datos obtenidos. Inicialmente este modelo fue denominado modelo continental, ahora modelo tipo isla.

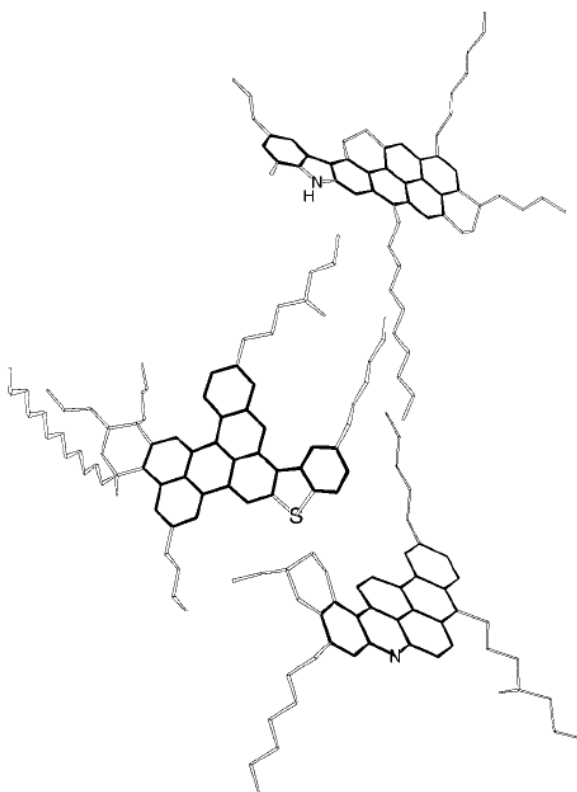


Figura 4. Estructura de asfaltenos idealizada para asfaltenos tomando en cuenta el tamaño molecular, sistemas de anillo y la especiación química (tomado de Groenzin y Mullins, 2000).

León *et al.* (2000) realizaron estudios de composición y caracterización estructural de resinas y asfaltenos de cuatro crudos, de los cuales dos fueron clasificados como crudos estables y otros dos clasificados como crudos inestables.

Con los análisis realizados pudieron indicar que los crudos inestables muestran una deficiencia en hidrogeno, mayor aromaticidad, alto grado de condensación y mayor número de anillos aromáticos que los crudos estables. Con esta valiosa información y mediante el uso de fórmulas moleculares promedios y parámetros estructurales propusieron modelos estructurales de cuatro fracciones de asfaltenos (figura 5).

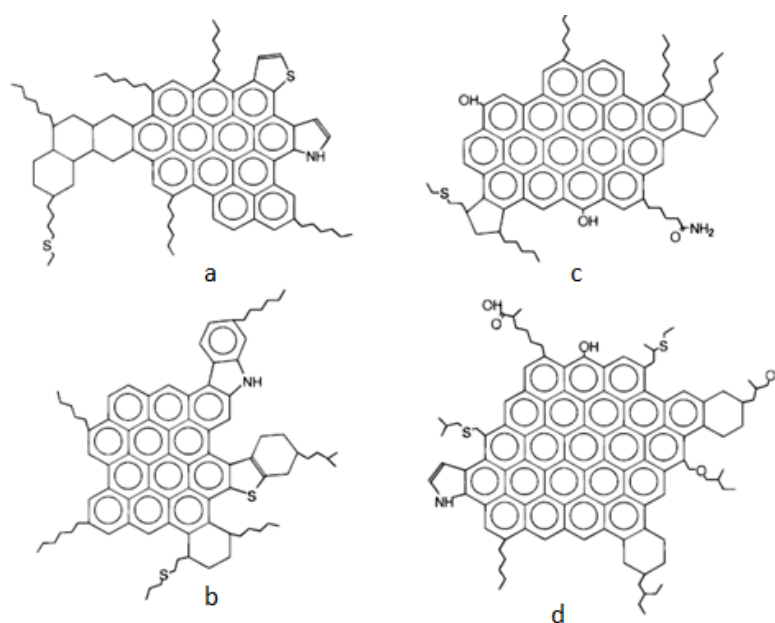


Figura 5. Modelos estructurales propuestos para asfaltenos: crudos estables (a), (b); crudos inestables (c), (d) (tomado de León *et al.*, 2000).

Acevedo *et al.* (2004) caracterizaron las fracciones A₁ y A₂ de asfaltenos provenientes de crudos del Furrial. Estas fracciones fueron separadas a partir del método PNP (para-nitrofenol). Con el uso de un programa de mecánica molecular permitió proponer los modelos estructurales para las fracciones. El modelo A₁ (figura 6a) presenta un núcleo rígido y plano con anillos aromáticos policíclicos y nafténicos condensadas y con cadenas alifáticas pequeñas. Contrario a A₁, el modelo de A₂ (figura 6b) presenta pocos anillos aromáticos y nafténicos condensados conectados entre sí por cadenas alifáticas con libre rotación. Esta diferencia entre los modelos estructurales podría generar que A₂ sea más soluble que A₁.

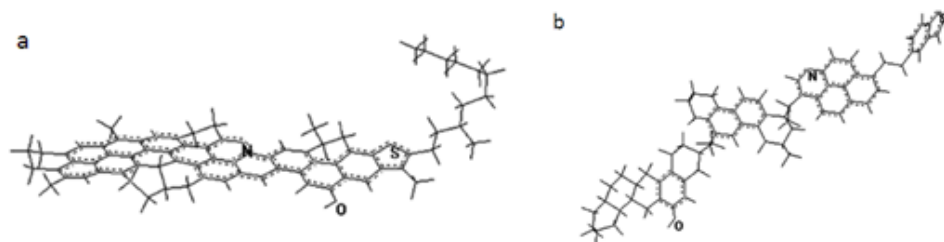


Figura 6. Modelos estructurales propuestos para las fracciones (a) MTA1 y (b) MTA2 (tomado de Acevedo *et al.*, 2004).

Acevedo *et al.* (2007) profundizan más el estudio de las fracciones A1 y A2 de los asfaltenos proponiendo una estructura para la fracción A2. Los autores indican que la diferencia de solubilidad en tolueno podría deberse a la manera en que las moléculas policíclicas están conectadas entre sí en A1 y A2.

La estructura tipo rosario, que es la interconexión de moléculas policíclicas unidas a través de cadenas alifáticas, es una estructura muy flexible y pueden tomar un gran número de enlaces conforméros (figura 7).

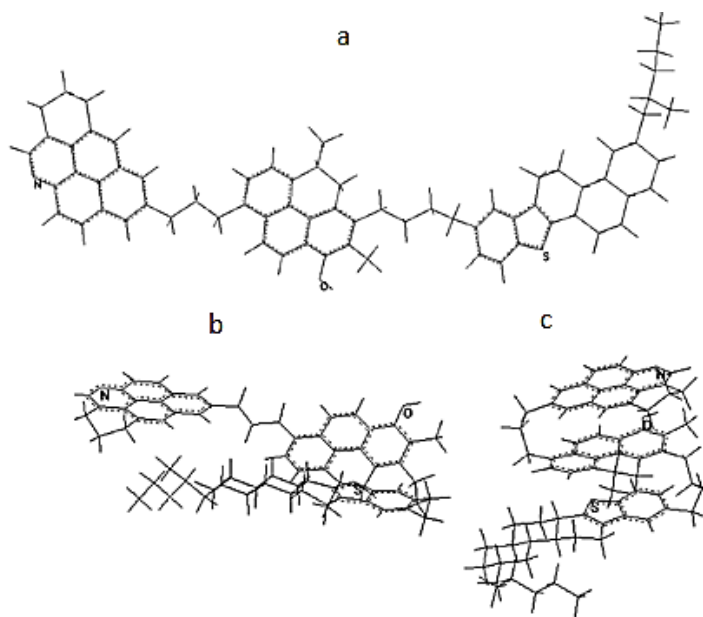


Figura 7. Estructuras propuestas para la fracción A2: (a) estructura flexible tipo rosario; (b) y (c) conforméros plegados del modelo (tomado de Acevedo *et al.*, 2007).

3.1.2. -Modelos de precipitación de asfaltenos

A continuación se presentan los modelos de precipitación de los asfaltenos, los cuales son basados en dos descripciones conceptuales de las moléculas de asfaltenos en solución.

3.1.2.1. Modelo termodinámico molecular

A partir de los resultados de la teoría de polímeros denominada Flory-Huggins, Hirschberg *et al.* (1984) proponen considerar a los asfaltenos como moléculas poliméricas monodispersas. Es un modelo que describe el comportamiento de los asfaltenos en los crudos del yacimiento frente a los cambios de presión, temperatura y composición. El modelo termodinámico molecular considera que los asfaltenos son moléculas disueltas en el crudo y obedece las leyes del equilibrio termodinámico multifásico. La cantidad disuelta de asfaltenos va a depender de las condiciones termodinámicas del sistema. Estos investigadores describen la precipitación de los asfaltenos a través del equilibrio termodinámico líquido de una mezcla de pseudo-componentes (los asfaltenos y el resto de las fracciones que constituyen el crudo) denominado solvente. Bajo ciertas condiciones de presión y temperatura, se genera la separación de dos fases líquidas, siendo una de ellas únicamente asfaltenos y la otra fase formada por ambos componentes (los asfaltenos y las fracciones que constituyen el crudo). El proceso de precipitación y redisolución considera que es completamente reversible según el estado termodinámico del sistema (Leontaritis y Mansoori, 1987).

3.1.2.2. Modelo coloidal

La hipótesis de una estructura tipo micela fue propuesta por primera vez por Pfeiffer y Saal, (1940), donde sugieren que los asfaltenos forman un centro de una micela peptizada por maltenos. Esta parte de maltenos está constituida principalmente por compuestos de naturaleza aromática o de una combinación aromática-nafténica-alifática las cuales son denominadas resinas (figura 8). Según Pfeiffer y Saal, (1940), las micelas se atraen mutuamente causando aglomerados más grades.

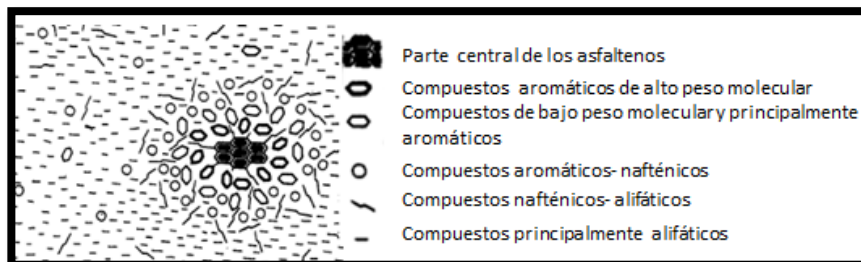


Figura 8. Representación de micelas de asfaltenos peptizadas (tomado de Pfeiffer, y Saal, 1940).

De forma similar, Yen y Dickie. (1967) propusieron un modelo conocido como “modelo Yen” a partir de datos obtenidos por dispersión y difracción de rayos X, Osmometría de presión de vapor (VPO), espectroscopia de masas y microscopia electrónica. En dicho modelo proponen una macromolécula de asfaltenos que presenta: molécula, partícula, micela y agregado (figura 9). La estructura consiste de regiones aromáticas unidas por cadenas alifáticas. La partícula, llamada cristalita, se forma “apilando” en el plano partes aromáticas de las moléculas. Las partículas pueden asociarse en micelas y a su vez las micelas pueden formar agregados y formar supermicelas, y la agregación adicional puede dar lugar a supermicelas gigantes. Estas entidades diversas se pueden enlazar por diversas clases de interacción. Las resinas también pueden interactuar con los asfaltenos. Este modelo representa los asfaltenos en su medio natural, formando micelas inversas, en el cual el centro de la micela está compuesto de grupos polares asociados por interacciones de transferencia de carga o puente de hidrogeno. Sin embargo, este modelo tiene limitaciones significativas debido al poco conocimiento que se tenía para la época sobre las propiedades fisicoquímicas de los asfaltenos moleculares y coloidales.

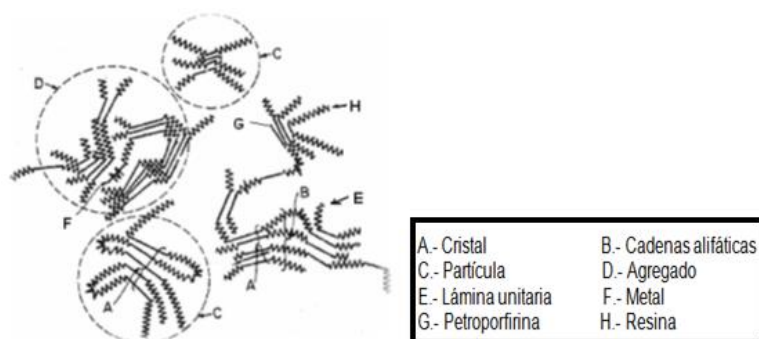


Figura 9. Estructura coloidal de los asfaltenos propuesta por Dickie y Yen (tomado de Dickie y Yen, 1967).

La gran variedad de tamaños de los asfaltenos sugiere que una parte de estos podrían encontrarse disueltos y otros en estado coloidal (en suspensión). En el modelo termodinámico coloidal, propuesto por Leontaritis y Mansoori (1989), se asume que los asfaltenos existen en el crudo como partículas sólidas en suspensión coloidal, estabilizadas por las resinas. Como puede observarse en la figura 10, las resinas, por ser muy polares, se adsorben en la superficie de los asfaltenos, formando una capa protectora que no permite que estos puedan unirse y flocular. Las resinas ejerce la función de un agente peptizante, y son las responsables de mantener separados a los asfaltenos, debido a que la fuerza de repulsión electrostática entre las resinas que rodean a las partículas de asfaltenos es mayor que la fuerza de atracción de Van der Waals. El tamaño de la micela y el espesor de las capas dependen de la naturaleza de los asfaltenos y las resinas, la composición del crudo, temperatura y la presión (Leontaritis y Mansoori, 1989).

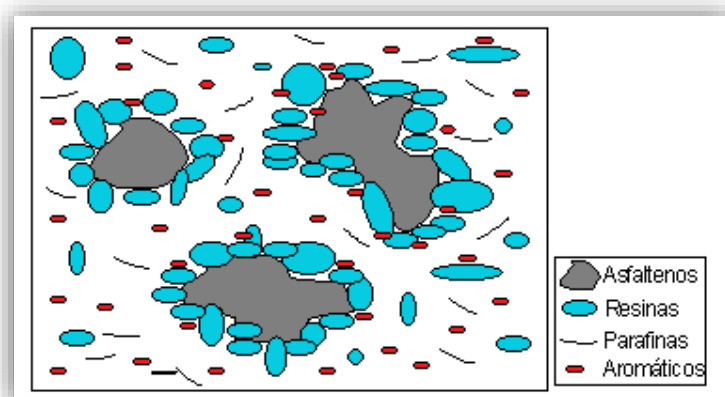


Figura 10. Modelo termodinámico coloidal: asfaltenos en estado coloidal (tomado de Leontaritis y Mansoori, 1989).

Sin embargo, cuando es adicionado un solvente de bajo peso molecular como *n*-pentano o *n*-heptano (figura 11a) o existe alguna perturbación fisicoquímica en el medio, la concentración de moléculas de resinas cambia, producto del abandono de la superficie del asfalteno (superficie del coloide), alterando la estabilidad de los asfaltenos y permitiendo su interacción. Cuando dos partículas de asfaltenos, con movimiento browniano, entran en contacto con el área libre de resinas (figura 11b), pueden unirse y

formar un cúmulo el cual se desplazara por el sistema, con la probabilidad que se agregue a otro. El proceso continúa con la formación de agregados más grandes, el cual tiende a la precipitación y separación de la fase continua (Eslava, 2000 en Delgado, 2006).

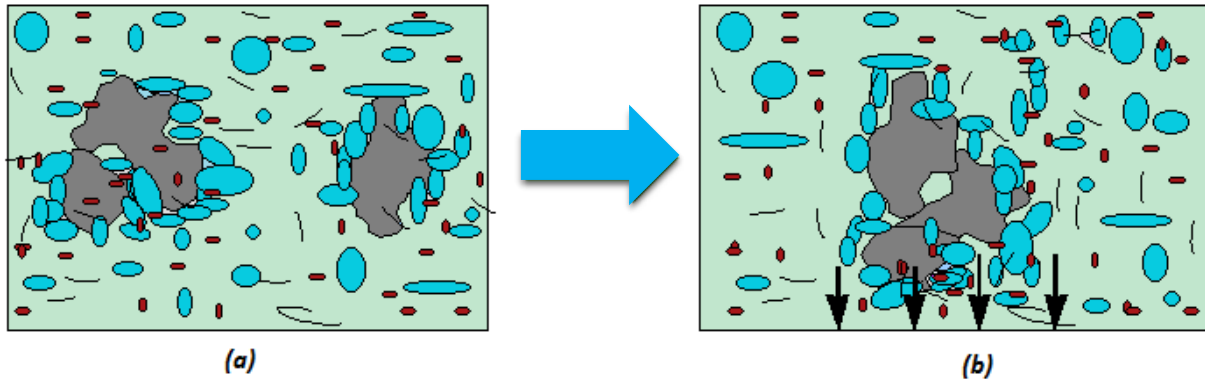


Figura 11. Agregación de asfaltenos. Después de agregar un solvente las resinas abandonan al asfalteno. (a) Contacto de dos asfaltenos en área libre de resina y formación de cúmulo. (b) Deposición de los asfaltenos (tomado de Eslava, 2000 en Delgado, 2006).

Gutierrez *et al.*, (2001) realizaron un estudio sobre la precipitación de los asfaltenos proponiendo un método de separación en dos fracciones, A1 y A2. El método es basado en la diferencia de solubilidad, al colocar en contacto el asfalteno con *p*-nitrofenol (PNF) se forman complejos por transferencias de carga con los compuestos aromáticos, generando su precipitación. Esto permite la separación de las fracciones donde la denominada A1 es insoluble en tolueno y A2 soluble. A partir de ello, los autores propusieron un modelo para las soluciones coloidales de asfaltenos en disolventes aromáticos donde la fracción A1 formaría la fase coloidal, dispersa por los componentes de la fracción soluble A2.

Recientes avances han propuesto el modelo de Yen-Mullins, también conocido como modelo Yen modificado. Este modelo muestra las estructuras dominantes de asfaltenos en disolventes y crudos. La característica de este modelo es que presenta un masa molecular de 750 g/mol con siete (7) anillos fusionados en los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) de asfaltenos, la estructura molecular propuestas es la denominada tipo isla, constituida por un único sistema de anillo por molécula (Mullins, 2011).

En la figura 12, se observan tres etapas de los asfaltenos: molécula, nanoagregado y cluster. La unión de las moléculas permite la formación de nanoagregados, con un

numero de aproximadamente seis moléculas, generando una pila de HAP desordenada. La formación de los cluster, es a partir de la unión de aproximadamente ocho nanoagregados (Mullins, 2011).

De acuerdo con el modelo modificado de Yen, los asfaltenos son estables en tolueno en ausencia de resinas, por tanto las resinas no son necesarias para la estabilización de partículas de asfaltenos en sistemas orgánicos. El papel estabilizador de las resinas se considera poco probable ya que presentan carga mucho menor que los asfaltenos. Además, los nanoagregados de asfaltenos presentes en el crudo parecen muy similares a los presentes en el tolueno (Mullins, 2011).

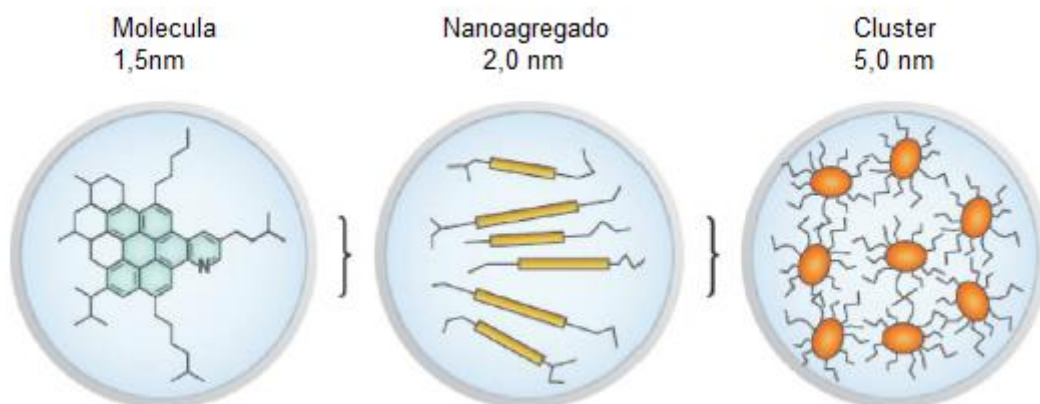


Figura 12. Modelo Yen- Mullins (tomado de Mullins *et al.*, 2012).

3.1.3.- Ocluidos

Debido a sus características estructurales, los asfaltenos al aglomerarse generan la oclusión de ciertos hidrocarburos, (que por su solubilidad en *n*-heptano se conoce que no son asfaltenos), quedando protegidos de alteraciones secundarias; por ejemplo, la biodegradación que posiblemente se genera por su bajo contacto con los microorganismos presentes en el yacimiento. El estudio de compuestos ocluidos en los asfaltenos es una nueva herramienta en el estudio geoquímico de crudos intensamente biodegradados, ya que se piensa que los compuestos ocluidos sean remanente del crudo original. Estudios recientes han utilizado diferentes procesos, como la oxidación branda,

para la liberación de los biomarcadores del asfaltenos y realizar correlaciones crudo-crudo y crudo roca fuente ya que demuestran tener una relación genética muy cercana (Acevedo *et al.*, 2009; Almeida *et al.*, 2009; Tian *et al.*, 2012).

3.1.4.- Variables que afectan la precipitación de los asfaltenos.

La composición de los asfaltenos depende principalmente de la naturaleza del crudo, tiempo de contacto con el solvente, temperatura, presión, tipo de solvente y la relación solvente /crudo utilizada para su precipitación.

Naturaleza del crudo

La profundidad a la que se extrae el crudo es un parámetro importante e influye en la gravedad API y la calidad del crudo. Por lo tanto, también afecta en el contenido y propiedades de los asfaltenos presentes en el crudo. En la figura 13 se muestra crudos de diferentes gravedades API. Los crudos de California y Cold Lake de mayor gravedad API presentan mayor contenido de asfaltenos que crudos de menor gravedad API como el de Boscón. La composición del crudo puede cambiar con el tiempo debido a variaciones locales donde es extraído (Speight, 1994; Ancheyta *et al.*, 2010).

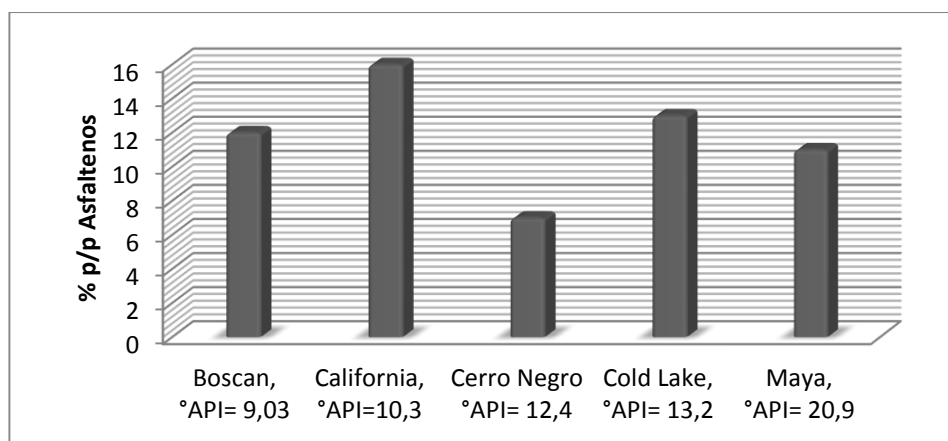


Figura 13. Contenido de asfaltenos en diferentes crudos (Ancheyta *et al.*, 2010).

Tiempo de contacto

El tiempo de contacto entre los asfaltenos y el solvente va a depender del método a utilizar, si es de 15 o 20 min como sugiere ASTM-D-3279. Centeno *et al.*, 2004, indicaron que para remover una mayor cantidad de resinas, el tiempo de contacto asfalteno-

solvente debe incrementar, convirtiéndose en un medio desfavorable para los asfaltenos permitiendo su precipitación.

Tipo de solvente

La precipitación de los asfaltenos se produce cuando es agregado un *n*-alcano de bajo masa molecular. La variación en las propiedades de los asfaltenos puede ser causada por el solvente utilizado. La capacidad del disolvente para precipitar asfaltenos incrementa en el siguiente orden (Ancheyta, *et al.*, 2010):

olefina terminal < *n*-parafinas < *iso*-parafina

Por consiguiente, a medida que aumenta el número de carbono del solvente, la cantidad de asfalteno precipitado va ser menor. En la figura 14 es mostrado un gráfico comparativo de diferentes *n*-alcanos (solventes) y diferentes relaciones crudo-solventes. En él puede observarse que los *n*-alcanos de menor número de carbono precipitan mayor cantidad de asfalteno. Por ejemplo, *n*-C₅ a una relación 20mL/g precipita 7% de asfalteno mientras que *n*-C₁₂, 3% (Ancheyta *et al.*, 2010).

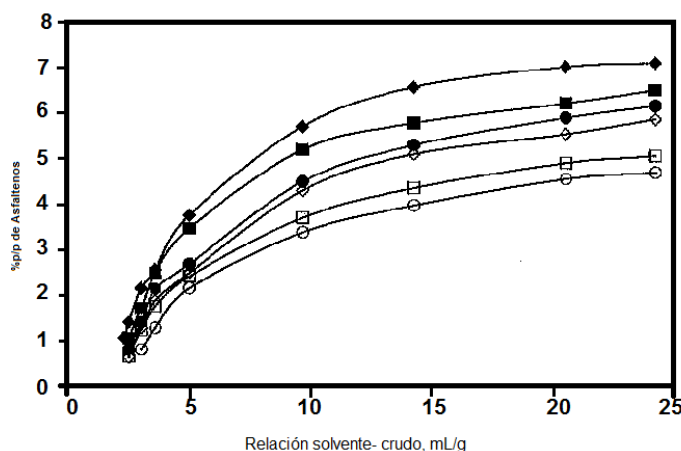


Figura 14. Cantidad de asfalteno precipitado utilizando diferentes *n*-alcanos (◆) *n*-C₅; (■) *n*-C₆; (●) *n*-C₇; (◊) *n*-C₈; (□) *n*-C₉; (○) *n*-C₁₂ (tomado de Hu and Guo, 2001 en Ancheyta *et al.*, 2010).

Por otro lado, el solvente afecta las propiedades del asfalteno. Cuando se añade *n*-pentano para la precipitación de los asfaltenos, es obtenida una mayor masa de asfaltenos precipitado que al utilizar *n*-heptano. Esto es debido a que el solvente de bajo masa molecular no solo precipita los asfaltenos sino también las resinas. Por lo tanto, el

solvente más indicado para la precipitación de asfalteno es *n*-heptano debido a que el asfalteno no presenta cambios significativos de sus propiedades (Yen *et al.*, 1994; Ancheyta *et al.*, 2010).

Relación solvente-crudo

Existen diferentes relaciones crudo-solvente, y va a depender del método a utilizar. Speight y Moschopedis (1981), recomiendan que la relación solvente/crudo sea de 40:1 cuando se precipitan asfaltenos de crudos livianos. Ancheyta *et al.* (2002), indicaron que la relación 60:1 es apropiada para la precipitación de asfalteno de cualquier tipo de crudo. En la figura 15 puede observarse que la cantidad de asfalteno es constante cuando se utiliza relaciones mayores a 60:1, al utilizar *n*-pentano o mezcla de solvente.

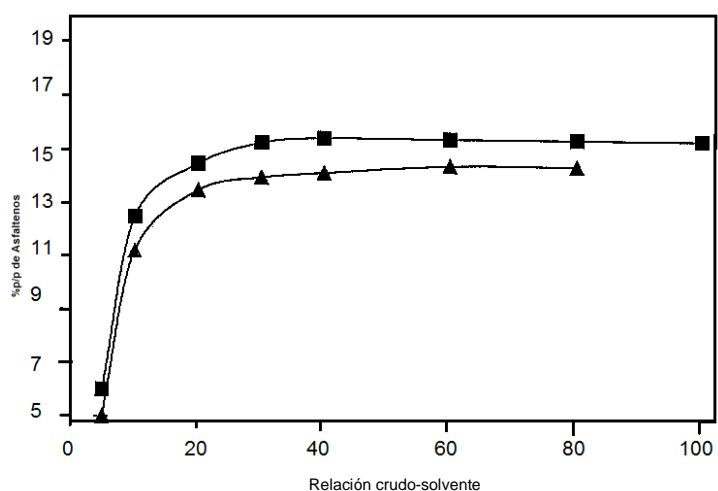


Figura 15. Efecto de la relación crudo-solvente en la precipitación de asfaltenos. ; (■) solvente de refinería(▲)*n*-C₆. (Ancheyta *et al.*, 2002).

Temperatura

Con el aumento de la temperatura la cantidad de asfaltenos precipitados disminuye. Este hecho puede ser atribuido a un cambio en la solubilidad del asfalteno. Al incrementar la temperatura, las interacciones que mantienen unidos a los agregados asfálticos se rompen e incrementa la solubilidad, causando el retraso de la precipitación de asfaltenos (Ancheyta, 2010).

Presión

Hirscheber *et al.* (1984) indicaron que la solubilidad de los asfaltenos incrementa con el aumento de la presión hasta su punto de burbujeo. Por debajo del punto de burbujeo, la solubilidad disminuye. El cambio en la composición por inducir la liberación de gas generará un aumento de la solubilidad al aumentar la presión. Es decir, la disminución de la presión hasta el punto de burbujeo genera la expansión de los gases disueltos en el crudo, provocando la desestabilización del equilibrio inicial de la solución. Por tal motivo, es generada la precipitación de los asfaltenos.

3.2. Pirólisis

La pirólisis es el proceso mediante el cual el material líquido, sólido y gaseoso son degradado térmicamente, en fragmentos moleculares más pequeños con ausencia de oxígeno (Horsfield, 1984). La pirolización de la materia orgánica genera que compuestos de alto peso molecular e hidrocarburos se craqueen (rompimiento de enlaces) para formar moléculas más livianas (figura 16) debido al calentamiento a altas temperaturas. El craqueo de los hidrocarburos puede generar gases e hidrocarburos aromáticos de bajo peso molecular (Hunt, 1995; Peters *et al.*, 2005).

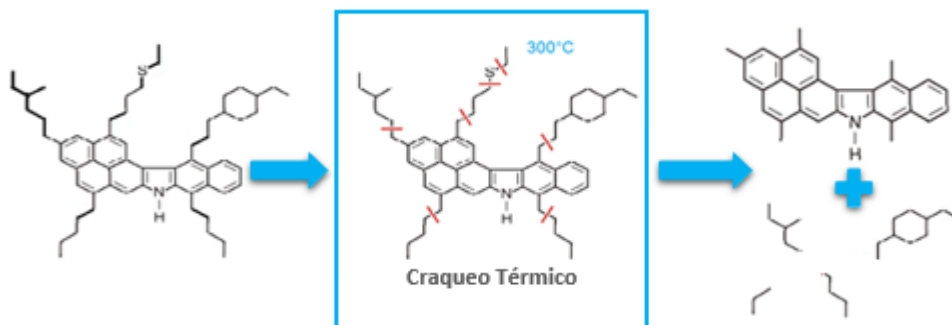


Figura 16. Molécula de asfalteno luego de la pirólisis (tomado de Schabron *et al.*, 2010).

Desde 1910, la pirólisis se convirtió en una poderosa herramienta analítica, especialmente en el estudio de macromoléculas, que permitió desarrollar diferentes sistemas para examinar las diversas gamas de problemas en la petroquímica y la geoquímica petrolera (Horsfield, 1984; López *et al.*, 1989). Ejemplo de ello es la pirólisis anhidra, donde el reactante es calentado en ausencia de agua y oxígeno en un

contenedor cerrado por largo periodo y temperaturas entre 35 a 550°C, obteniendo la descomposición química de la materia orgánica (Horsfield, 1984). La hidropirólisis es otro sistema donde la muestra está en contacto con el agua al comenzar el calentamiento y no en contacto con vapor de agua o fluido de agua en estado supercrítico. Estas otras fases no son tomadas en cuenta, ya que están ausentes bajo condiciones de soterramiento (diagénesis) y sus reactividades químicas son diferentes al agua líquida (Lewan *et al.*, 1979 en Lewan, 1993).

Para simular el sistema natural, las temperaturas utilizadas en la pirólisis anhidra en asfaltenos deben ser altas para compensar los cortos tiempos de calentamiento. El experimento en sistema cerrado involucra la pirólisis de la muestra en un vial sellado con un gas inerte o al vacío. La muestra es enfriada y luego extraída con un solvente orgánico para obtener el producto pirolizado (Rubinstein y Strausz, 1979; Horsfield, 1984).

3.2.2. Producto de la pirólisis anhidra

El estudio de Rubinstein y Strausz (1979) permitió caracterizar las diferentes fracciones del crudo con la finalidad de poder generar un producto que al ser analizado dé información sobre su origen. La fracción de hidrocarburos saturados, obtenida del pirolizado, no mostró gran cambio comparado al material inicial. La pérdida de peso fue atribuida al craqueo de las cadenas de los esteranos; en la fracción de hidrocarburos aromáticos observaron polimerización y condensación del material aromático. Este resultado se observa en el trabajo de Behar *et al.* 2002. Estas dos fracciones tienden a experimentar el craqueo, generando un material aromático más condensado como coque, y una mayor cantidad de compuestos alifáticos hasta llegar a metano, debido a largo periodo de pirólisis; en las resinas, la pirólisis produce tanto hidrocarburos saturados como aromáticos, un material remanente y la pérdida de peso debido a la formación de gases y productos volátiles (Rubinstein y Strausz, 1979); En cuanto a la pirólisis de asfaltenos, tanto el estudio de Rubinstein y Strausz (1979) como los de Behar y Pelet (1984), Cassani y Eglinton (1986) y Lehne y Dieckmann (2010) indicaron que se genera un residuo insoluble, asfaltenos y un material soluble en un *n*-alcano de bajo masa molecular. Este último al ser estudiado fueron identificados: *n*-alcanos, isoprenoides y compuestos saturados cíclicos como esteranos y terpanos. Por lo tanto, los autores

concluyeron, Rubinstein y Strausz (1979), Behar y Pelet (1984), Cassani y Eglinton (1986) y Lehne y Dieckmann (2010), que esta fracción del crudo contiene información importante perteneciente a los crudos antes de su biodegradación.

3.3. Métodos para la caracterización de crudos

Siendo las estructuras de asfaltenos tan complejas y estables, genera que las bacterias prefieran otras fuentes de energía para su metabolismo como los hidrocarburos saturados o aromáticos. De esta manera los asfaltenos representan la fracción poco alterada del crudo permitiendo ser útiles en la caracterización de crudos biodegradados. Los hidrocarburos generados por pirólisis de asfaltenos son estudiadas por los mismos métodos utilizados en la caracterización de crudos, entre ellos: identificación de los biomarcadores y el análisis isotópico de compuestos específicos. Estos análisis permiten conocer los parámetros geoquímicos, tales como materia orgánica, madurez alcanzada por la roca fuente y sus condiciones de sedimentación; obteniendo información necesaria para realizar correlaciones crudos-crudo y crudo-roca fuente.

3.3.1.-Biomarcadores

Los biomarcadores son moléculas complejas derivadas de los organismos vivos, constituido por hidrogeno, carbono y otros elementos. Están presentes en extractos de materia orgánica obtenidas de crudos, bitumen, querógeno, así como, en sedimentos (Killops y Killops, 2005; Peters *et al.*, 2005). Son compuestos químicamente estables y su esqueleto básico permanece con poco cambio estructural en las diferentes etapas de maduración de la materia orgánica, la diagénesis y la catagénesis (figura 17). Por lo tanto, pueden ser vinculados de manera inequívoca con sus precursores biológicos (Peters *et al.*, 2005). Durante la diagénesis se transforman muchos de los grupos funcionales de oxígeno (ácidos carboxílicos, alcoholes, entre otros) presentes en los biomarcadores. En la etapa de catagénesis son pocos los compuestos que continúan con grupos funcionales. Los componentes insaturados tienden a ser reducidos (hidrogenación) formando los hidrocarburos alifáticos o aromatizados si son parte de un sistema de anillo (Killops y Killops, 2005).

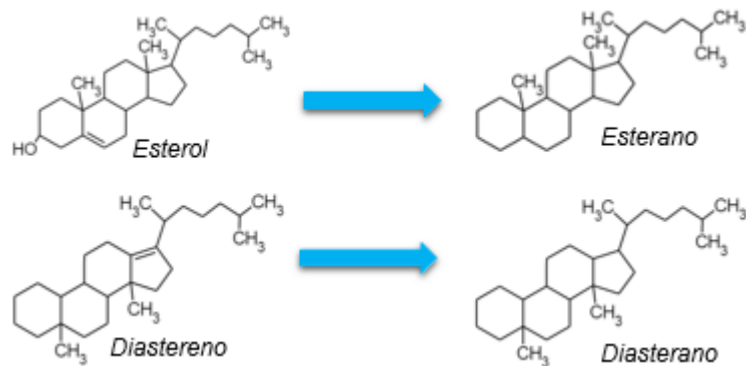


Figura 17. Estructura de las transformaciones de los esteroides durante la diagénesis y formación de diasteranos en reacciones catalizadas por las arcillas (tomado de Killips y Killips, 2005).

Los biomarcadores proporcionan información del tipo de materia orgánica de la roca fuente, condiciones ambientales durante su sedimentación y soterramiento, la madurez térmica experimentada por la roca o el crudo, algunos aspectos de la mineralogía de la roca fuente, su edad y el grado de biodegradación. Además, los biomarcadores en crudos y en extractos de rocas fuentes (bitumen) proporciona un método de correlación (Peters *et al.*, 2005). Los biomarcadores provienen de los lípidos y se encuentran en las fracciones hidrocarburos saturados e hidrocarburos aromáticos.

Otro tipo de indicador son los denominados marcadores aromáticos. Se diferencian de los anteriores debido a que su estructura no ha podido ser relacionado con un precursor biológico. Los marcadores aromáticos cambian su estructura al aumentar la presión y temperatura. La movilidad de los grupos metilos en la lignina y otras fracciones durante la degradación térmica del querógeno permite que los grupos metilo cambien a posiciones termodinámicamente más estables en compuestos aromáticos, por ejemplo los isómeros metilados de fenantreno, en el cual, cambia de posición 9 y 1 a posiciones termodinámicamente más estables 3 y 2. Esto permite estimar el grado de madurez de la roca fuente al generar los crudos (Killips y Killips, 2005).

Análisis de biomarcadores

Mediante la cromatografía líquida son separadas las fracciones de hidrocarburos saturados e hidrocarburos aromáticos para realizar los análisis de biomarcadores y marcadores aromáticos. La técnica que se utiliza para estos análisis es la cromatografía

de gases acoplado a espectrometría de masas (*GC-MS* en sus siglas en inglés). Los resultados de esta técnica son expresados en distribuciones denominadas fragmentograma o cromatogramas de masas (figura 18). La obtención de los cromatogramas de masas para la identificación de los biomarcadores puede ser a partir de un barrido total donde es obtenido un espectro de masa completo o monitorear un solo ion por análisis, obteniendo de esta última, mayor sensibilidad del espectrómetro. (Peters *et al.*, 2005; López, 2013). La tabla 1 presenta las relaciones masa/carga más utilizadas para la identificación de los biomarcadores. Por otra parte, los *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos se pueden identificar mediante el análisis de cromatografía de gases con detector de ionización a la llama (*FID*).

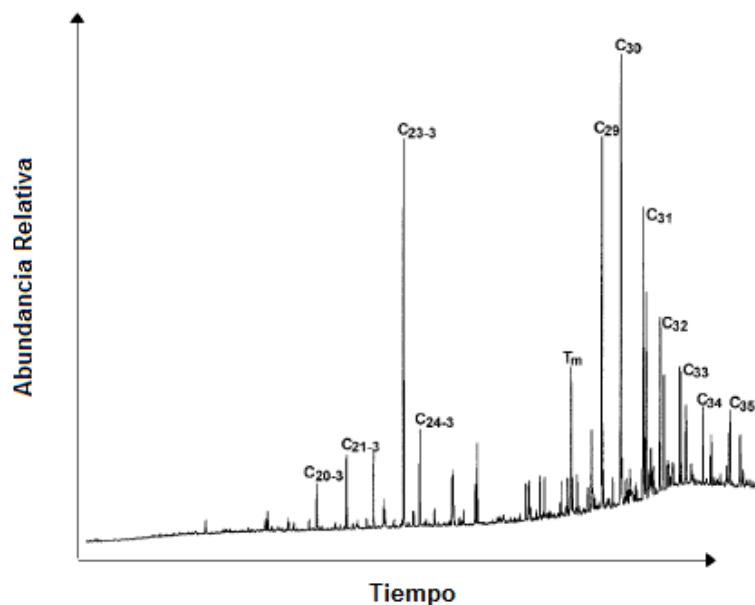


Figura 18. Distribución de terpanos en el cromatograma de masa m/z 191 para un crudo de cuenca Mara Oeste (tomado de López, 2003).

En el anexo 1 se presenta una tabla con los biomarcadores y marcadores aromáticos más utilizados como los *n*-alcanos, terpanos, esteranos. En ella se muestran los iones masa/carga para su identificación y su aplicación en la determinación de parámetros que ilustran la fuente de materia orgánica, condiciones redox, edad y madurez.

Tabla 1. Fragmentogramas utilizados para la identificación de biomarcadores y marcadores aromáticos (tomado de López, 2013).

Grupo	Compuestos	m/z
Biomarcadores acíclicos	<i>n</i> -alcanos, isoprenoides	99, 113
Biomarcadores cíclicos	Terpanos tricíclicos, tetracíclicos, pentacíclicos 25-norhopanos Esteranos Diasteranos Oleanano	191 177 217, 218 259 412
Biomarcadores aromáticos	Esteranosmono aromáticos Esteranos triaromáticos	253 231
Marcadores aromáticos	Fenantreno Naftaleno Metilnaftalenos Dimetilnaftalenos Trimetilnaftalenos Metilfenantrenos Dibenzotiofeno Metildibenzotiofenos	178 128 142 156 170 192 184 198

3.3.2.-Isótopo de Carbono

Los isótopos son átomos de un mismo elemento cuyo núcleo tiene cantidades iguales de protones, pero diferentes de neutrones y por lo tanto difieren en su número másico. La masa atómica de cada elemento es el promedio de las masas que presentan los diferentes isótopos. Los isótopos pueden ser divididos en dos clases fundamentales, especies estables e inestables (radioactivos). Estos últimos se desintegran para dar lugar a otros nucleidos emitiendo partículas o radiación magnética. Los isótopos son representados como A_ZX , donde A es la suma de protones y neutrones en el núcleo y Z es el número atómico (Housecroft y Sharpe, 2005; Redondo, 2006; Hoefs, 2009).

Es importante tomar en cuenta que, las variaciones de la masa atómica de un elemento generan ciertas diferencias en las propiedades químicas y físicas. Estas

diferencias son denominadas efecto isotópico. Por lo tanto, la sustitución de cualquier átomo en una molécula por uno de sus isótopos genera una pequeña diferencia en el comportamiento químico. Tales diferencias de masa son más pronunciadas entre los elementos más ligeros (Hoefs, 2009).

Unidad de medición de los isótopos estables

La composición isotópica de una muestra puede ser expresada de diferentes maneras, dependiendo del área de trabajo. En la geoquímica isotópica es común la expresión denominada δ (delta) para expresar las abundancias isotópicas naturales y se define como:

$$\delta_x = 1000x \left(\frac{R_x - R_{std}}{R_{std}} \right) \text{‰} \text{ (en partes por mil)}$$

Donde R_x es la relación molar entre isótopo pesado y el ligero en la muestra y R_{std} en la referencia o patrón. Esta ecuación indica que tan enriquecida o empobrecida es la muestra respecto a un estándar (Redondo, 2006).

3.3.2.1- Fraccionamiento Isotópico

Las moléculas que contienen isótopos pesados presentan un comportamiento diferente en comparación con las moléculas que contienen isótopos livianos, lo que genera una separación de los isótopos livianos y pesados durante los procesos fisicoquímicos provocando una composición isotópica diferente a la original. Este fenómeno es conocido como fraccionamiento isotópico y se define como la separación entre dos sustancias o dos fases de la misma sustancia con diferentes proporciones de isótopos (Hoefs, 2009). Los principales fenómenos que producen fraccionamientos isotópicos son:

1. Reacciones de intercambio de isótopos (distribución de isótopos de equilibrio).
2. Los procesos cinéticos que dependen principalmente de las diferencias en la velocidad de reacción de las moléculas isotópicas.
3. Durante los procesos físicos dependiente de la temperatura o concentración (Faure, 1986).

3.3.2.2.-Análisis Isotópico de compuestos específicos (CSIA)

El análisis isotópico de compuestos específicos es un método que permite medir las relaciones isotópicas de isótopos estables, como carbono e hidrógeno, en compuestos individuales y biomarcadores, ya que son separados por cromatografía de gases o líquida (Peters *et al.*, 2005). Durante los últimos 20 años, el análisis por cromatografía de gases combinado a espectrometría de masas de relaciones isotópica ha generado importantes aportes en la caracterización de crudos, en cuanto al estudio de compuestos individuales. Freeman *et al.*, (1990), Hayes *et al.*, (1990), Sauer *et al.*, (2001), Schimmelmann *et al.*, (2004) y Xiong *et al.*, (2007) indicaron que la composición isotópica (relaciones $^{13}\text{C}/\text{C}^{12}$ y D/H) en *n*-alcanos individuales y otros compuestos específicos son herramientas que permiten identificar la fuente de materia orgánica y realizar la reconstrucción de las condiciones paleoambientales de la roca fuente para ampliar el enfoque existente. Bjorøy *et al.*, (1991; 1994) y Abogllila *et al.*, (2010) a partir de la composición isotópica de *n*-alcanos pudieron generar información importante para establecer correlaciones crudo-crudo y crudo-roca fuente. Además, esta técnica da la posibilidad de identificar la fuente de hidrocarburos en la contaminación de los ambientes modernos (Mansuy *et al.*, 1997; Rogers y Savard, 1999).

Variación de las relaciones isotópicas de n-alcanos

La composición isotópica de los crudos y bitumen está controlada por la fuente de materia orgánica, las condiciones del ambiente de sedimentación, la madurez de la roca al generar el crudo y los procesos de alteración en el yacimiento, como lo es la biodegradación (Marcano *et al.*, 2013).

La composición isotópica de carbono estable cambia cuando la materia orgánica presenta un mayor aporte de materia orgánica terrestre. Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ son menos negativos con el incremento de aporte terrestre (Bjorøy *et al.*, 1991; Odden *et al.*, 2002). La baja concentración de ^{13}C en isoprenoides de crudos provenientes de ambiente lacustre salino podría ser relacionada a la gran contribución de cianobacterias al querógeno (Collister *et al.*, 1992).

En cuanto a madurez, los estudios de Bjorøy *et al.* (1992; 1994) muestran que la variación de la misma afecta los valores de $\delta^{13}\text{C}$ de los *n*-alcanos y los isoprenoides. A medida que incrementa la madurez, el querógeno se enriquece en el carbono más pesado (^{13}C) debido a que el craqueo térmico genera el rompimiento de los enlace ^{12}C - ^{12}C ya que requiere una menor energía. Por lo tanto, los nuevos pulsos generados presentaran una composición isotópica más pesada (Clayton, 1991 en Odden, 2002). De modo similar, Rooney *et al.* (1998) proponen que la simulación de asfaltenos genera *n*-alcanos e isoprenoides de composición isotópica más pesada. Además, indican que la relación isotópica de los compuestos cíclicos y aromáticos no es afectada por el incremento de la madurez.

Una vez el crudo es acumulado en el yacimiento, existen ciertos procesos que modifican la composición original del crudo. Los sedimentos y agua del yacimiento contienen microorganismos que pueden utilizar a los hidrocarburos como fuente de energía en su metabolismo. Este proceso bioquímico genera una alteración en el crudo denominado biodegradación (Connan, 1984; Hunt, 1995; Larter *et al.*, 2003). En la figura 19 se muestra el mecanismo general de ataque de las bacterias, donde la oxidación de los hidrocarburos genera alcoholes, cetonas y ácidos, y conduce a una disminución en el contenido de parafinas con el aumento de la degradación. Además, un aumento en la densidad del petróleo, el contenido de azufre, la acidez y la viscosidad (Connan, 1984; Hunt, 1995). Los componentes del crudo, tales como parafinas, naftenos y aromáticos, son susceptibles a la descomposición microbiana. Estas comunidades de bacterias se adaptan y pueden cambiar los procesos metabólicos en función de los hidrocarburos disponibles (Hunt, 1995)

De igual modo, la biodegradación afecta la composición isotópica de los crudos y está estrictamente controlada por los efectos isotópicos cinéticos durante la transformación inicial. Usualmente, las bacterias prefieren romper el enlace ^{12}C - ^{12}C debido a que la energía es menor que la que requieren para romper el enlace ^{12}C - ^{13}C , generando compuestos residuales como etano, propano y butano con composición isotópica más pesada (Chung *et al.*, 1988 en Masterson, 2000; Sun *et al.*, 2005). Estudios de Masterson *et al.* (2000) y George *et al.* (2002), indican que la biodegradación ligera y moderada

genera un enriquecimiento de ^{13}C con sobre 9‰ en *n*-alcanos $\text{C}_5\text{-C}_9$. Sin embargo, Boreham *et al.*, (1995) en Dowling *et al.*, (1995) demostraron que en *n*-alcanos $\text{C}_{10}\text{-C}_{14}$, la biodegradación incipiente causa un enriquecimiento insignificante en los *n*-alcanos residual. Sun *et al.* (2005), indicaron que *n*-alcanos remanentes de alto peso molecular ($>\text{C}_{19}$) permanece constante para muestras biodegradadas.

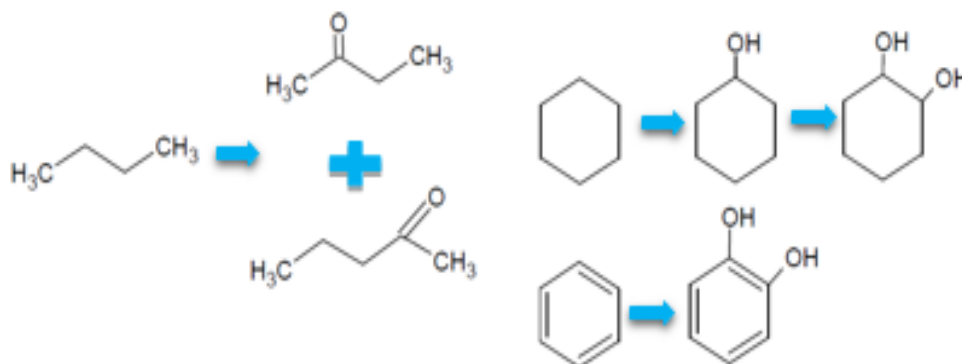


Figura 19. Oxidación microbiológica de hidrocarburos (tomado de Hunt, 1995).

3.4 Antecedentes

A continuación, se presentada una serie de estudios sobre la pirólisis anhidra en asfaltenos y análisis isotópico de compuestos específicos en *n*-alcanos producto de la pirólisis de asfaltenos que dan sustento a la realización de este trabajo. A nivel mundial se han realizado diversos estudios con la finalidad de desarrollar nuevas herramienta que puedan ser aplicadas a crudos biodegradados.

3.4.1 Pirólisis de asfaltenos

Behar y Pelet (1985) estudiaron los asfaltenos a través de las técnicas de cromatografía y pirólisis a una temperatura entre 450 y 550 °C, observando que la composición del producto de la pirólisis es similar a la composición del crudo y que pueden ser considerados como la fracción del crudo en el yacimiento más similar en composición al querógeno en la roca fuente (figura 20). Por lo tanto, es posible utilizar los asfaltenos como una herramienta de correlación. Luego en 1986, Behar y Pelet utilizaron tres rocas fuentes con tipo de querógeno diferentes. Estudiando los saturados extraído de las rocas fuente y los producidos por la pirólisis de asfaltenos del bitumen permitieron que los

autores postularan que los productos del querógeno y el asfalteno pirolizado presentan características muy similares permitiendo realizar correlaciones crudo-crudo y crudo-roca fuente

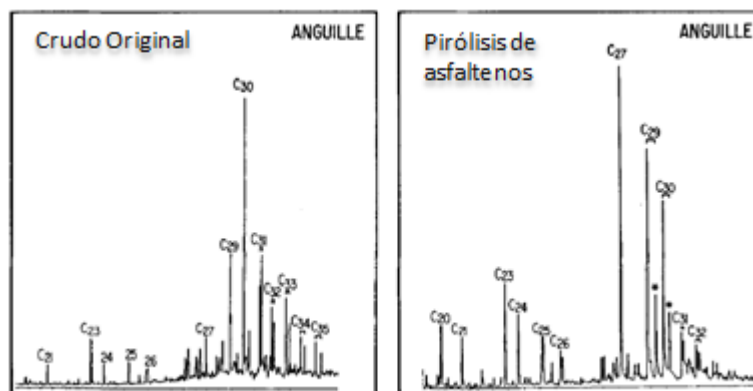


Figura 20. Cromatogramas de masas m/z 191. Temperatura del pirólizado 550°C (tomado de Behar y Pelet, 1985).

Cassani y Eglinton (1986) estudiaron crudos extrapesados venezolanos a través de la técnica de pirólisis de asfaltenos. Para ello, realizaron la precipitación de los asfaltenos y la purificación a partir de *n*-heptano, permitiendo obtener asfaltenos libre de compuestos sorbidos. Utilizando temperaturas entre 300 y 370°C por 72 horas, generaron compuestos relacionados con la estructura de los asfaltenos. Observando que las temperaturas de 300 o 330°C liberan moléculas cuyas estructuras y configuraciones se ven menos afectadas por la degradación térmica, y altas temperaturas destruyen la distribución de los terpanos y esteranos. Con el estudio de cuatro crudos de diferentes zonas pudieron comprobar que la pirólisis de asfaltenos genera compuestos que permiten la caracterización de crudo, incluso con un grado de biodegradación extremo. Además, al igual que los anteriores autores proponen que es una herramienta útil para correlacionar crudos.

Galarraga (2000) caracterizó, a nivel molecular, los productos de la pirólisis de asfaltenos extraídos de seis crudos extrapesados del área Machete de la Faja Bituminosa del Orinoco (actualmente, Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez”, area Boyaca) para inferir los parámetros geoquímicos como tipo de materia orgánica y la litología de la roca fuente. La técnica utilizada fue la cromatografía de gases acoplado a espectrometría de

masa (GC-MS), donde analizó los hidrocarburos aromáticos con uno a tres anillos, benceno, xilenos, cadaleno y naftalenos. Con la distribución de los *n*-alcanos generados por la pirólisis, la abundancia relativa de los compuestos con oxígeno, tales como fenoles y cresoles y la deficiencia en compuestos constituidos por azufre, permitió sugerir que dos de las muestras (Mch-3-8x y Mch-3-9x) provienen de rocas silisiclásticas ricas en hierro constituidas principalmente de materia orgánica terrestre. Con la realización de diagramas polares logró corroborar las familias de crudos.

Análisis isotópico de compuestos específicos

Bjorøy *et al.* (1991) determinaron la variación isotópica en los *n*-alcanos e isoprenoides de crudos y condensados provenientes de tres cuencas distintas y a diferentes etapas de madurez. La comparación entre los crudos en una representación gráfica (figura 21) permitió visualizar el patrón de distribución característicos de los *n*-alcanos de acuerdo al origen. En general, indicaron que los *n*-alcanos derivados de crudo provenientes de rocas fuente de materia orgánica terrestre son isotópicamente más pesado que los originados por crudos derivados de materia orgánica marina y que los crudos isotópicamente más ligeros provienen de materia orgánica lacustre. De este modo, concluyen que la composición isotópica en compuestos individuales permite conocer las condiciones del ambiente de sedimentación y que podría ser una buena herramienta para las correlaciones crudo-crudo y crudo-roca fuente.

Xiong y Geng (2000) estudiaron la composición isotópica de carbono en los *n*-alcanos generados por la pirólisis de asfaltenos, con el fin de generar una técnica de correlación para los crudo biodegradados en la cuenca Liaohe. Para el método de pirólisis utilizaron cinco temperaturas (280, 300, 320, 340 y 360°C) por un tiempo de 72 horas. El producto obtenido fue analizado por cromatografía de gases acoplado a ionización a la llama (GC-FID en sus siglas en inglés), cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-MS) y cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masa de relaciones isotópicas (GC-IRMS). Los autores pudieron concluir que 330°C por 72 horas son las condiciones ideales de pirólisis e indicaron que los mejores valores de $\delta^{13}\text{C}$ para las aplicaciones geoquímicas están en el rango de C₁₆–C₂₉ (figura 22).

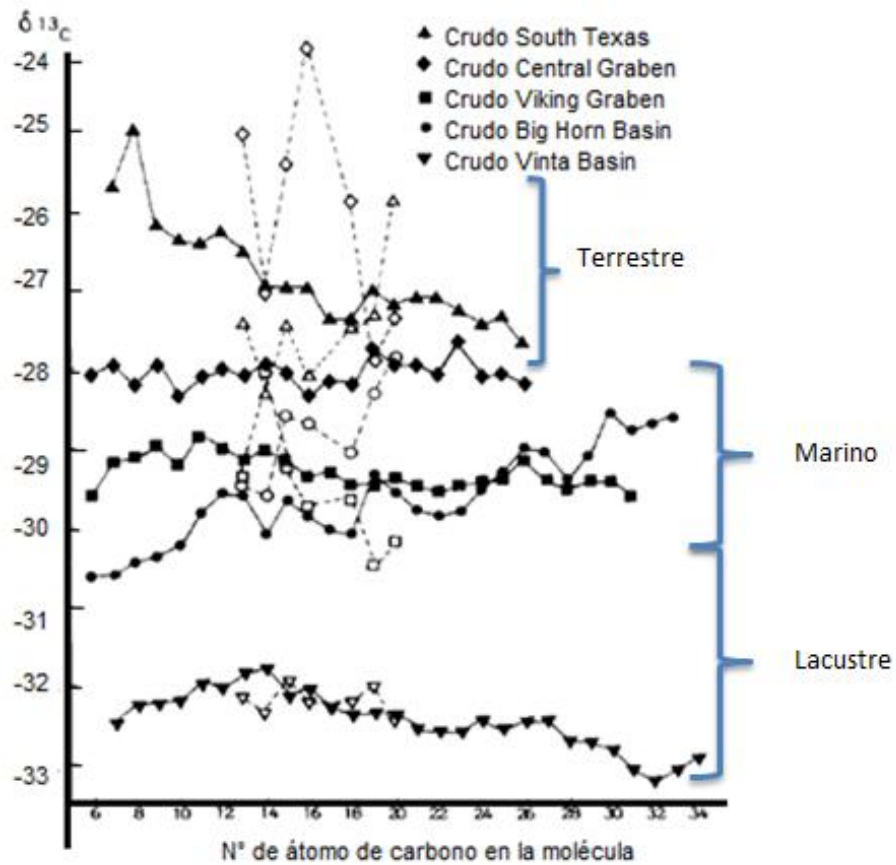


Figura 21. Comparación de las relaciones isotópicas de los *n*-alcanos provenientes de crudos de diferentes origen (tomado de Bjorøy *et al.*, 1991).

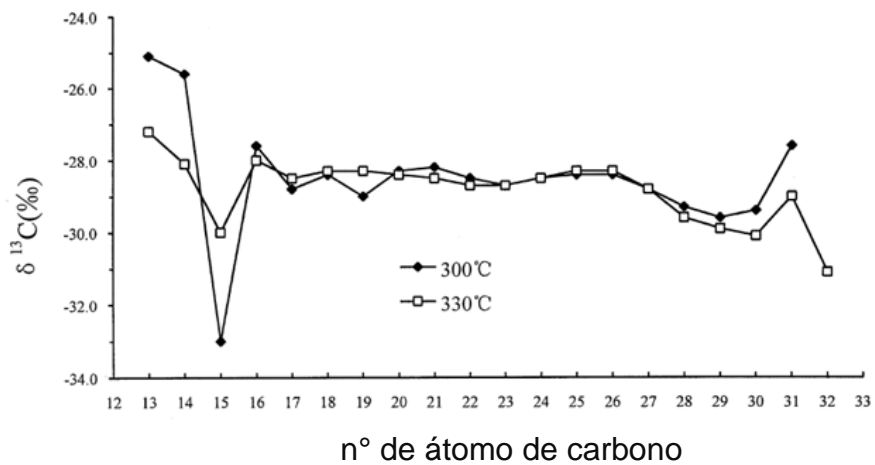


Figura 22. Composición isotópica de *n*-alcanos individuales del crudo Leng-80 a 300 y 330°C (tomado de Xiong, 2000).

La composición isotópica de los *n*-alcanos individuales en crudos ligeramente biodegradados permite correlacionarlos con la roca que le dio origen. En el caso de los crudos severamente biodegradados, el estudio del producto generado por la pirólisis de asfaltenos a partir de biomarcadores y la composición isotópica en los *n*-alcanos aportan información en la determinación de la materia orgánica y condiciones del ambiente de sedimentación.

Odden *et al.* (2002) determinaron la variación en la composición isotópica de los hidrocarburos individuales originales del crudo y los producidos a través de la pirólisis de sus asfaltenos para determinar la fuente de materia orgánica y madurez de los crudos. Para ello, seleccionaron seis muestras de roca fuente de dos formaciones (*Are* y *Spekk*) y cinco muestras de asfaltenos de tres crudos (campos Tyrinhas Nord (TN), Midgard (M) y Norne (N)).

Los autores indicaron que los *n*-alcanos originales de los crudos son isotópicamente más livianos que los *n*-alcanos producto de la pirólisis de sus asfaltenos ya que, de acuerdo con los modelos de fraccionamiento isotópico, los productos más ligeros son liberados en el primer proceso de maduración. Es decir, por las altas temperaturas utilizadas en la pirólisis comparadas con la temperatura en el sistema natural se reduce el efecto de fraccionamiento isotópico y generan *n*-alcanos isotópicamente más pesados (Figura 23). También pudieron diferenciar dos tipos de rocas fuente a partir de la composición isotópica de *n*-alcanos del querógeno pirólizado y del asfalteno proveniente del bitumen, asociando esta diferencia a un mayor aporte de materia orgánica terrestre generando valores $\delta^{13}\text{C}$ menos negativos. Además, el estudio permitió realizar correlaciones crudo-roca fuente.

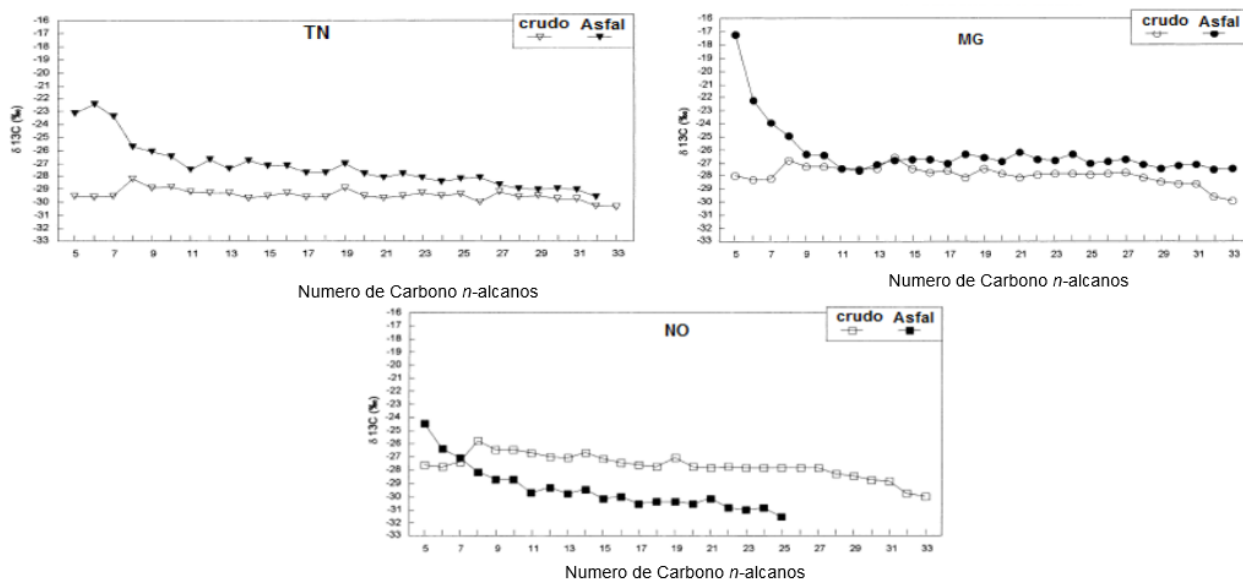


Figura 23. Comparación de *n*-alcanos de los crudos originales y el producto de la pirólisis de sus asfaltenos. *TN: Tyrinhas Nord; *M: Midgard; *N: Norne; *Asfal: Asfaltenos (tomado de Odden *et al.*, 2002).

El estudio de Sun *et al.* (2005) tuvo como objetivo determinar la magnitud y la dirección de los cambios isotópicos de carbono e hidrógeno en *n*-alcanos individuales durante la degradación microbiana, centrándose en determinar si la degradación severa causa fraccionamiento isotópico significativo en los *n*-alcanos C₁₄–C₂₉. Para el estudio se analizaron siete muestras de diferente grado de biodegradación a partir de las técnica GC-MS y CSIA-A, obteniendo que la composición isotópica del crudo total permanece sin cambios durante la biodegradación ligera a moderada permitiendo ser una herramienta útil en crudos biodegradados.

En cuanto a la composición isotópica de las fracciones del crudo, los hidrocarburos aromáticos, las resinas y los asfaltenos mostraron una tendencia de enriquecimiento en ¹³C contrario al valor de $\delta^{13}C$ de los saturados donde se hacen más negativos con el incremento de la biodegradación. Este último, valores de $\delta^{13}C$ de los saturados no son concordantes con los trabajos antes consultados, ya que los procesos de biodegradación generan un enriquecimiento de los valores $\delta^{13}C$.

Al evaluar el fraccionamiento isotópico en los compuestos individuales pudieron mostrar que el valor de $\delta^{13}\text{C}$ en *n*-alcanos remanentes de alto peso molecular ($>n\text{-C}_{19}$) permanece constante para muestras biodegradadas y ocurre un incremento sistemático del valor de $\delta^{13}\text{C}$ para *n*-alcanos de bajo masa molecular (*n*- C_{15} a *n*- C_{18}). Por lo tanto, los valores de $\delta^{13}\text{C}$ en *n*-alcanos de 19 átomos de carbono permiten correlacionar crudos biodegradados con su roca fuente. Cabe destacar que al evaluar la biodegradación anaeróbica pudieron obtener, a partir de variaciones en $\delta^{13}\text{C}$, que el sitio de carbono donde atacan las bacterias en los *n*-alcanos es C-2, es decir, que la biodegradación genera un efecto de fraccionamiento isotópico en un sitio específico asociado al carbono C-2.

Cortes *et al.* (2010), estudiaron muestras de crudos de los campos Cusiana, Cupiagua, Apiay, Castilla y Chichimene ubicados en la Cuenca Llanos Orientales de Colombia. Basado en los resultados de composición isotópica y la composición isotópica de compuestos individuales (*n*-alcanos) permitieron diferenciar los crudos y correlacionarlos con las rocas fuentes (cretácicas y cretácico-terciarias). Siendo los crudos Apiay, Castilla y Chichimene más enriquecidos en $\delta^{13}\text{C}$ con respecto a Cupiagua y Cusiana, lo que refleja el incremento de material orgánico tipo terrígeno.

3.5.- Marco geológico regional

La Cuenca Oriental de Venezuela está situada en la zona centro-este de Venezuela formando una depresión topográfica y estructural, limitada al sur por el curso del río Orinoco desde la desembocadura del río Arauca hacia el este hasta Boca Grande, siguiendo de modo aproximado el borde septentrional del Cratón de Guayana; al oeste por el levantamiento de El Baúl y su conexión estructural con el mencionado cratón que sigue aproximadamente el curso de los ríos Portuguesa y Pao y al norte, por la línea que demarca el piedemonte meridional de la Serranía del Interior Central y Oriental. Hacia el este la cuenca continua por debajo del Golfo de Paria, incluyendo la parte situada al sur de la Cordillera Septentrional de la isla de Trinidad y se hunde en el Atlántico al este de la costa del delta del Orinoco (González *et al.*, 1980).

Esta depresión tiene un área de 165000 km² y es asimétrica. El flanco sur está ligeramente inclinado hacia el norte y un flanco norte más tectonizado y con mayores

buzamientos, conectado a la zona plegada. De ambos flancos de la cuenca se ha obtenido producción de petróleo (González *et al.*, 1980).

La Cuenca Oriental de Venezuela es la segunda en importancia por su producción y reservas de petróleo. Esta se ha subdividido en tres subcuencas (figura 24): subcuenca de Guárico al oeste, que abarca el estado Guárico y parte del estado Anzoátegui; la subcuenca de Maturín que abarca a los estados Monagas y Anzoátegui; y la subcuenca de Paria al noreste, que abarca el Golfo de Paria y parte del estado Sucre (González *et al.*, 1980; WEC, 1997).



Figura 24. Localización de la Cuenca Oriental de Venezuela (tomado de González *et al.*, 1980).

En cuanto a la evolución de la cuenca, la misma estuvo desde el Paleozoico apoyada sobre el borde estable del cratón de Guayana. Suaves movimientos de levantamiento y hundimiento provocaron las transgresiones y regresiones importantes para el desarrollo de la cuenca. Su prehistoria se sitúa en el Devono-Carbonífero (hace 350 millones de años). Se reconoce tres ciclos sedimentarios separados, generados entre periodos principales de orogénesis y luego de largos periodos de erosión (figura 25) (González *et al.*, 1980).

La primera transgresión ocurre durante el Paleozoico medio-superior, donde se produjo la sedimentación de las formaciones Carrizal y Hato Viejo, consideradas transicionales.

Seguido, levantamiento vertical del borde cratónico y retirada general del mar hacia el norte. Comienzo de un largo periodo de erosión.

La segunda gran transgresión comienza en el Barriniense con la sedimentación preferente, en el flanco norte, de calizas y areniscas (Formación Barranquin), seguida de calizas espesas y lutitas (formaciones Borracha y Chimana). Por otro lado, la sedimentación en el flanco sur fue de intercalaciones de caliza, arenisca y lutita (Formación El Cantil). En Cenomaniense – Coniaciense, hubo una cobertura marina desarrollándose un ambiente pelágico y condiciones euxínicas en el norte sedimentándose la Formación Querecual y hacia el sur ambientes marinos-costeros, desarrollase la Formación Tigre. Continúa la sedimentación sobre la Formación Querecual; se desarrolla la Formación San Antonio. Seguidamente, el periodo regresivo es evidente con la Formación San Juan que se grada lateralmente hacia el norte en las lutitas de la Formación Vidoño (González *et al.*, 1980).

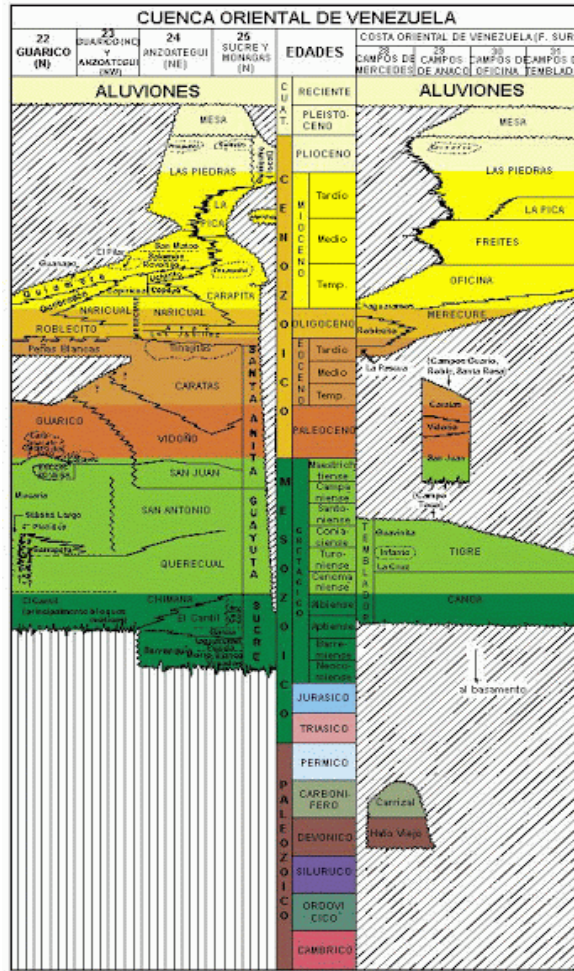


Figura 25. Columna estratigráfica de Sucre-Monagas (tomado del Léxico Estratigráfico de Venezuela, 2011).

En el Paleoceno ocurre el levantamiento de las masas metamórficas delimitando hacia el sur una extensa cuenca donde se depositaron sedimentos del ciclo Terciario inferior. En el Terciario superior (Neógeno) se producen cambios fundamentales en la configuración definitiva de la cuenca. En la parte norte de Guárico la sedimentación se hace predominantemente continental (González *et al.*, 1980).

3.6 Marco geológico local

La Subcuenca de Maturín constituye la principal unidad petrolífera de la Cuenca Oriental. Podría afirmarse que la deformación estructural y los acunamientos de las unidades estratigráficas hacia el sur definen dos dominios operacionales: uno al norte del Corrimiento de Piritál y otro al sur. La subcuenca, limita al norte con la Faja Piemontina

de la Cordillera del Caribe al sur con el Escudo de Guayana, al oeste con el Arco de El Baúl y al este con la subcuenca de Guárico, está separada arbitrariamente por el Marco de Urica (González *et al.*, 1980).

La estratigrafía de la Serranía del Interior Oriental representa en buena parte la sedimentación del flanco norte de la Subcuenca de Maturín: una espesa y compleja secuencia sedimentaria que abarca desde el Cretácico inferior hasta el Pleistoceno. El flanco sur, en cambio, presenta una estratigrafía más sencilla, con el Grupo Temblador en su parte inferior, como representante del Cretácico, y un Terciario suprayacente de edad fundamentalmente Oligoceno-Pleistoceno, en el que se alternan ambientes fluvio-deltaicos y marinos someros, hasta su relleno final de ambientes continentales (WEC, 1997).

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación se presenta la metodología que fue empleada para cumplir con los objetivos de esta investigación geoquímica.

4.1. Muestreo

Las muestras seleccionadas fueron los crudos A5, A6 y A8 del campo Corozo, Subcuenca Maturín. El criterio principal para la selección de las muestras parte de que el crudo A5 se ha utilizado en los laboratorios de PDVSA-INTEVEP como material de referencia en análisis como: fracción C_{15} , biomarcadores saturados y aromáticos y análisis elementales. Sin embargo, el pozo A5 fue cerrado en el año 2011, por lo que fueron seleccionados adicionalmente crudos de otros pozos para estudiar la trazabilidad de la metodología de determinaciones de relaciones isotópicas en compuestos específicos de *n*-alcanos (CSIA-A).

Los pozos A6 y A8 (figura 26), se encuentran cercanos al pozo A5. Estos crudos no han sido influenciados por ningún proceso de recuperación, y además, son crudos muy pocos alterados, por lo tanto son candidatos a material de referencia para análisis de crudos pertenecientes a la Cuenca Oriental de Venezuela.

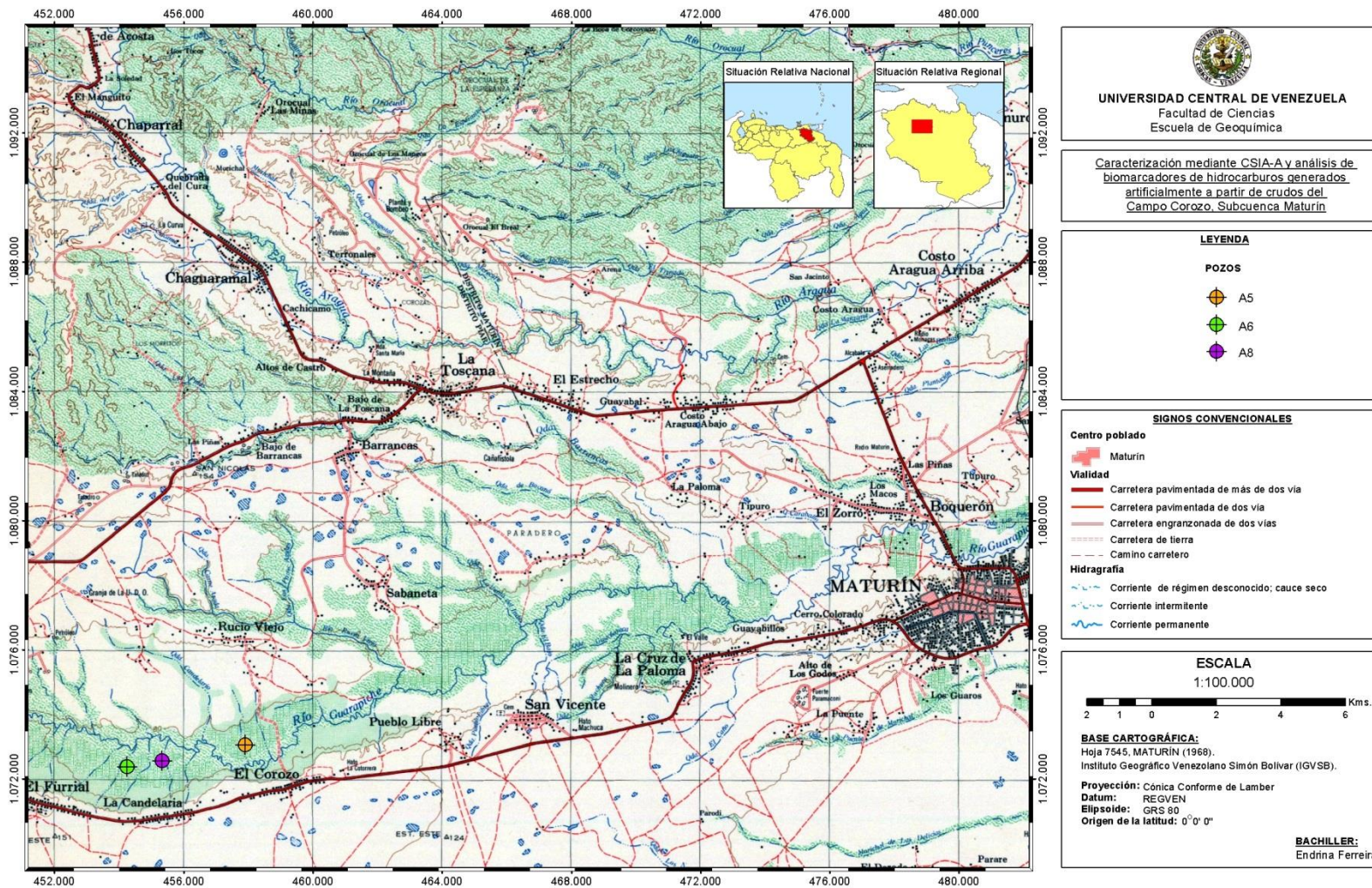


Figura 26. Zona en estudio, campo Corozo, Subcuenca Maturín, Cuenca Oriental de Venezuela.

4.1.1. Método de muestreo

El muestro se realizó la segunda semana de enero del año 2015, el mismo consistió en obtener crudo de los cabezales de pozo del A6 y A8. Para ello fue colocado un sistema de trasvase en el cabezal de pozo, el sistema de tubos y llaves que permiten el control de la presión al momento de envasar el crudo (figura 27).

Con la finalidad de eliminar todo el crudo remanente en las líneas de conducción del sistema de producción y obtener un crudo lo más parecido al que se encuentra en el pozo, fue desalojado una cierta cantidad de líquido. La llave de la conexión fue abierta poco a poco. La colección del crudo fue realizada en recipientes de botellas de polietileno lineal no pigmentadas con una capacidad de 2 litros. Al culminar con el muestro se retiraron todas las conexiones del cabezal de pozo.



Figura 27. Llaves y conexiones en cabezal de pozo.

4.2. Preparación de muestras.

La preparación de las muestras consistió en obtener las fracciones del crudo. Los asfaltenos fueron separados y purificados para posteriormente ser utilizados en la pirólisis anhidra, así como, la obtención de los hidrocarburos saturados e hidrocarburos aromáticos para ser analizados por GC-EM y CG-IREM. En la figura 28 se presenta el esquema experimental.

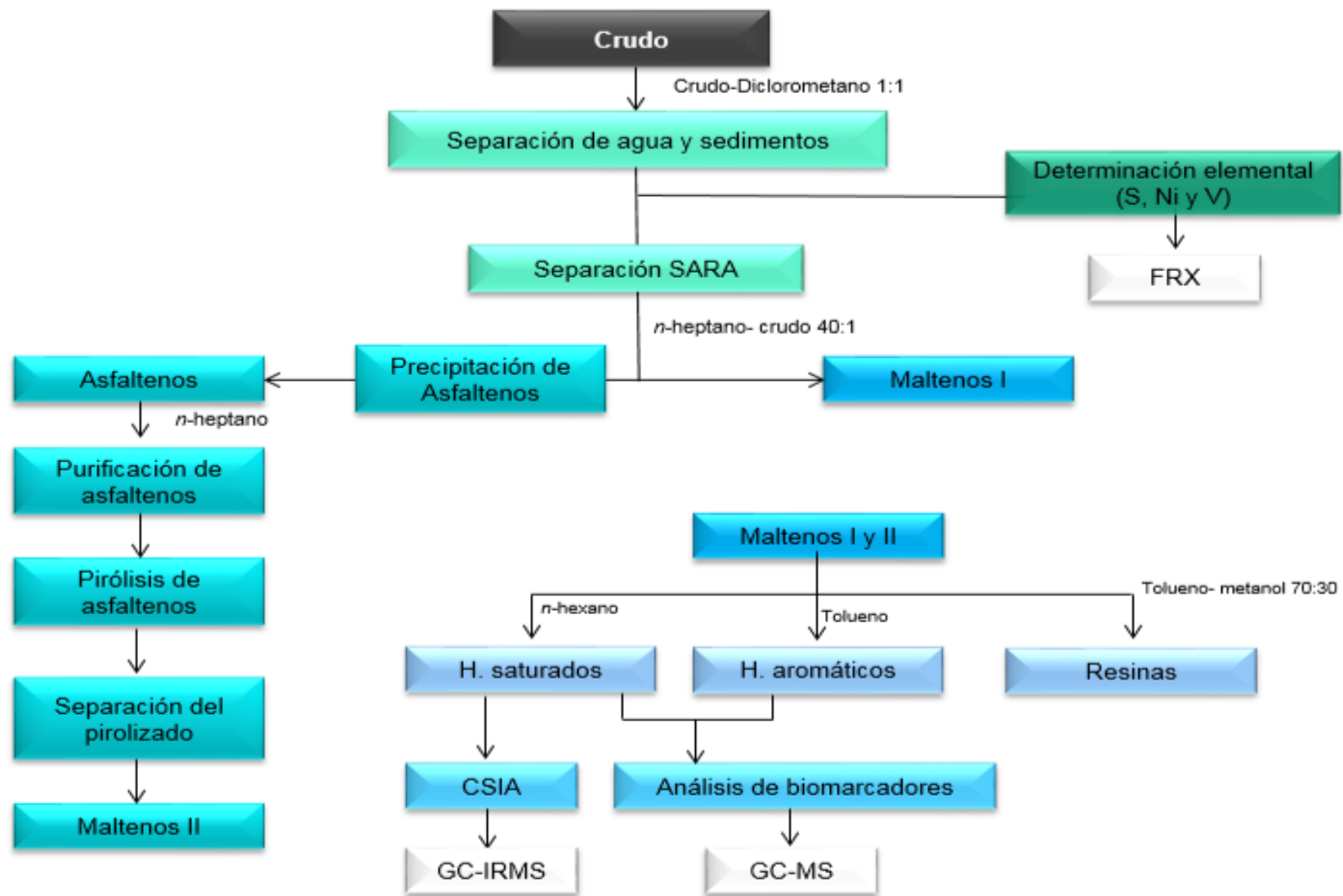


Figura 28. Esquema Experimental.

4.2.1. Separación de agua y sedimentos

Esta etapa consistió en la limpieza de las muestras para obtener crudos libres de agua y sedimentos. Para ello, fueron disueltos los crudos en diclorometano en una relación 1:1 v/v (crudo/ diclorometano) (Leal *et al.*, 2011). Las soluciones generadas fueron colocadas en una centrifuga a 2000 revoluciones por minuto (rpm) durante 15 minutos en un equipo marca Centrifuga International Equipment Company (IEC) MODEL K (figura 29), lo que permitió la separación de agua y sedimento del crudo.



Figura 29. Centrifuga International Equipment Company (IEC) MODEL K.

La fase superior estuvo constituida por crudo-diclorometano y la fase inferior por resto de crudo, agua y sedimentos tal como se observa en la figura 30. Posteriormente, el exceso de disolvente se rotaevaporó en un equipo marca Buchi por un tiempo aproximadamente de 15 minutos a una temperatura de agua de 60°C y a una presión de 836 mbar. Por último, las muestras fueron colocadas en la campana hasta obtener un peso constante para asegurar la eliminación del disolvente.

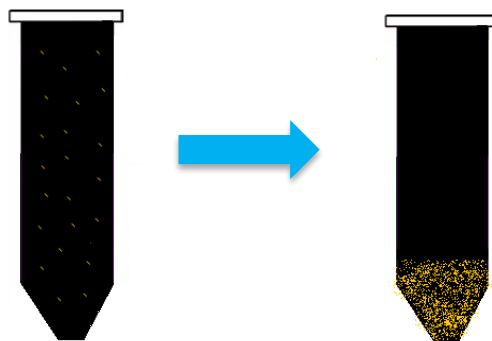


Figura 30. Separación por densidad de los sedimentos y agua del crudo

4.2.2. Precipitación de asfaltenos

Para la precipitación de asfaltenos se pesó aproximadamente 3,50 g de crudo y se agregó *n*-heptano frío a una relación crudo-solvente 1:40 v/v (López y Pasquali, 1988). La mezcla se agitó en ultrasonido marca Cole-Parmer 8892 (figura 31) por 15 minutos y luego se colocaron en refrigeración durante 20 horas. Realizada la precipitación, se colocaron los envases en la centrifuga a 3000 rpm durante 15 minutos (Vásquez, 2007; Faraco, 2011), lo que permitió observar las dos fases: los asfaltenos y el sobrenadante correspondiente a los maltenos (figura 32). Los asfaltenos fueron separados de los maltenos por decantación.

Con la necesidad de tener suficiente cantidad asfaltenos para realizar las réplicas de pirólisis, se precipitaron asfaltenos 16 veces del crudo A6. Para los crudos A5 y A8 se necesitó cuatro precipitaciones para llegar a la cantidad necesaria. Es importante destacar que los asfaltenos fueron homogenizados, una vez secos.



Figura 31. Ultrasonido Cole-Parmer 8892.

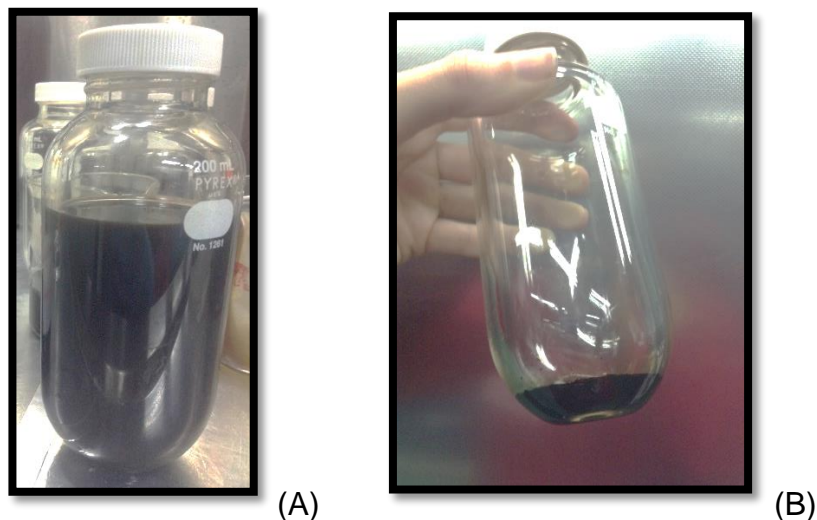


Figura 32. (A) Envase con maltenos y asfaltenos (B) asfaltenos luego de la decantación de los maltenos.

Finalmente, los maltenos disueltos en *n*-heptano fueron colocados en balones para rotoevaporar con el fin de eliminar el solvente en exceso y obtener los maltenos. Tanto los asfaltenos como los maltenos fueron secados en la campana por un día.

4.2.3. Purificación del asfaltenos

Para separar los hidrocarburos sorbidos a los asfaltenos, se utilizó un sistema soxhlet utilizando *n*-heptano por 48 horas (figura 33) (Cassani y Eglinton, 1986; Vásquez, 2007), ya que estos hidrocarburos (sorbidos) pueden presentar alguna alteración y contaminar los hidrocarburos generados.



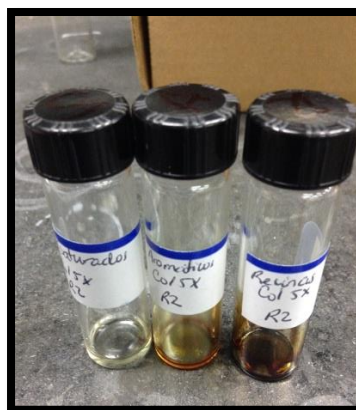
Figura 33. Sistema de extracción Soxhlet.

4.2.1. Separación SAR

Los maltenos obtenidos por la precipitación de asfaltenos fueron separados por cromatografía de adsorción en columna. La misma estuvo compuesta por alúmina neutra como fase estacionaria. Cada fracción se separó dependiendo de la interacción que existe entre la fase estacionaria y la fase móvil. Los hidrocarburos saturados fueron eluidos utilizando *n*-hexano, los hidrocarburos aromáticos con tolueno y las resinas con una mezcla tolueno/metanol (70/30 v/v) (figura 34 (A)). Las fracciones de hidrocarburos aromáticos y resinas separadas fueron colocadas en el rotaevaporador por un tiempo estimado de 15 minutos a una temperatura de agua de 60°C y a una presión de 836 mbar para eliminar exceso de solvente. En el caso de los hidrocarburos saturados fueron dejados en la campana ya que la temperatura de ebullición del *n*-hexano es de 68°C. Por último, todas las fracciones fueron trasvasadas a viales para su cuantificación (figura 34 (B)) (López y Lo Mónaco, 2010).



(A)



(B)

Figura 34. (A) Columna de cromatografía de adsorción; (B) Fracciones SAR.

4.3. Pirólisis anhidra en asfaltenos

Primero se prepararon las ampollas, para ello fueron pulverizados los asfaltenos en un mortero de ágata y colocados en una cámara de vacío para liberar la humedad que

podiera contener la muestra. Aproximadamente 100 mg de muestra de asfaltenos secos fueron introducidos a la ampolla (figura 35). Los restos de muestras dentro del segmento tubular de la ampolla fueron evitados con el calentamiento de las ampollas a 60°C y la utilización de un pitillo y un embudo para introducir la muestra a la ampolla.

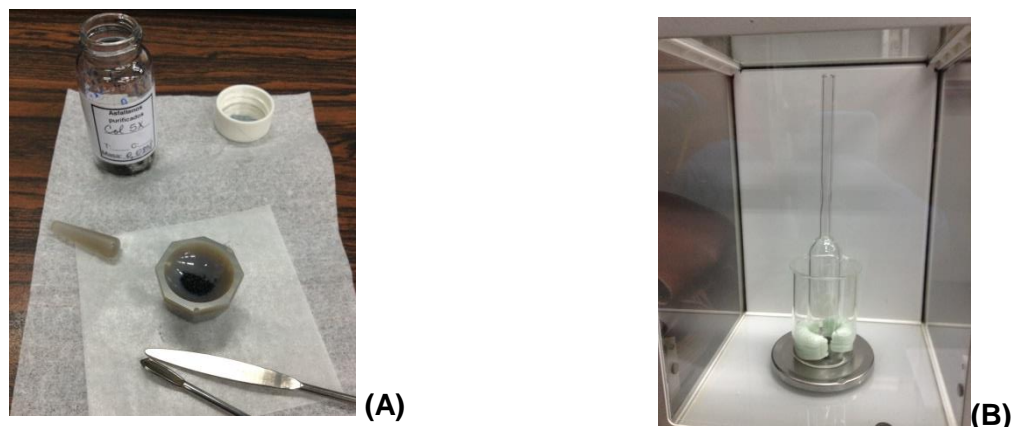


Figura 35. (A) Pulverización de los asfaltenos; (B) Ampollas para la pirólisis de asfaltenos en la balanza.

Para generar el vacío en las ampolla, fueron acopladas las ampollas a la conexión Swagelok de la línea de vacío manteniendo inicialmente las llaves de cada puerto cerrado (figura 36). Con una bomba rotatoria fue realizado el prevacío en la línea de vacío alcanzando un vacío de 10^{-2} mbar. Luego, se retiró todo el aire presente dentro de cada ampolla por separado. Para ello se abrió una de las llaves de los puertos correspondiente a cada ampolla (lentamente para evitar arrastrar la muestra al realizar el vacío) se esperó a que se alcanzara 10^{-2} mbar para abrir la siguiente llave. Para evitar la contaminación con el aceite de la bomba rotatoria y aumentar la eficiencia del vacío fue colocada una trampa con nitrógeno. Con todas las llaves de los puertos abiertas, fue realizado alto vacío (mayor a 10^{-4} mbar) con una bomba turbomolecular por un tiempo de 2 horas. Finalmente, las ampollas fueron selladas con un soporte de gas-oxígeno (figura 37) (Rubisten *et al.*, 1978).



(A)



(B)

Figura 36. (A) Línea de vacío con diez puertos; (B) Introducción de las ampollas a la línea de vacío.

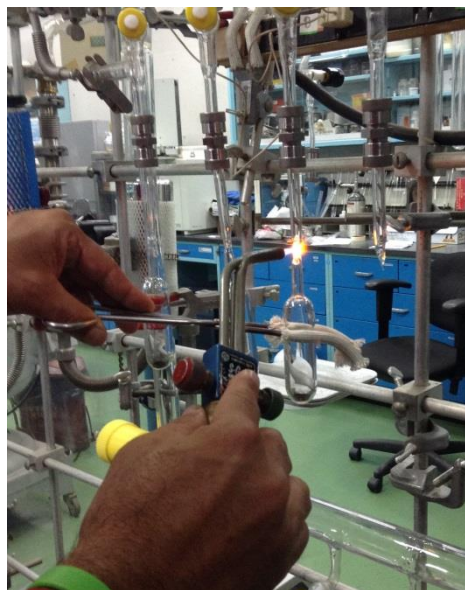


Figura 37. Sellado de las ampollas.

Las ampollas con las muestras de asfaltenos fueron colocadas dentro de una mufla por 72 horas a una temperatura entre 300 y 330°C. Culminado el tiempo, se retiraron las ampollas y se dejaron enfriar a temperatura ambiente y con un corta vidrios se marcó alrededor de cada una de las ampollas. Para reducir la presión, por los gases generados,

las mismas fueron colocadas en nitrógeno líquido (Rubisten *et al.*, 1978). Por último, un pequeño golpe permitió romper las ampollas para retirar los gases generados.

Con la finalidad de separar los maltenos generados de los asfaltenos y analizar las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos, las ampollas se colocaron en dedales de celulosas para ser partidas con un martillo. Luego, los dedales con el pirolizado fueron llevados a un sistema soxhlet agregándole *n*-heptano por 48 horas (Cassani y Eglinton, 1986). La separación SAR del pirolizado fue realizada como se explica en la sección 4.2.1.

4.4. Métodos Analíticos

4.4.1. Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas

Las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos del crudo, y las obtenidas por la pirólisis anhidra fueron analizadas por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM). La muestra fue inyectada en el cromatógrafo de gases donde la columna de cromatografía separa los compuestos. Los componentes individuales aislados pasan inmediatamente al espectrómetro de masas, y son impactados por electrones. Cada uno de estos componentes es registrado en forma de pico en una cromatograma de masas e identificando mediante su respectivo espectro de masas (Peters *et al.*, 2005). Con el objeto de estudiar los biomarcadores de las fracciones, fueron seleccionados los iones presentados en la tabla 2.

Tabla 2. Iones seleccionados para el análisis de biomarcadores.

Grupo	m/z
Acíclicos	99
Cíclicos	191, 177, 217, 218,
Aromáticos	253, 231, 178, 128, 192, 184, 198

Se utilizó un cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas (*MS Agilent 5973 Network Mass Selective Detector*) con una columna capilar de 60 m de largo, 250

μm de diámetro y $0,25 \mu\text{m}$ de diámetro interno. La temperatura de inyección fue de 275°C con un flujo continuo de helio de $1\text{mL}/\text{min}$. Las condiciones de operación de la rampa de calentamiento son mostradas en la figura 38. El equipo está ubicado en el Instituto de Tecnología Venezolana para el Petróleo (INTEVEP) en Los Teques, estado Miranda.

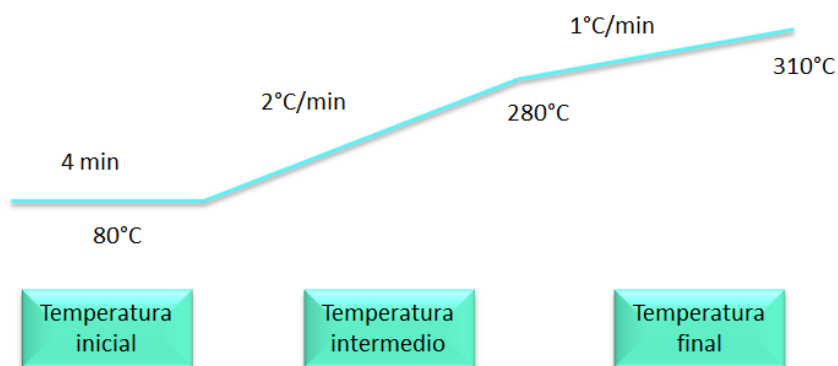


Figura 38. Rampa de calentamiento del equipo *MS Agilent 5973 Network Mass Selective Detector*.

4.4.2. Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas de relaciones isotópica

La fracción saturada fue analizada por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas-razón isotópica (GC-IREM). El equipo de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masa de relaciones isotópica se divide en tres equipos: cromatógrafo de gases, *Thermo Scientific Trace GC Ultra*; periférico interface (controlador del presión y flujo) *Thermo Scientific GC Combustion III* y espectrómetro de masa de relaciones isotópica, *Thermo Scientific Delta V*.

El análisis de las muestras mediante GC-IREM (figura 39), conocido como CSIA-A, consiste en separar los compuestos individuales a través de cromatografía de gases. Los compuestos separados son convertidos en un gas que representa isotópicamente a la muestra original. La conversión cuantitativa de cada compuesto a dióxido de carbono, cuando se desea investigar los isótopos de carbono, es realizada mediante una combustión (oxidación). Seguido es removida el agua producida por la combustión. El

gas derivado de cada compuesto, es introducido en un espectrómetro de masas de flujo continuo para el análisis isotópico (Cincinelli *et al.*, 2012).

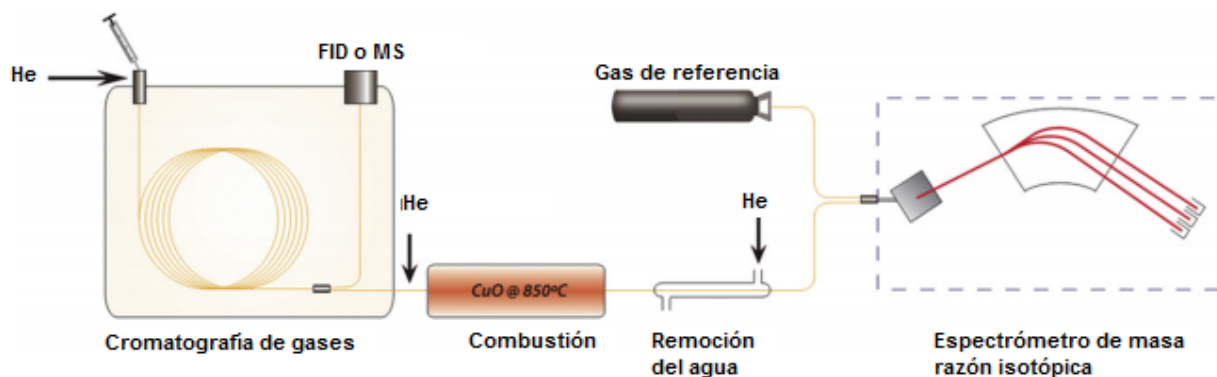


Figura 39. Esquema del equipo del cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas de relaciones isotópicas para el análisis isotópico de compuestos específico. (tomado de Cincinelli *et al.*, 2012).

La separación por IREM de los diferentes isótopos de un mismo compuestos es basada en la diferencia en la relación masa/carga. El analito es ionizado por una fuente de iones por el impacto de electrones, formando un haz de iones acelerado en un campo magnético que separa los isótopos de acuerdo a su relación masa/carga. Los haces de iones separados son detectados por copas de Faraday para cada uno de los haces de iones. Finalmente, la corriente de iones son amplificadas y convertida en una señal digital para su procesamiento (Cincinelli *et al.*, 2012).

El equipo de cromatografía presenta una columna capilar de 60 m de largo, 0,32 mm de diámetro y $0,25\mu\text{m}$ de diámetro interno. La temperatura de inyección es de 275°C y el flujo de gas de arrastre es de 1,5 mL /min a una temperatura de 30°C por 3 min. Las condiciones de operación de la rampa de calentamiento son mostradas en la figura 40. La temperatura del reactor de oxidación es de 980°C y el de reducción 650°C .

El equipo de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas de relación isotópica (GC-IREM) está ubicado en el Instituto de Tecnología Venezolana para el Petróleo (INTEVEP) en Los Teques, estado Miranda.

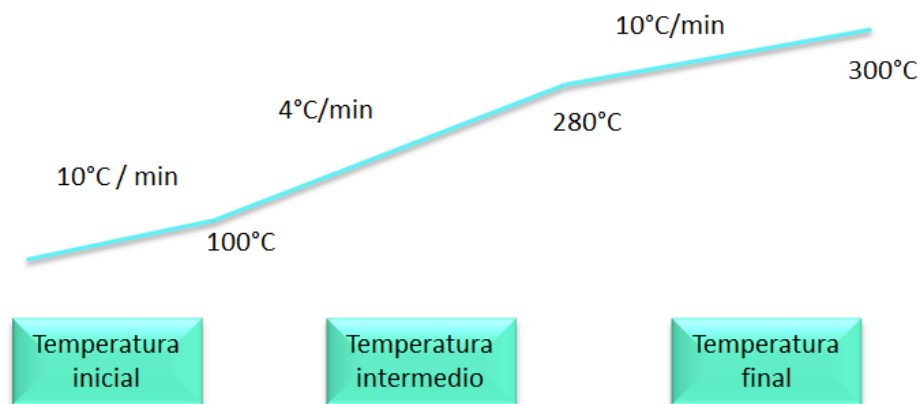


Figura 40. Rampa de calentamiento de Thermo Scientific Trace GC Ultra.

4.4.3. Determinación Elemental

La determinación de vanadio (V), níquel (Ni) y azufre (S) fue realizada a través de un equipo de fluorescencia de rayos X *Bruker AXS S4 EXPLORER* (figura 41) ubicado en el laboratorio de Analítica de PDVSA-INTEVEP. Las condiciones del análisis consistieron en una atmosfera de helio con una velocidad de rotación de la muestra dentro de la cámara de 0,5 rev/s por un tiempo de dos minutos para la determinación de azufre y de ocho minutos para la determinación de vanadio y níquel. Las muestras fueron irradiadas por un haz de rayos X policromático provenientes de un tubo de Rodio (Rh). Los detectores usados fueron de flujo para vanadio y azufre, y de centello para níquel.

El procedimiento consistió en pesar aproximadamente 7g de crudo y colocarlo en una capsula de plástico de 37mm. Las mismas fueron protegidas con una película plástica de mylar de 3,6 μ para ser colocadas en un porta muestra y poder ser trasladadas a la cámara de análisis del espectrómetro mediante un brazo automático.



Figura 41. Equipo de fluorescencia de rayos X Bruker AXS S4 EXPLORER.

4.5. Tratamientos de datos

Los cromatogramas de masas obtenidos por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masa (GC-EM) fueron elucidados utilizando el software *Peakview* 2007. Este permitió visualizar los cromatogramas de masas e integrar los picos de los biomarcadores. A partir de ello, se realizaron los cálculos correspondientes a las relaciones de los biomarcadores, el análisis cualitativo de los patrones de distribución y la comparación de los datos obtenidos antes y después de la pirólisis.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos del análisis de los hidrocarburos saturados y aromáticos del crudo y los obtenidos por la pirólisis de asfaltenos mediante la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas de acuerdo a los compuestos identificados en los cromatogramas de masas. De ellos, se determinó las relaciones más utilizadas en la literatura para establecer semejanzas y diferencias de los resultados obtenidos antes y después de la pirolisis, en cuanto al tipo de materia orgánica y la litología de la roca fuente generadora del crudo bajo estudio. Conjuntamente, correlacionar los crudos y sus pirolizados a partir de los resultados obtenidos a través de la técnica de análisis isotópico de compuestos específicos en *n*-alcanos del crudo y los obtenidos por la pirólisis de asfaltenos.

5.1. Características físicas y elementales de los crudos

Los tres crudos bajo estudio del campo Corozo (A5, A6 y A8), Subcuenca Maturín presentan una gravedad API (tabla 3) que permite clasificarlos como crudo liviano el A5 y medianos los crudos A6 y A8. Con respecto a la composición física, fue realizado el diagrama ternario de SARA (figura 42) donde se puede observar una diferencia entre las muestras A6 y A8 con respecto a la muestra A5. A partir de estas características se puede sugerir que pertenecen a diferentes familias de crudo.

Tabla 3. Concentraciones de las fracciones constituyentes de los crudos (hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos) y su gravedad API.

	A5	A6	A8
Gravedad API	30,97	27,07	26,87
Hidrocarburos saturados (%) $\pm 5,03$	62,80	54,29	52,04
Hidrocarburos sromáticos (%) $\pm 1,73$	25,73	29,03	32,66
Resinas (%) $\pm 3,34$	7,97	9,84	11,90
Asfaltenos (%) $\pm 0,03$	3,50	6,84	3,39

Considerando que los crudos presentan concentraciones de hidrocarburos saturados e hidrocarburos aromáticos mayores al 52% y 25% respectivamente, se sugiere que no presentan características de biodegradación importante (Lo Mónaco *et al.*, 1999). Al observar el diagrama ternario (figura 42) propuesto por Tissot y Welte, (1984), los crudos

muestran una distribución de hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos y resinas más asfaltenos que los definen como crudos normal. Esta característica se corrobora mediante el análisis por cromatografía de gases de los hidrocarburos saturados, específicamente en los *n*-alcanos, el cual se observa el levantamiento de la línea base (figura 49).

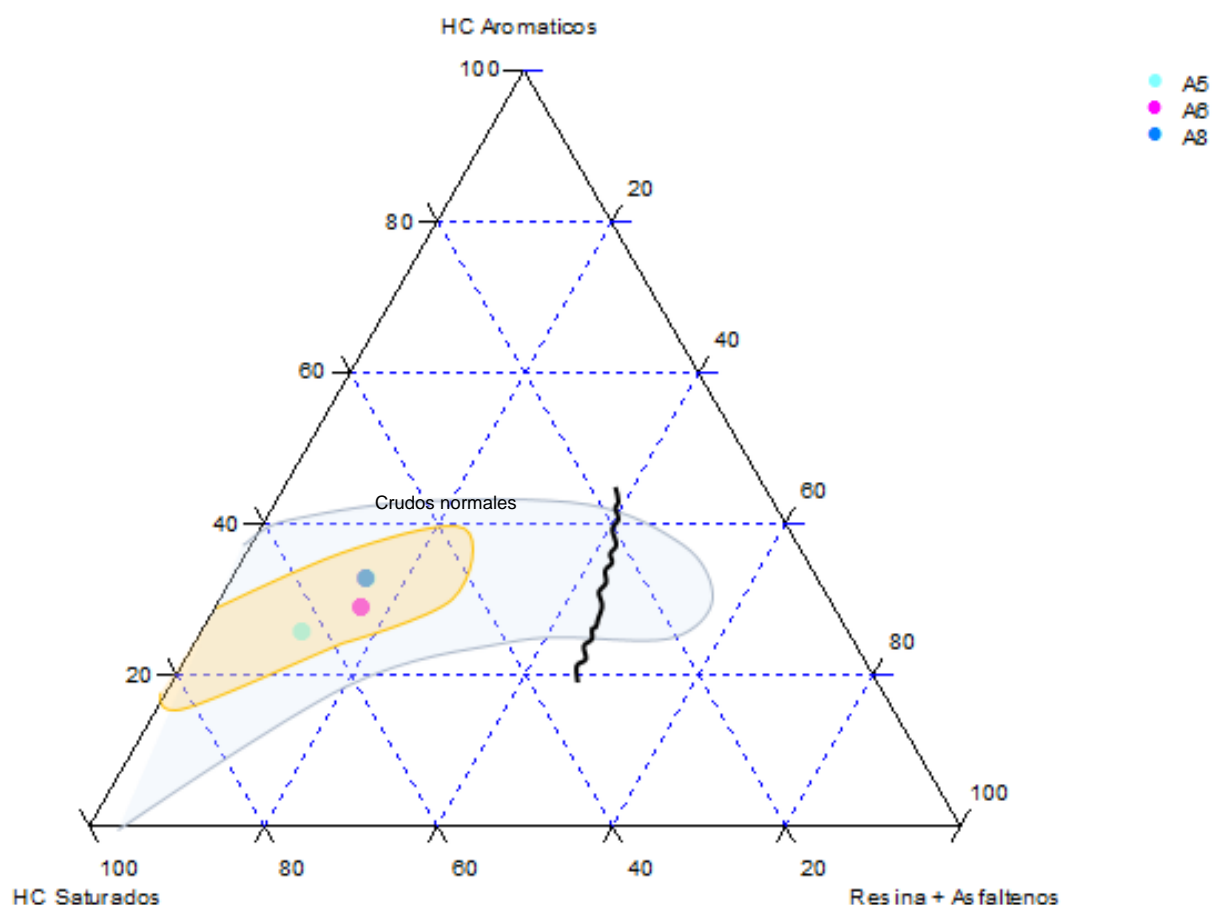


Figura 42. Diagrama ternario de la composición SARA (Tissot y Welte, 1984)

En relación a la composición elemental, Ferreira (2014) determinó la concentración de vanadio-níquel y azufre a través de las técnicas de espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) y análisis elemental (LECO), respectivamente. Pese a lograr resultados con buena reproducibilidad, la interpretación obtenida a partir de estos resultados no coincidían con la interpretación realizada por biomarcadores. Por esta razón se decidió realizar la determinación a través de la técnica de Fluorescencia de rayos-X.

Los resultados obtenidos a partir de fluorescencia de rayos-X se muestran en la tabla 4, y en ella se observa que la concentración absoluta de vanadio es mayor que la concentración absoluta de níquel para los tres crudos, en consecuencia la relación V/Ni presenta valores mayores a uno. Esto indica que las condiciones de sedimentación de la roca fuente fueron anóxicas debido a que a estas condiciones el vanadio se encuentra reducido (vanadilo) y puede formar complejos tetrapirrólicos (porfirina), por su parte, el níquel se asocia a los sulfuros (Alberdi, 1987; Abubakr *et al.*, 2010). Es importante destacar que las rocas fuentes características de estas condiciones de sedimentación contienen calizas, margas o lutitas calcáreas (Lewan y Maynard, 1982; Lewan 1984; López, 2015).

Tabla 4. Composición Elemental de los crudos.

	A5	A6	A8
Vanadio (ppm) ± 1	10	77	50
Níquel (ppm) ± 1	4	14	10
Vanadio/ Níquel	2,5	5,5	5,0
Vanadio/ (V+Ni)	0,71	0,85	0,83
Azufre (%) $\pm 0,02$	0,478	1,22	1,23

Por su parte en la figura 43 se muestra el gráfico del ambiente de sedimentación en función de la correlación de vanadio vs. níquel propuesto por Galarraga *et al.*, (2008). En él se puede observar que los crudos A6 y A8 están ubicados en la zona de ambiente de sedimentación marino anóxico relacionado a rocas fuentes de tipo lutitas carbonáticas. En el caso de la muestra A5 está ubicados en la zona de ambiente de sedimentación marino disódico- óxico.

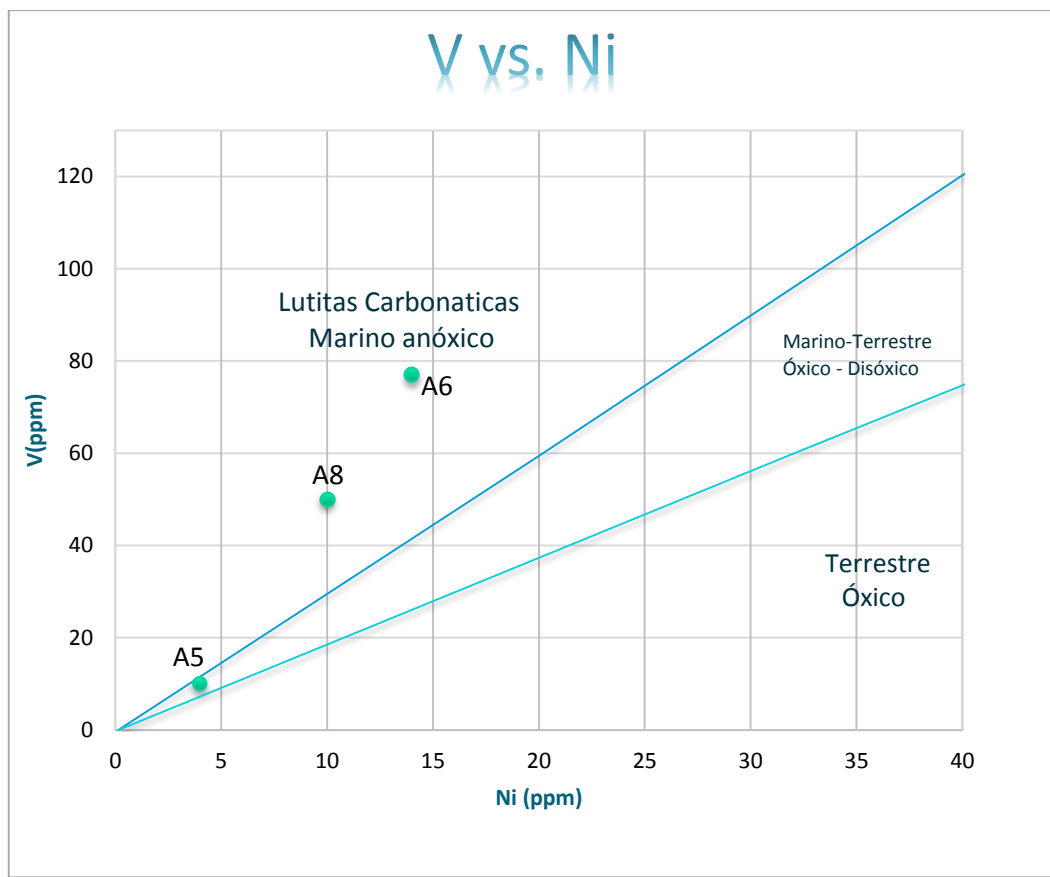


Figura 43. Ambiente de sedimentación definido en función de la concentración de vanadio con respecto a níquel para los crudos estudiados (Galarraga *et al.*, 2008).

La representación gráfica de la relación $V/(V+Ni)$ vs. la concentración de azufre (figura 44) propuesta por Lewan (1984) y denominada diagrama de Lewan, permite agrupar a los crudos A6 y A8 hacia características paleoambientales de sedimentación más anóxicas que el crudo A5

Los crudos A6 y A8 se ubican en un régimen III, es decir, que las condiciones de sedimentación son anóxicas- euxínicas. En este ambiente de sedimentación, el vanadio (VO^{+2}) está disponible contrario al níquel (Ni^{+2}) debido a que este último tiene mejor afinidad con los iones sulfuros.

Por su parte, el crudo A5 se ubica en un régimen II, indicando según Lewan (1984) que las condiciones de sedimentación fueron menos anóxicas. En este ambiente tanto el vanadio (VO^{+2}) como el níquel (Ni^{+2}) están disponible para acomplejarse pero la presencia de iones sulfuros o hidroxilos impide su disponibilidad.

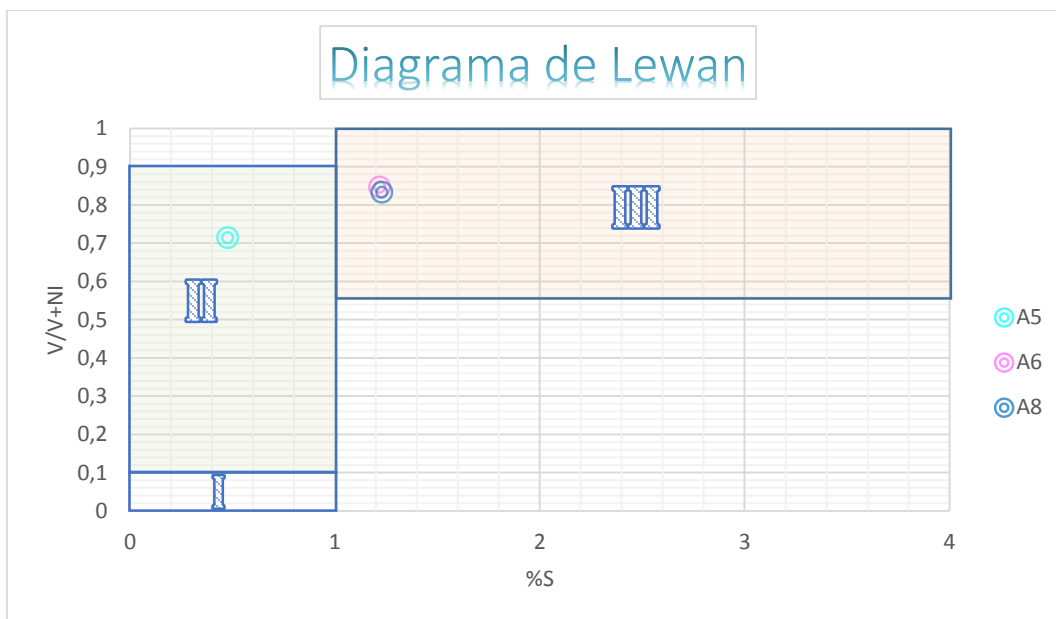


Figura 44. Diagrama de Lewan para los crudos A5, A6 y A8.

En relación al contenido de azufre (tabla 4) se observa que la concentración promedio de los crudos A6 y A8 es de 1,23 y la concentración del crudo A5 es de 0,48. Estos valores son considerados por Lewan, (1984) como crudos de baja concentración de azufre. Cabe destacar que este elemento se encuentra en mayor proporción en las fracciones correspondientes a resinas y asfaltenos, fracciones presentes en el crudo en baja proporción (8 y 12% de resinas; 3 y 7% de asfaltenos). Al comparar los crudos, se observa que A6 y A8 presentan un mayor contenido de azufre que el crudo A5, coincidiendo con los crudos que presentan el mayor contenido de resinas y asfaltenos. La diferencia en la concentración de azufre entre los crudos puede deberse a variación en la litología de la roca fuente o a los diferentes grados de madurez de la roca fuente. La variación en el contenido de azufre entre los crudos apoya la idea de que pertenecen a diferentes familias.

En este mismo orden de idea, Alberdi *et al.*, (1996) plantean tres familias de crudos en la Cuenca Oriental de Venezuela a partir de la relación V/Ni (figura 45). Dos de ellas son: la familia A que presenta una relación V/Ni de 3,6 con un rango de valores de 2,8 a 4,4. Esta familia de crudo abarca los campos de la parte norte de la cuenca (Jusepín, Orocuál, Quiriquire), área mayor Oficina y campos vecino; y la familia B, presenta una relación de V/Ni de 5,21 con un rango de valores de 4,8 a 6,0. Esta familia de crudo

abarca los crudos occidentales de las áreas Junin y Boyaca (antiguamente conocidos como Zuata y Machete, respectivamente) situados en la Faja Petrolífera del Orinoco.

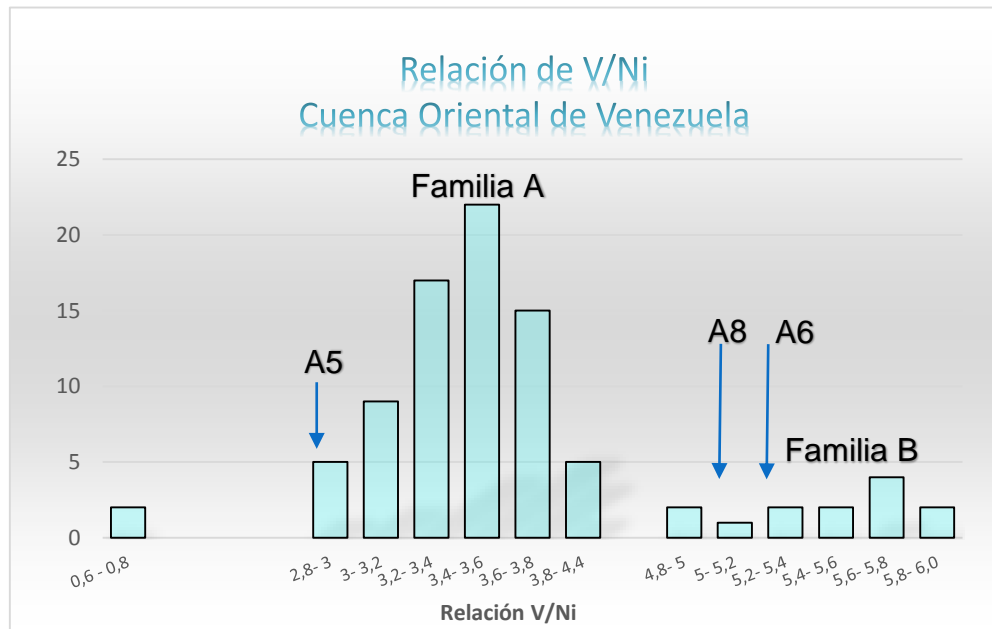


Figura 45. Histograma para la relación V/Ni en los crudos de la Cuenca Oriental de Venezuela (tomado de Alberdi, 1987). Las flechas indican la ubicación aproximada de los crudos bajo estudio.

Comparando esta información con los crudos bajo estudio, se tiene que el crudo A5 presenta una relación $V/(V+Ni)$ de 0,71 y una relación V/Ni de 2,5, es decir, que podría pertenecer a la familia A. Los crudos A6 y A8 con un promedio de la relación $V/(V+Ni)$ de 0,84 y de V/Ni de 5,25 podrían pertenecer a la familia B. Es importante destacar que al ser la relación V/Ni similar entre estos dos crudos, 5 y 5,5 respectivamente, podrían provenir de la misma roca fuente.

A continuación se presentan un conjunto de gráficos donde se compara las diferentes características de los crudos. Esto nos indica la existencia de dos familias de crudos (figura 46, 47 y 48).

En la figura 46 se graficó la concentración de azufre contra la gravedad API, observándose un mayor contenido de azufre en las muestras de menor API, lo cual tiene sentido debido a que al disminuir la gravedad API un mayor contenido de resinas y asfaltenos, fracciones donde se encuentra el azufre, está presente en el crudo.

Igualmente se distinguen dos familias de crudos, una conformada solo por A5 y la otra por A8 y A6.

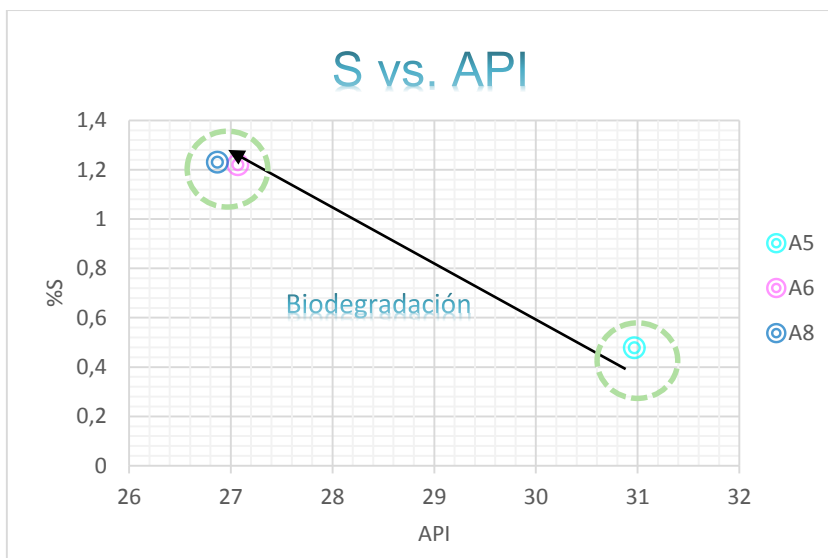


Figura 46. Gráfico de la concentración de azufre (%m/m) vs. gravedad API.

En los tres gráficos se observa como los crudos A6 y A8 se encuentran muy cercanos a diferencia del crudo A5, evidenciando la existencia de dos familias de crudos. A partir de los datos discutidos, la diferencia que existe entre estos crudos puede ser asociado a variaciones litológica de la roca fuente.

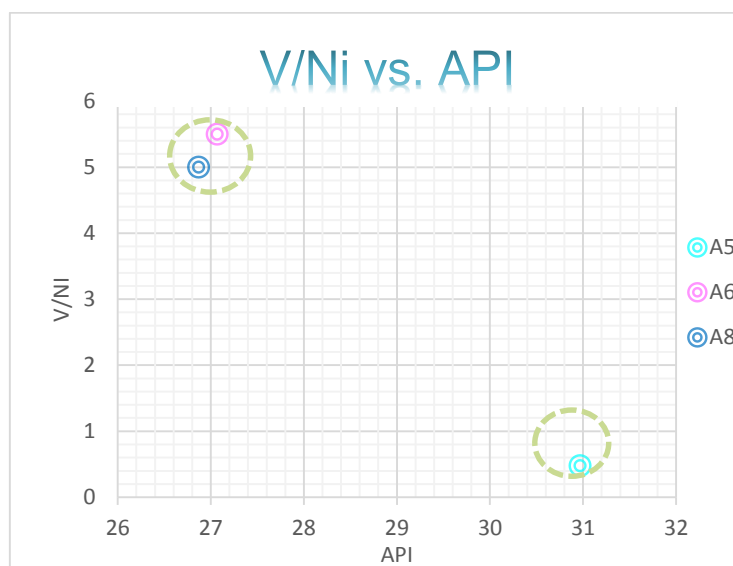


Figura 47. Gráfico de la relación entre las concentración de vanadio y níquel (V/Ni) vs. la gravedad API (°).

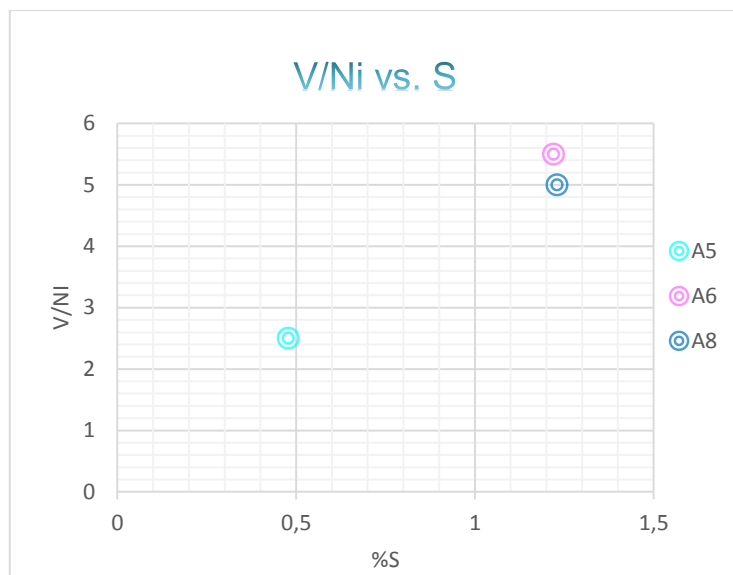


Figura 48. Gráfico de la relación entre las concentración de vanadio y níquel (V/Ni) vs. la concentración de azufre (%m/m).

Partiendo de la existencia de dos familias de crudo, se sugiere que existen dos pulsos distintos de crudos a los yacimientos y la diferencia en cuanto a las características fisicoquímicas y composicional podría deberse a rocas fuente con cambios en las condiciones redox durante la sedimentación o crudos provenientes de diferentes rocas fuente.

Un ejemplo de variación litológica se tiene que el Grupo Guayuta, considerado la principal roca fuente de la Cuenca Oriental de Venezuela (Talukdar, *et al.*, 1985). Este grupo comprende las formaciones Querecual y San Antonio, y presenta cambios en las condiciones redox durante la etapa de sedimentación. En la parte inferior de la Formación Querecual, la relación V/Ni es mayor a 8 y $V/(V+Ni)$ es aproximadamente 0,88 reflejando condiciones de sedimentación euxínicas. Hacia la parte superior de la Formación Querecual existe un decrecimiento de las condiciones euxínicas con una relación V/Ni menor a 1,7 y $V/(V+Ni)$ aproximadamente de 0,55 (López, 2015).

Gómez, (2006) indica que la parte superior de la sección tipo presenta margas sedimentadas bajo un régimen disódico y el resto de la litofacies está compuesta por calizas laminadas y masivas en un régimen más anódico, con una concentración de azufre en un rango entre 0,3% y 1,5% (López, 2015).

La Formación San Antonio, formación supreyacente a la formación Querecual, presenta condiciones menos reductoras con una relación V/Ni menor a 2,5 y V/(V+Ni) correspondiente a 0,63 (Lugo *et al.*, 2009).

5.2. Composición Molecular

En esta sección se presentan y discuten los cromatogramas de masas y las relaciones entre los biomarcadores que son utilizados para caracterizar crudos y poder compararlos con los resultados generados por la pirólisis de asfaltenos.

La caracterización de los crudos fue realizado por Ferreira, (2014) se obtuvo resultados no concluyentes en cuanto a la determinación de ambiente de sedimentación; razón por la cual, en este estudio fueron generados nuevamente los cromatogramas de masas m/z 191, 217 y 218. A pesar de esta iniciativa de interpretar con buenos resultados analíticos, de igual manera, se obtuvo ligeros levantamiento de la línea base de los cromatogramas de masas m/z 217 y 218, a causa de una alta dilución de la muestra en diclorometano para poder ser inyectado en el equipo.

5.2.1. Tipo de materia Orgánica

Los parámetros geoquímicos utilizados permitieron inferir el tipo de materia orgánica asociada a la roca fuente que dio origen a los crudos, utilizando los cromatogramas de masas m/z 99, 191, 217 y 218.

En los cromatogramas de masas m/z 99 de los tres crudos se puede observar una distribución unimodal con máximos alrededor de $n\text{-C}_{17}$ a $n\text{-C}_{19}$ y una disminución progresiva de los n -alcanos de mayor masa molecular a partir de $n\text{-C}_{22}$ (figura 49). Este tipo de características permite inferir que las dos familias de crudos provienen de una roca fuente constituida mayoritariamente por materia orgánica de origen sapropélico, ya que estos organismos están constituidos por n -alcanos y n -ácidos grasos de bajo peso molecular. Aunque hay que considerar la madurez de los crudos (característica que será discutida en la sección 5.2.3), ya que esta modifica el patrón de distribución de los crudos a través de la generación de n -alcanos de menor masa molecular.

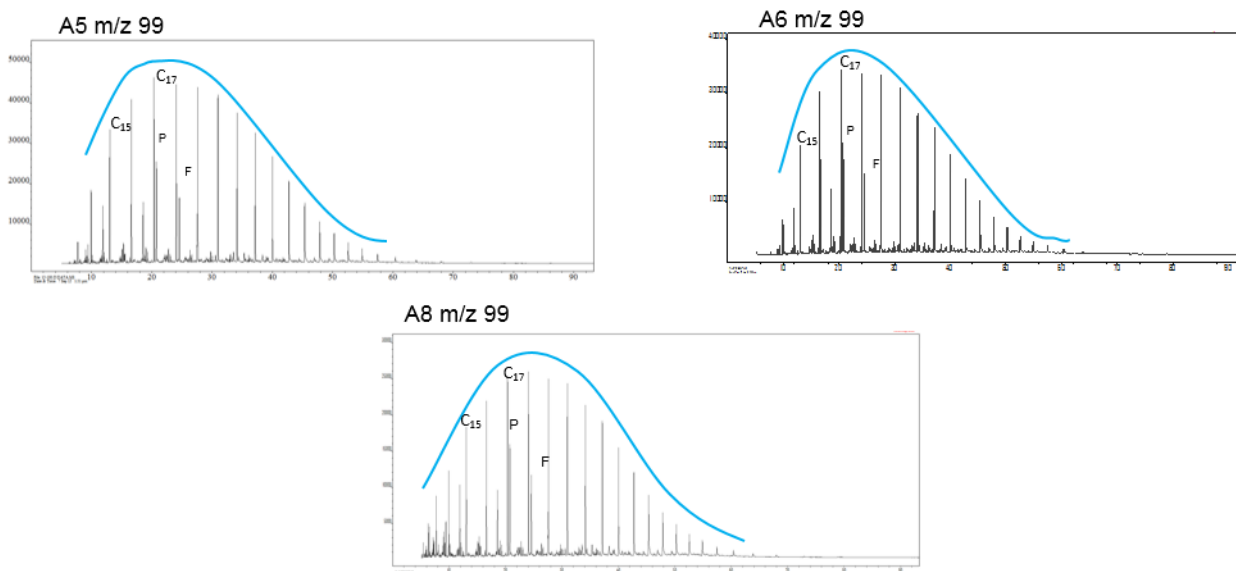


Figura 49. Cromatogramas de masas ion m/z 99: (a) A5, (b) A6 y (c) A8.

En cuanto a los cromatogramas de masas m/z 191 de los tres crudos bajo estudio (figura 50) (anexo 4) se observa que todas las muestras presentan señales claras e intensas de los terpanos tricíclicos. La predominancia del terpano tricíclico C₂₃₋₃ respecto al terpano tetracíclico C₂₄₋₄ (tabla 5), indica que el tipo de materia orgánica es de origen sapropélico ya que el C₂₃₋₃ proviene de organismos procaríoticos algal marino (Tissot y Welte, 1984) y el C₂₄₋₄ asociado a materia orgánica terrestre (Aquino Neto *et al.*, 1983; Volkman *et al.*, 1989 en Oung, 1993; Peters *et al.*, 2005).

Tabla 5. Areas de terpanos C₂₃₋₃ y C₂₄₋₄ e índice de oleanano para los crudos estudiados.

Parámetros	A5	A6	A8
Abundancia relativa C ₂₃₋₃	1.087.859	441.988	402.857
Abundancia relativa C ₂₄₋₄	125.230	63.101	58.258
Índice de oleanano	8,32	9,03	8,89

A8 m/z 191

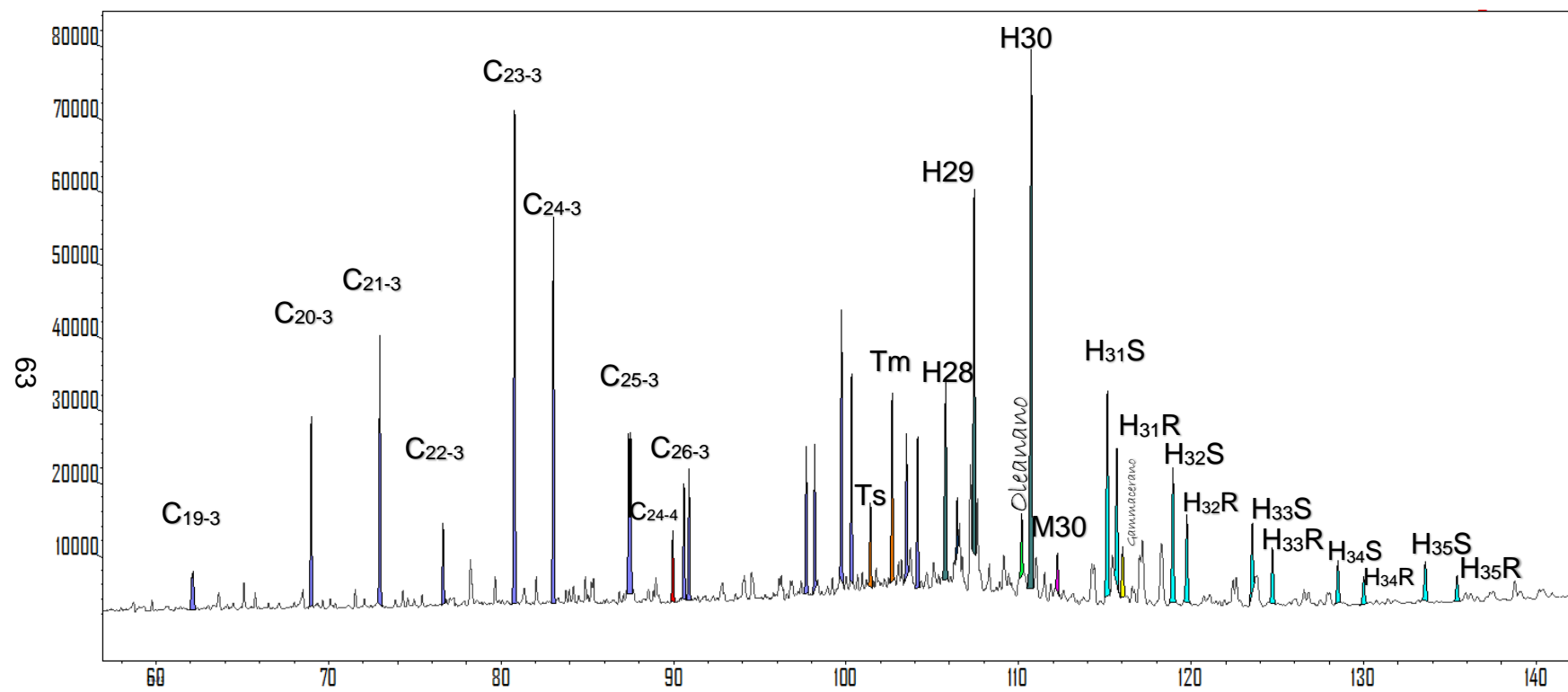


Figura 50. Cromatogramas de masas ion m/z 191 del crudo A8.

También se puede observar la presencia de 18 α (H)-oleanano (figura 50) (anexo 4), biomarcador relacionado con compuestos originados de betulina y otros triterpenoides pentacíclicos que son producidos por angiospermas, plantas terrestre con flores. El Índice de Oleanano indica que valores mayores al 30% sugiere un alto aporte de materia orgánica (Peters *et al.*, 2005). Sin embargo, su ausencia en crudos no niega el aporte de material orgánica de tipo terrestre, solo indica que no hubo contribución de plantas angiospermas en el material sedimentado (López, 2013). El índice de Oleanano determinado para la muestras con valores entre 8-9 % (tabla 5), sugiere un bajo aporte de materia orgánica terrestre a la cuenca.

Por su parte, los esteranos identificados en los cromatograma de masas m/z (figura 51) (anexos 5 y 6) muestran que las dos familias de crudos presentan una predominancia del esterano C₂₇ seguido del C₂₈ y C₂₉, respectivamente (figura 52). Los esteranos C₂₇ y C₂₈ son asociados a organismos acuáticos como zooplancton y fitoplancton mientras que el esterano C₂₉ son asociados a plantas superiores y a algas marrones (Peters *et al.*, 2005). Esta predominancia del esterano C₂₇ en los crudos estudiados permite sugerir que hubo un mayor aporte de materia orgánica marina que terrestre a la cuenca.

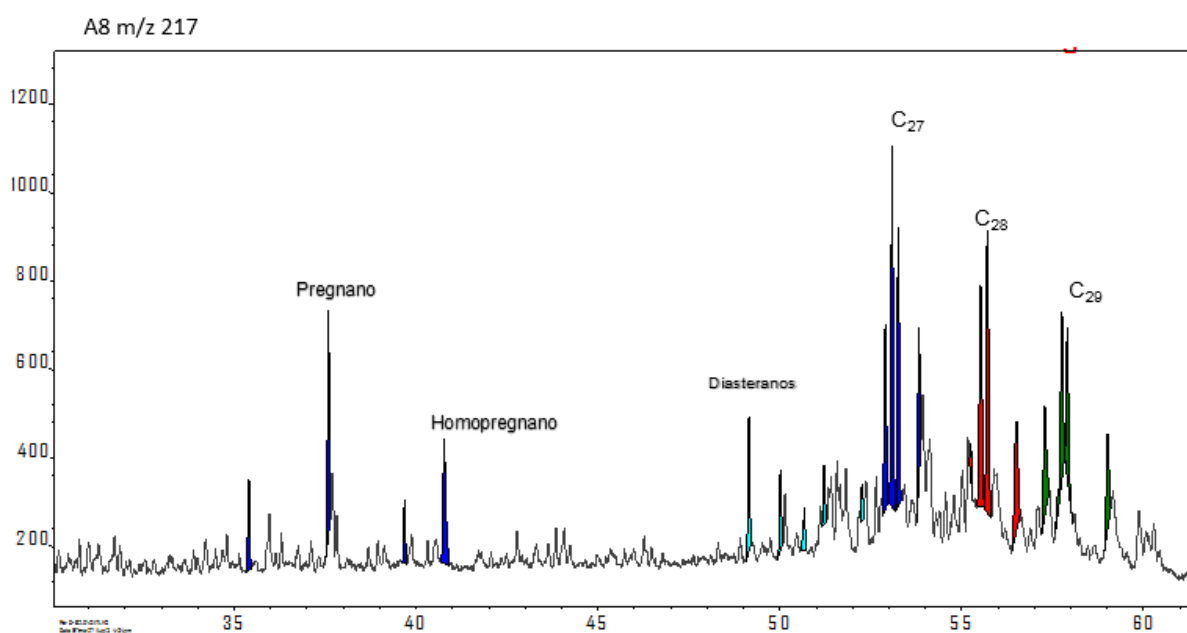


Figura 51. Cromatogramas de masas ion: (a) m/z 217 y (b) m/z 218 del crudo A8.

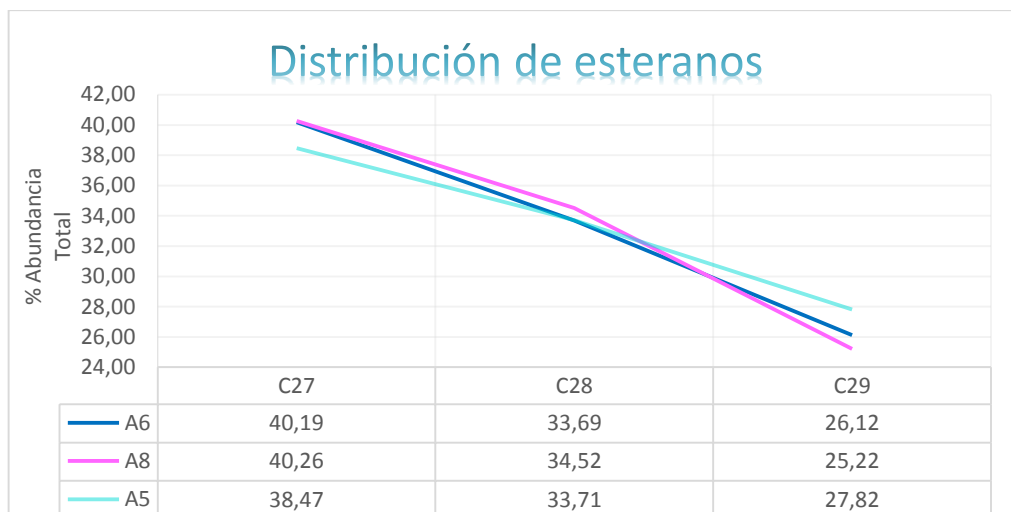


Figura 52. Patrón de distribución de los esteranos para los crudos estudiados.

Por otro lado, en la figura 53, se puede observar que en el diagrama ternario de los esteranos, las muestras se ubican en la región de materia orgánica marina, fitoplancton. Cabe acotar que las regiones en el diagrama son ubicadas de acuerdo a los organismos precursores de los esteranos (Killops y Killops, 2005).

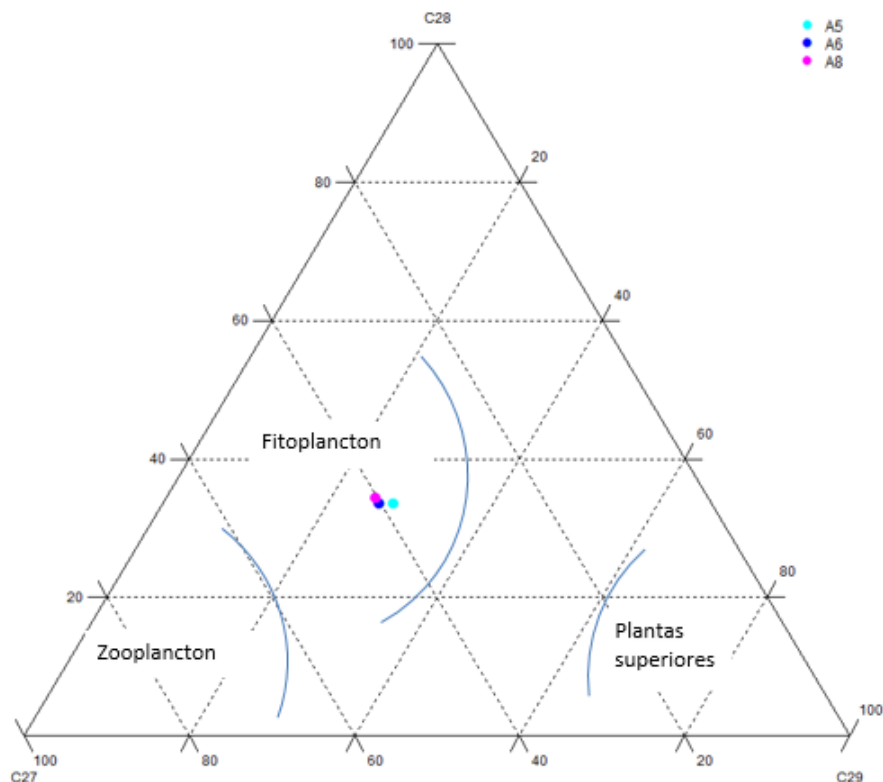


Figura 53. Diagrama ternario para fuente de materia orgánica (Killops y Killops, 2005).

En resumen, los parámetros geoquímicos estudiados permitieron proponer que el tipo de materia orgánica que generó a los crudos fue marina con bajo aporte de terrestre, debido a la presencia de oleanano. En cuanto a los cromatogramas de masas m/z 99, la distribución de los *n*-alcanos unimodal es reflejo del mayor aporte de materia orgánica sapropélica respecto a la terrestre o a un nivel de madurez (inicio de ventana).

5.2.2. Condiciones paleoambientales del ambiente de sedimentación

Las condiciones paleoambientales de la roca fuente generadora de los crudos A5, A6 y A8 fueron evaluadas a través de los cromatogramas de masas m/z 99, 191, 217 y 198.

Los isoprenoides pristano y fitano, identificados en el cromatograma de masas m/z 99 (figura 49), han sido utilizados como indicativo de condiciones oxido-reductoras (Didyk *et al.*, 1978; Labrador *et al.*, 1995; Lo Mónaco *et al.*, 1999; Peters *et al.*, 2005). Ellos provienen principalmente de la cadena fitol de la clorofila, la cual es desprendida durante la diagénesis temprana en la columna de agua (Killops y Killops, 2005). De acuerdo al potencial redox en el ambiente de sedimentación, la cadena fitol puede sufrir procesos de oxidación generando en mayor proporción pristano o proceso de reducción generando en mayor proporción fitano. Basado en esto, la relación entre ambos indica las condiciones redox durante la diagénesis (Didyk *et al.*, 1978; Tissot y Welte, 1984). Las relaciones pristano/ fitano de las muestras presentan valores entre 1,3 a 1,4 (tabla 6); indicando que, el isoprenoide pristano se encuentra en una mayor abundancia por lo tanto las condiciones de sedimentación fueron moderadamente reductoras (Labrador *et al.*, 1995).

Tabla 6. Relaciones de biomarcadores indicadoras de condiciones paleoambientales determinadas en los crudos estudiados.

Parámetros	A5	A6	A8
Pristano/fitano	1,42	1,38	1,37
Diasterano/ Esterano	0,62	0,41	0,37
Gammacerano (%)	7,67	8,88	9,03
C ₂₄ /C ₂₃	0,79	0,72	0,73
C ₂₂ /C ₂₁	0,21	0,30	0,32
C ₃₅ S+R / C ₃₄ S+R	0,81	1,00	0,99

La representación gráfica de fitano/ n -C₁₈ vs. pristano/ n -C₁₇ (figura 54) permite observar que todos los crudos se agrupan en la zona correspondiente a crudos de materia orgánica mixta generados a partir de un querógeno tipo II a III, térmicamente maduros y de un ambiente moderadamente reductor. Coincidiendo con las condiciones de sedimentación inferidas a partir de gráficos de vanadio-niquel.

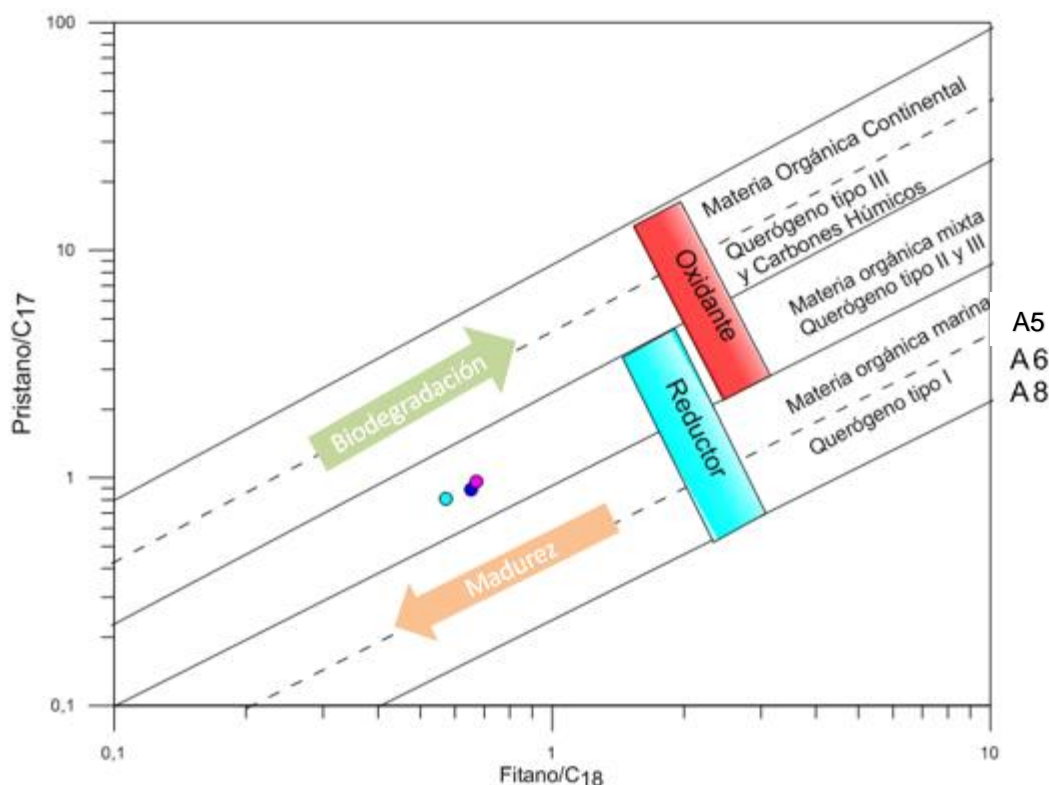


Figura 54. Gráfico de fitano / n -C₁₈ vs. pristano/ n -C₁₇ de los crudos bajo estudio (Hunt, 1995).

Por su parte, la representación gráfica de los homohopanos (figura 55) presenta un patrón de distribución en escalera para la muestra A5 indicando condiciones subóxicas, y un patrón de distribución en V, no muy claro, para las muestras A6 y A8, indicando condiciones anóxicas. Por su parte, una relación empleada como indicador de las condiciones redox y tipo de litofacies del ambiente de sedimentación en los homohopanos es la relación $C_{35} S+R / C_{34} S+R$, donde valores mayores a 0,6 indican que la roca carbonática o lutita marina fue sedimentada bajo condiciones menos óxicas (Peters *et al.*, 2005). En la tabla 6 se puede observar que los valores se encuentran entre 0,99 y 1,00 para la familia B (crudos A6 y A8) y 0,81 para la familia A (crudo A5), es decir, que la roca fuente generadora fue sedimentada bajo condiciones moderadamente reductoras. Lo que confirma la información obtenida sobre las condiciones de sedimentación en los parámetros previamente discutidos.

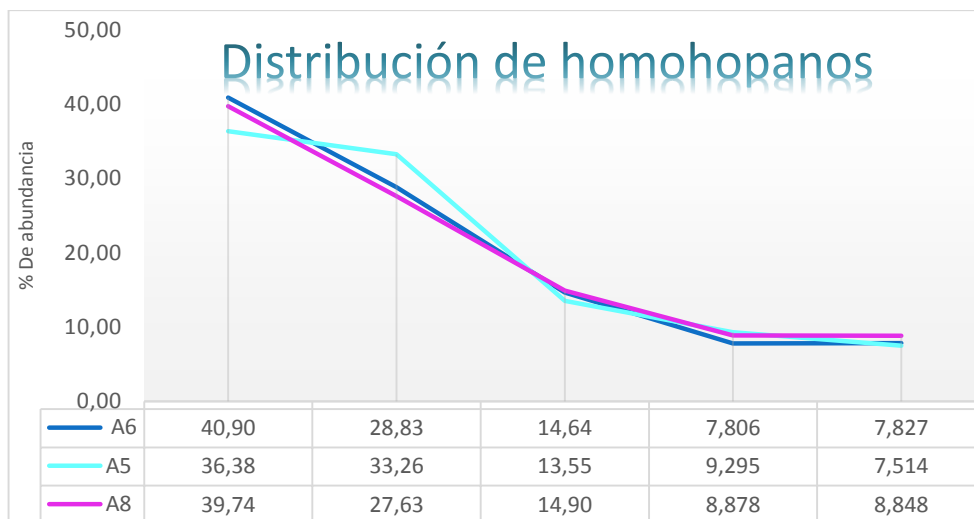


Figura 55. % de abundancia de los homohopanos.

Por lo que se refiere a litología de la roca fuente, en la representación gráfica de la relaciones terpanos tricíclicos C_{26-3}/C_{25-3} vs. terpanos pentacíclicos $C_{31}R/C_{30}$ hopanos (figura 56) y las relaciones de terpanos tricíclicos C_{22-3}/C_{21-3} vs. C_{24-3}/C_{23-3} (figura 57) se puede observar que los crudos fueron generados por roca fuente tipo lutitas marinas. Estos gráficos fueron realizado por Peters *et al.*, (2005) a través del estudio de más de 500 muestras de crudos alrededor del mundo, permite distinguir las litologías de las rocas fuentes generadoras.

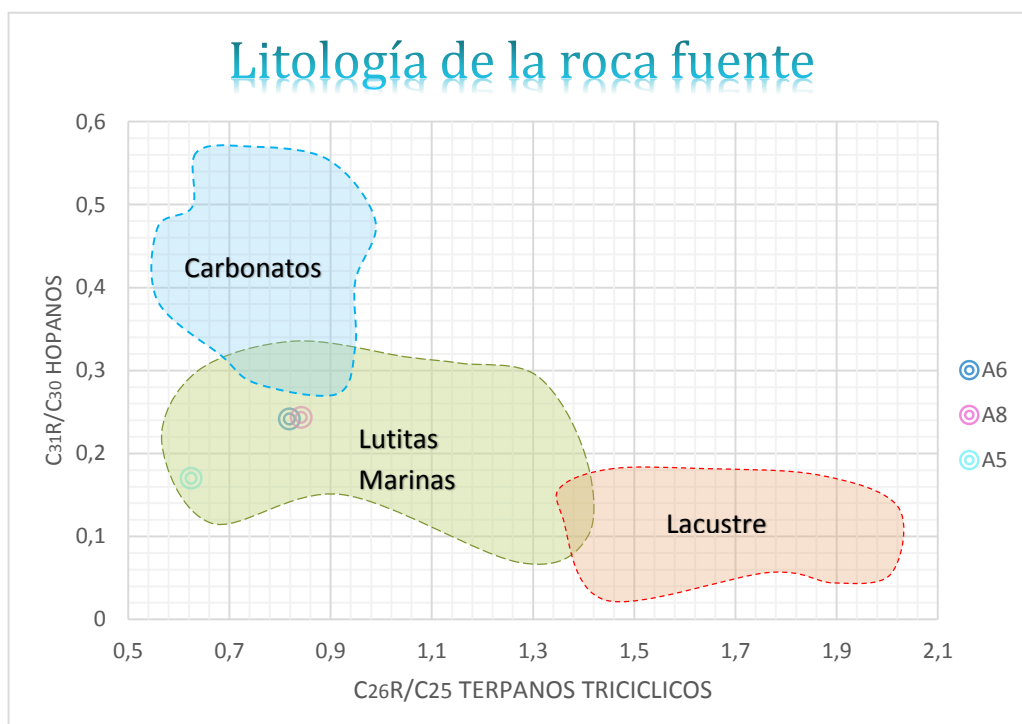


Figura 56. Tipo de litología de la roca fuente a partir de las relaciones C_{26-3}/C_{25-3} vs. $C_{31}R/C_{30}$ hopano (Peters *et al.*, 2005)

Litología de la roca fuente

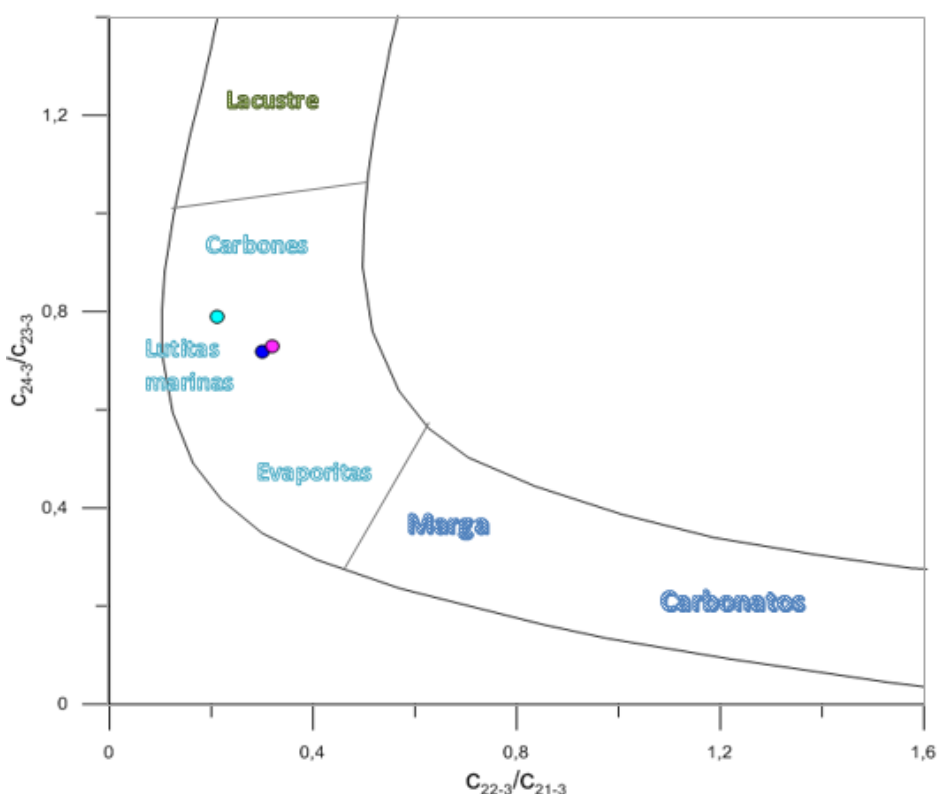


Figura 57. Tipo de litología de la roca fuente a partir de las relaciones C_{22-3}/C_{21-3} vs. C_{24-3}/C_{23-3} (Peters *et al.*, 2005).

Por otra parte, la relación de los diasteranos, identificados en el cromatograma de masas m/z 217, permite distinguir crudos generados de rocas fuente del tipo lutita o margas con caliza a partir de la abundancia relativa de los diasteranos respecto a los esteranos (Mello *et al.*, 1988). La transposición de los metilos en los carbonos 10 y 13 a las posiciones 5 y 14 de los esteranos C_{27} , C_{28} , C_{29} y C_{30} ocurre durante la diagénesis y son catalizados por los sitios ácidos en minerales arcillas, tales como montmorillonita o illita (Sieskind *et al.*, 1979). En la tabla 6 se puede observar que el crudo A5 presenta una relación diasterano/ esterano de 0,6 y los crudos A6 y A8 una relación de aproximadamente 0,4. Al presentar valores mayores a 0,4 da apoyo a una roca fuente con presencia de material siliciclástico (Gobras y Escobar, 2012).

De manera similar ocurre $C_{27} 18 \alpha$ -22, 29,30 trisnorneohopano y $C_{27} 17 \alpha$ 22, 29,30-trisnorhopano. La transformación de Tm a Ts puede estar catalizada por minerales de arcillas presentes en la roca, razón por la cual los crudos provenientes de rocas fuentes carbonáticas presentan una baja relación a diferencia de crudos proveniente de lutitas marinas (Peters *et al.*, 2005). Es por ello, que la representación

gráfica de $Ts / (Ts + Tm)$ vs. diasterano/(diasterano+regulares) esterano C_{27} permite determinar la litología de la roca fuente. En el gráfico (figura 58) se observa la diferencia entre las muestras A6 y A8, respecto a la muestra A5. Las muestras A6 y A8 se ubican en la zona de crudos provenientes de rocas fuentes tipo lutitas anóxicas; mientras que la A5 no se ubica en las áreas delimitadas.

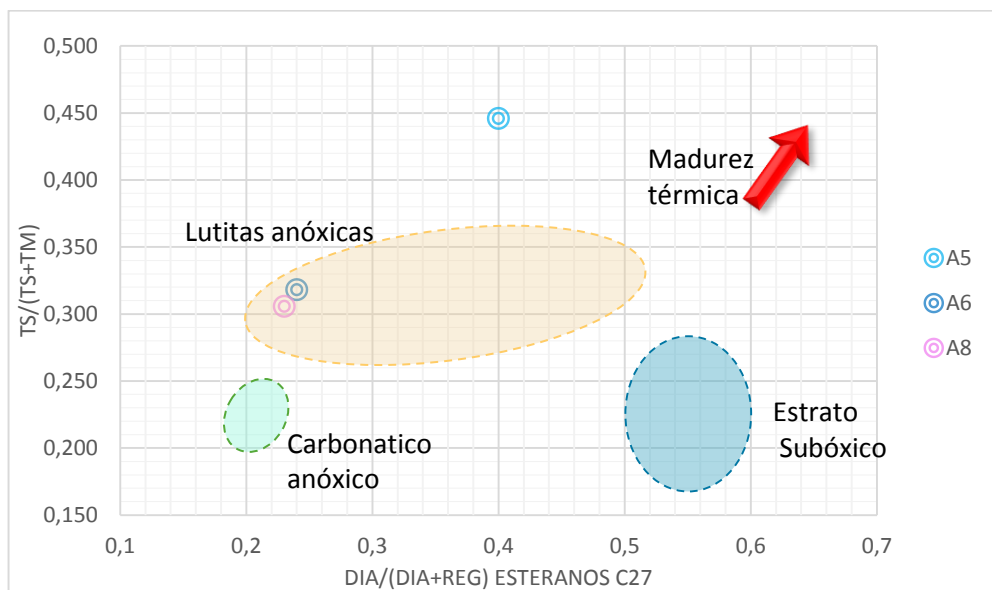


Figura 58. $Ts / (Ts + Tm)$ vs. diasterano/ (diasterano+ regulares) esterano C_{27} (Peters *et al.*, 2005)

Por último, el patrón de distribución de los isómeros del metildibenzotiofeno es utilizado como indicador de la litología de la roca fuente. Estos biomarcadores fueron identificados en los cromatogramas de masas m/z 198 de los tres crudos (figura 59) y se observó un patrón de distribución en forma de escalera, que corresponde a 4-metil > 2-3metil > 1-metil. Según Hughes (1989) estas características son asociadas a crudos provenientes de rocas fuentes siliciclásticas. Es importante mencionar que este biomarcador es dependiente de la litología y la madurez. Sin embargo, la tendencia observada es producto de la litología ya que la madurez de los crudos no alcanzó etapas avanzadas.

El gammacerano fue identificado en el cromatograma de masas m/z 191 de los tres crudos bajo estudio. Este biomarcador es generado del tetrahymanol que se forma en alta productividad bacteriana dentro de una columna de agua estratificada por gradientes de temperatura o salinidad (Sinninghe-Damsté *et al.*, 1995). Los índices de

gammacerano de los crudos son menores al 15% reflejando la ausencia de estratificación en el ambiente de sedimentación de la roca fuente.

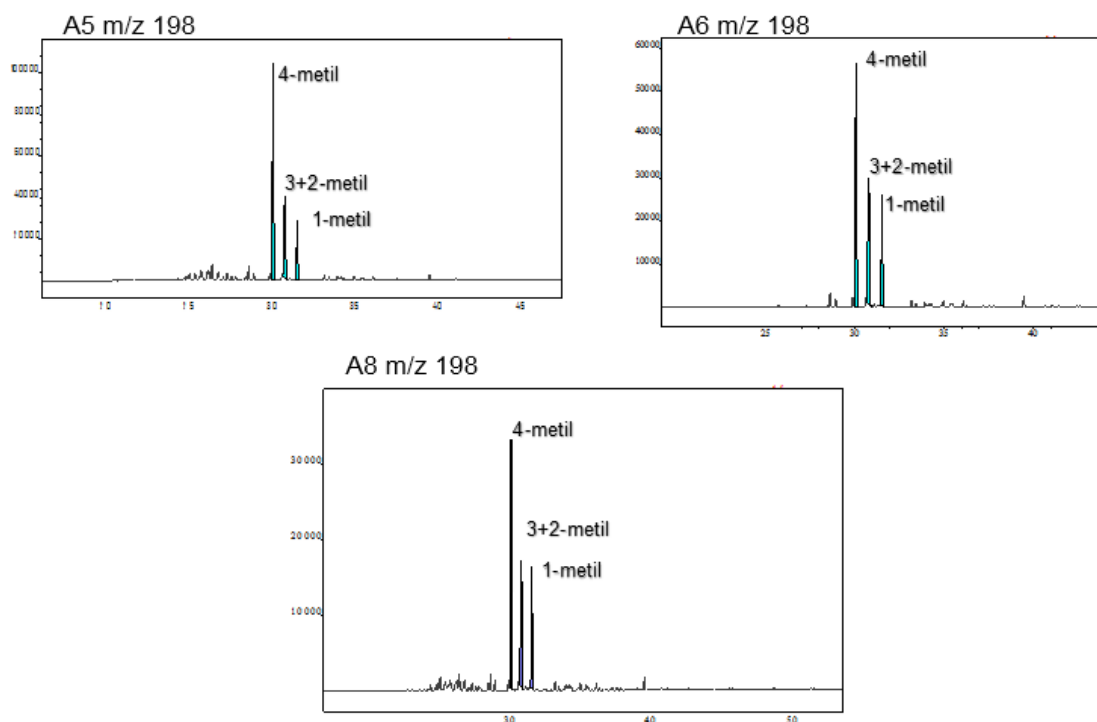


Figura 59. Cromatogramas de masas m/z 198.

Con estos resultados obtenidos a través de las relaciones de biomarcadores, tales como, pristano/fitanos, $C_{35} S+R / C_{34} S+R$, diasterano/ esterano; el patrón de distribución de los isómeros del metildibenzotiofeno junto con los gráficos de pristano/ C_{17} , vs. fitano/ C_{18} , C_{22-3}/C_{21-3} vs C_{24-3}/ C_{23-3} , $C_{31} R/ C_{30}$ - hopano vs. terpanos triclicos C_{26-3}/C_{25-3} , diasterano/ (diasterano+ regulares) esterano C_{27} vs. $Ts/(Ts + Tm)$, además, de los gráficos obtenidos por concentración de vanadio respecto a la concentración de níquel, se sugiere que la roca fuente generadora de estos crudos es una lutita marina sedimentada bajo condiciones moderadamente reductora. Aunque, posiblemente, las facies litológicas de la roca generadora del crudo A5 se sedimentaron bajo condiciones menos reductoras y con mayor contenido siliciclástico.

5.2.3. Grado de madurez

A fin de evaluar el grado de madurez de los crudos, fueron empleadas las siguientes relaciones, provenientes del estudio de biomarcadores. Una de ella es la relación de los isoprenoides con sus respectivos *n*-alcanos (pristano/*n*- C_{17} y fitano/*n*- C_{18}). Presentando relaciones mayores el crudo A8, seguido el crudo A6 y con relaciones

menores el crudo A5 (tabla 7). Como indican Tissot y Welte (1984) las relaciones pristano/ n -C₁₇ y fitano/ n -C₁₈ disminuyen con el aumento de la madurez térmica producto de la generación de n -alcanos causado por el craqueo térmico. En base a lo antes plantado, los crudos presentan pequeñas diferencias en los niveles de madurez, según la cual las muestras presentan el siguiente orden de madurez térmica: A5 >A6> A8.

Tabla 7. Parámetros de madurez en hidrocarburos saturados.

	A5	A6	A8
Pristano / C ₁₇	0,81	0,89	0,96
Fitano / C ₁₈	0,57	0,65	0,67
Índice de homohopano (C ₃₂)	61,52	61,16	61,22
Relación del isómeros C ₂₉ ββ	0,60	0,56	0,58
Relación del isómeros C ₂₉ 20s	0,56	0,51	0,50
Ts/ (Ts + Tm)	0,45	0,32	0,31

En cuanto a los homohopanos, los mismos presentan isómeros ópticos en el C-22, siendo 22R el producido por los organismos (biológico) y 22S por la madurez térmica (térmico o geológico) (Peters *et al.*, 2005). Para C₃₁ y C₃₂, la relación aumenta de 0 a 0,62, siendo los valores entre 0,57 a 0,62 donde se alcanza el equilibrio de la mezcla racémica (Peters *et al.*, 2005). Este equilibrio se alcanza en inicio de la generación de hidrocarburos.

Los valores de las relaciones para los crudos a partir del C₃₂ homohopano (tabla 7) se encuentran entre 61,52% para la muestra A5 y aproximadamente 61,19% para la muestra A6 y A8. Por lo tanto los biomarcadores han alcanzado el equilibrio, lo que hace y se infiere que los crudos han pasado inicio de ventana de petróleo, tal como se observa en la figura 60. Comparando entre los crudos, se puede sugerir que el crudo A6 y A8 presentan una menor madurez con respecto al crudo A5.

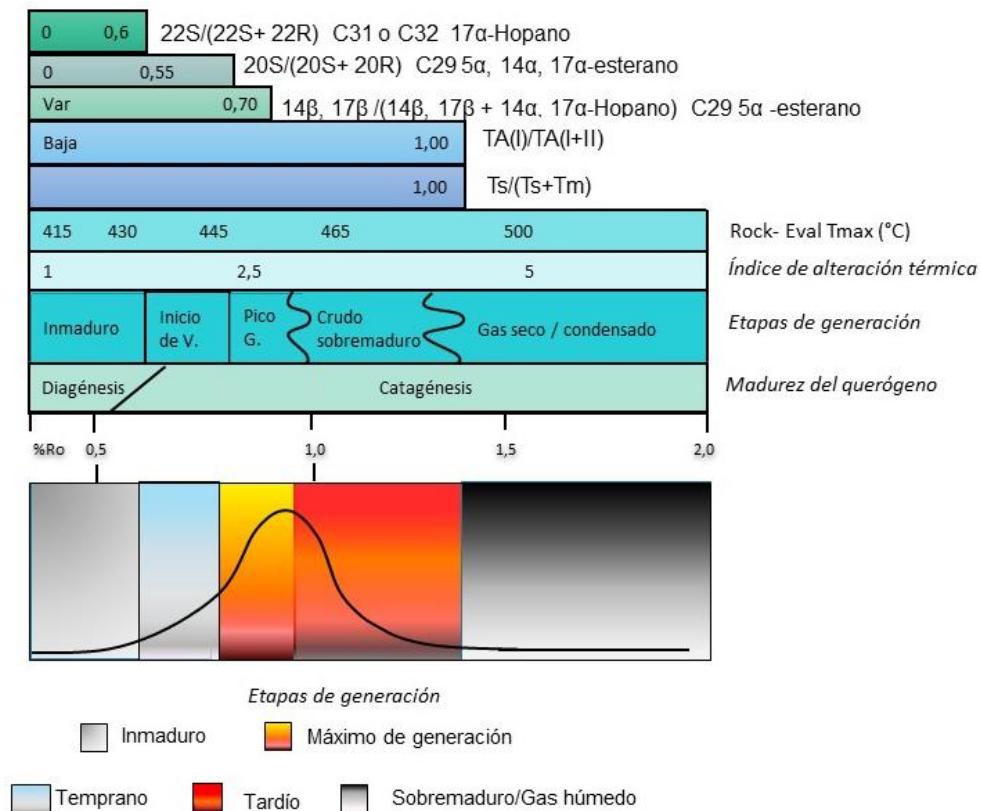


Figura 60. Rango de madurez y estimación de la madurez de crudos y roca fuente (modificado de Killops y Killops, 2005).

Con respecto a la relación $Ts / (Ts+Tm)$, durante la catagénesis, **Ts** ($C_{27} 18 \alpha-22, 29,30$ trisnorneohopano) es más estable a la maduración térmica que **Tm** ($C_{27} 17 \alpha 22, 29,30-$ trisnorhopano); por lo tanto, la relación incrementa con la madurez. Los crudos A6 y A8 tienen una relación muy cercana de 0,32 y 0,31 respectivamente, lo que sugiere que ambos crudos presentan la misma madurez. La relación $Ts / (Ts+Tm)$ para el crudo A5 es de 0,45, lo que indica que presenta una mayor madurez que los otros crudos. Partiendo de la figura 60, se puede sugerir que los crudos fueron generados por una roca fuente a inicio de ventana.

Otro biomarcador indicador de madurez es el esterano C_{29} . El isómero 20S (esterano C_{29} químico o geológico) es más estable que el isómero 20R. Esto produce que la relación $C_{29}S$ se incremente obtenido valores de 0 a 0,50 en sedimentos inmaduros. Entre 0,52 a 0,55 se alcanza el equilibrio de ambos isómero (Peters *et al.*, 2005). Para el crudo A5 se obtuvo una relación $C_{29}S$ de 0,56. Esto nos indica que los isómeros ya han alcanzado el equilibrio en este crudo y que la roca fuente generó el crudo en inicio de ventana o una etapa mayor. Por el contrario, los valores de la relación para los

crudos A6 y A8 (tabla 7) son menores a 0,52. Esto indica que los isómeros aún no han alcanzado el equilibrio y que la roca fuente generó en inicio de ventana.

Por su parte, la isomerización de los carbonos 14 y 17 en el esterano C₂₉ 20R y 20R permite que sea indicador de madurez. La relación C₂₉ ($\alpha\beta\beta/ \alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha$) incrementa con el avance de la madurez de 0 a 0,7 y alcanzando el equilibrio entre 0,67 a 0,71 (Peters *et al.*, 2005). Los crudos bajo estudio presentan una relación menor a 0,67, por lo tanto, los isómeros alcanzaron el equilibrio.

En la figura 61 se graficó % C₂₉ (20S/ 20S+20R) vs. % C₂₉ ($\alpha\beta\beta/ \alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha$) con sus valores de equilibrio para corroborar la diferencia de madurez entre los crudos (Peters *et al.*, 2005). En esta se puede observar que los crudos A6 y A8 se ubican por debajo de la línea de equilibrio. A diferencia del crudo A5, que se ubica por encima de la línea de equilibrio isómeros ópticos (20S/ 20S+20R) pero a la izquierda de la línea de equilibrio ($\alpha\beta\beta/ \alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha$).

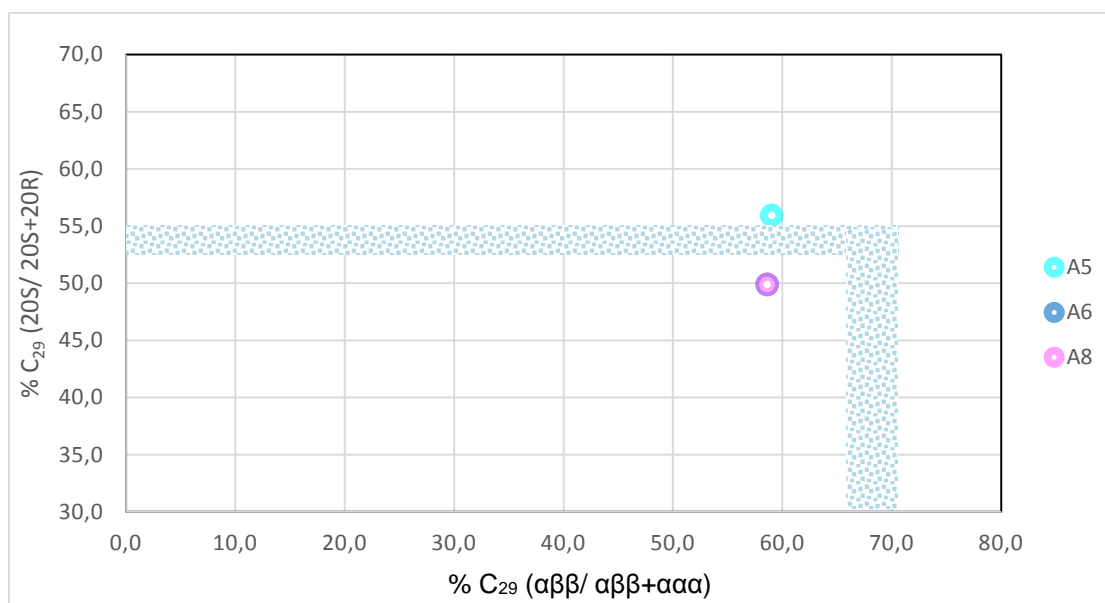


Figura 61. Gráfico de la relación % C₂₉ (20S/ 20S+20R) vs. la relación % C₂₉ ($\alpha\beta\beta/ \alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha$).

Estos resultados hasta ahora discutidos indican que los crudos A6 y A8 presentan una pequeña diferencia en los niveles de madurez con respecto al crudo A5, siendo este último el más maduro. A partir de esta característica también se sugiere que los crudos A6 y A8 se diferencian del crudo A5.

Con el fin de confirmar la madurez de los crudos, se utilizó el marcador aromático fenantrenos y metilfenantreno identificados en el cromatograma de masas m/z 178 y 192 (anexos 7, 8 y 9), respectivamente.

En la figura 62 se muestra el gráfico de correlación del índice de metilfenantreno con la reflectancia vitrinita basada en lutitas y carbones que contienen materia orgánica tipo III. Para conocer la ecuación a emplear en la determinación de la reflectancia vitrinita calculada, se utilizó la relación 1-Metilfenantreno (anexo 1). Como se muestra en la tabla 8, los valores son menores a 2,2, por lo tanto, la ecuación a utilizar es $R_c = (0,60 \times MPI) + 0,40$.

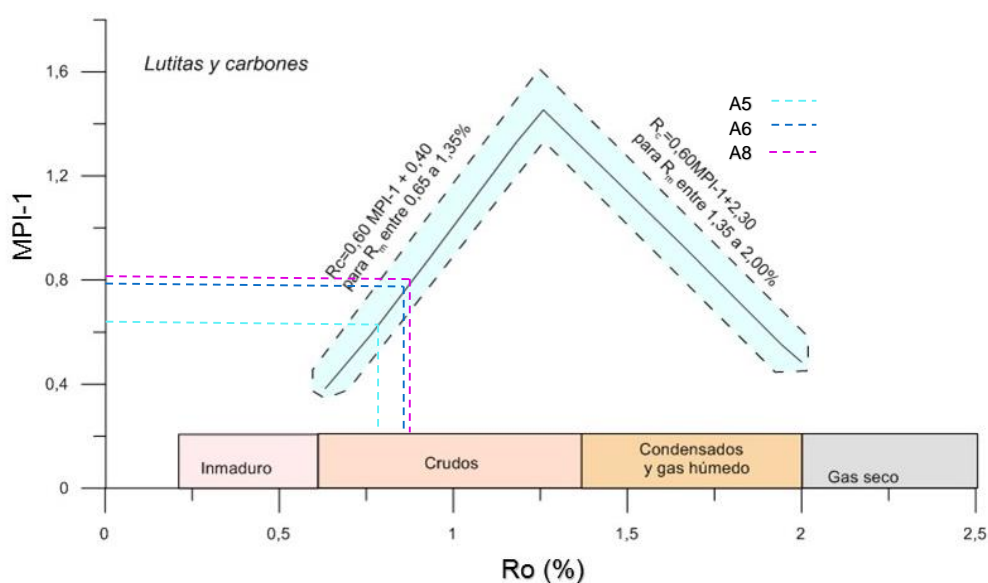


Figura 62. Gráfico de índice de metilfenantreno vs. reflectancia vitrinita

Los valores obtenidos de la reflectancia vitrinita calculada (tabla 8) a partir de la ecuación de Cassani *et al.*, (1988) indican que los crudos A6 y A8 se encuentran en ventana de petróleo y el crudo A5 en inicio de ventana. Los parámetros antes evaluados indicaban que el crudo A5 presenta una mayor madurez con respecto a A6 y A8. Esta discrepancia puede ser causada por las variaciones de litología de la roca fuente, lo que afecta el Índice de metilfenantreno (Cassani *et al.*, 1988).

Tabla 8. Parámetros de madurez en marcadores Aromáticos.

	A5	A6	A8
Relación 1-Metilfenantreno	0,53	0,56	0,62
Índice de metilfenantreno	0,66	0,78	0,83
% Rc	0,80	0,87	0,89

Es importante mencionar que los cromatogramas de masas de los esteranos monoaromáticos y triaromáticos no fueron estudiados debido a que presentaban baja resolución lo que impidió la identificación de las señales.

En resumen, a partir de los parámetros evaluados se infiere que los crudos A6 y A8 presentan pequeñas diferencias en los niveles de madurez con respecto al crudo A5. Los crudos estudiados se encuentran entre inicio de ventana y máxima generación.

5.3. Pirólisis de los asfaltenos

En esta sección se muestran y discuten los resultados obtenidos a partir de la pirólisis de asfaltenos. Comenzando con una breve descripción del aspecto físico de las muestras al retirarlas de la mufla, para luego enfocarnos en los productos de la pirólisis de asfaltenos; haciendo énfasis en los biomarcadores estudiados a través de los cromatogramas de masas.

La simulación de la degradación térmica de los asfaltenos, en ausencia de oxígeno y a una temperatura de 330°C durante 72 h, fue realizada con muestras de los crudos A5, A6 y A8. Previamente los asfaltenos fueron purificados a través de un sistema soxhlet con *n*-heptano, para garantizar la extracción de maltenos adsorbidos en su estructura, y así, asegurar que los maltenos obtenidos de la pirolisis son producto de este proceso.

Para determinar la reproducibilidad de los productos generados y poder comparar cromatogramas de masas de un mismo crudo, fueron realizadas cinco réplicas de la muestra A6, de las cuales solo cuatro fueron tomados en cuenta para el estudio. En el anexo 16 se presentan la nomenclatura de los crudos originales y los pirolizados.

En cuanto a las características físicas de los productos generados por las pirolisis, pudo observarse la presencia de gotas de un líquido amarillento en las paredes de algunas ampollas, residuos sólidos de color negro con brillo vítreo adheridos al fondo de las mismas (figura 63), así como, la posible presencia de gases; evidenciados por las burbujas en el residuo.

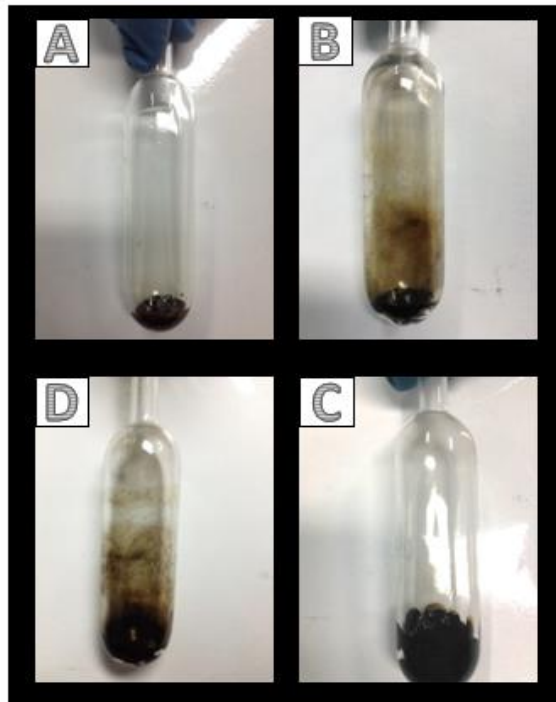


Figura 63. Ampollas luego de la pirólisis de las muestras: (A) A5-2 (B) A6-3 (C) A6-4 (D) A8-1.

Sin embargo, las muestras pirolizadas A5-1 y A6-5, presentaban acumulaciones de partículas finas de color negro mate y las paredes de las ampollas presentaban una coloración ahumado (figura 64); posiblemente la diferencia de estas muestras con respecto al resto, sea producto del mal sellado de la ampolla, lo cual generó que la mayor parte de la muestra pasara a dióxido de carbono (CO_2), producto de la combustión. Por esta razón, estos dos pirolizados, no fueron tomados en cuenta para el estudio.



Figura 64. Ampollas luego de la pirólisis de la muestra A5-1.

5.3.1. Cuantificación de las fracciones (SARA)

Los productos de la pirólisis están constituidos por gases, maltenos, y un residuo sólido insoluble en *n*-heptano. Los productos gaseosos no fueron determinados debido a que no se contaban con la metodología adecuada, pero posiblemente pueden ser una mezcla de metano (CH₄), etano (C₂H₆) propano (C₃H₈) (Speight y Moschopedis, 1979; Horsfield *et al.*, 1994; Behar *et al.*, 2003), monóxido de carbono (CO) (Moschopedis *et al.*, 1978; Behar *et al.*, 2003), sulfuro de hidrogeno (H₂S), dióxido de azufre (SO₂) (Moschopedis *et al.*, 1978; Sinninghe *et al.*, 1992; Lewan, 1993) entre otros gases. No obstante, se tuvo la oportunidad de determinar el sulfuro de hidrogeno (H₂S) en la muestra A8-1, obteniéndose una concentración de 1400 ppm utilizando tubos colorimétricos.

En cuanto a los maltenos, el porcentaje de producción para las réplicas se encuentra entre 4 y 11 % con una desviación de ± 3 (figura 65 y anexo 17). Esto indica que a una temperatura de pirólisis de 330°C no se produce el mismo rendimiento de generación de maltenos, aunque, posiblemente esté asociado a diferencias de presión de vacío. Con respecto a los pirolizados A5 y A8 presentan un porcentaje de generación de maltenos de aproximadamente 11 y 20% respectivamente.

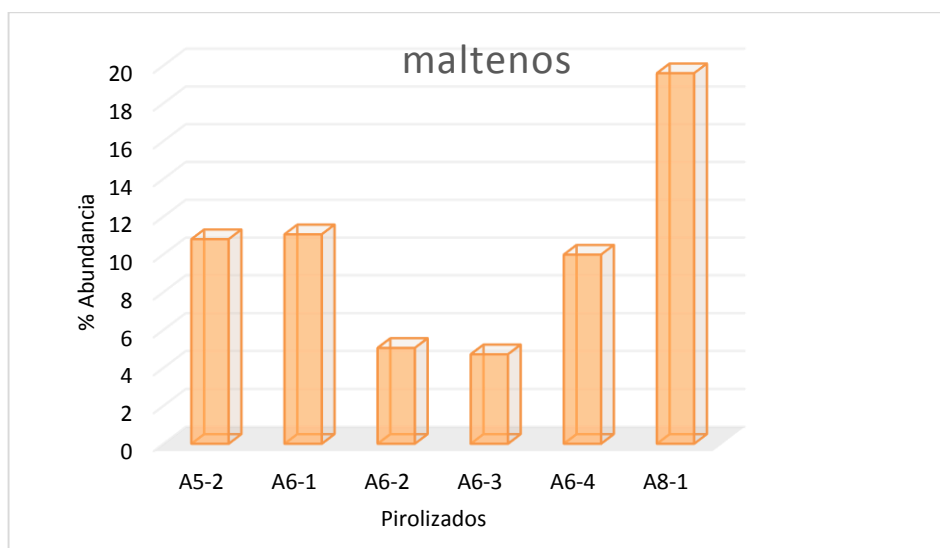


Figura 65. Maltenos generados de la pirólisis.

Por su parte, las fracciones de hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos y resinas se muestran en la tabla 9. En ella se observa que las réplicas A6-1, A6-3 y A6-4 produjeron una mayor cantidad de hidrocarburos saturados que la réplica A6-2, la

cual produjo una mayor cantidad de resinas. Para las otras muestras pirolizadas se obtuvo que A5-2 género una mayor cantidad de resinas y A8-1 de aromáticos.

Tabla 9. Datos de la pirólisis de asfaltenos (en base a la cantidad de los maltenos).

Muestra	Saturados (%)	Aromáticos (%)	Resinas (%)	Perdidas (%)
A5-2	23,9	20,5	31,9	23,6
A6-1	59,7	8,2	11,9	20,2
A6-2	25,5	25,5	34,3	14,7
A6-3	49,6	18,3	10,1	22,2
A6-4	48,2	13,3	14,2	23,6
A8-1	28,7	34,7	17,9	18,6

5.3.2. Identificación de los biomarcadores en los cromatogramas de masas del pirolizado y su comparación con los obtenidos del crudo original

En esta sección se presentan los cromatogramas de masas de los hidrocarburos saturados e hidrocarburos aromáticos derivados de la pirólisis de asfaltenos junto a una comparación con las señales cromatográficas obtenidas del crudo original. Es importante destacar que las réplicas realizadas presentan diferencias entre ellas, razón por la que se estudió la degradación térmica.

5.3.2.1. *n*-alcanos e isoprenoides

Los cromatogramas de masas m/z 99 (figuras 66 y 67) derivados de los pirolizados de asfaltenos presentan similitudes con respecto a los *n*-alcanos perteneciente al crudo original.

Las réplicas A6-1 y A6-4 presentan una distribución completa de *n*-alcanos a partir de *n*-C₁₃ hasta el *n*-C₃₀, siendo similar a la mostrada por los *n*-alcanos pertenecientes al crudo original. Contrario a las réplicas A6-2 y A6-3 que presentan una distribución de *n*-alcanos a partir de *n*-C₁₇ hasta el *n*-C₃₁. En cuanto a las muestras A5 y A8, la primera presenta una distribución de *n*-C₁₄ hasta el *n*-C₃₀; la segunda presenta una distribución de *n*-C₁₆ hasta el *n*-C₃₁

En general, los cromatogramas de masas presentan un patrón de distribución unimodal. Donde las muestra A6-1, A6-4 y A5-1 presentan un máximo entre *n*-C₁₇ y *n*-C₂₀, y a partir de *n*-C₂₁ comienza una disminución progresiva de los *n*-alcanos. Por

su parte, las muestras A6-2, A6-3 y A8-2 presentan un máximo entre $n\text{-C}_{20}$ y $n\text{-C}_{21}$, con una disminución progresiva a partir de $n\text{-C}_{23}$.

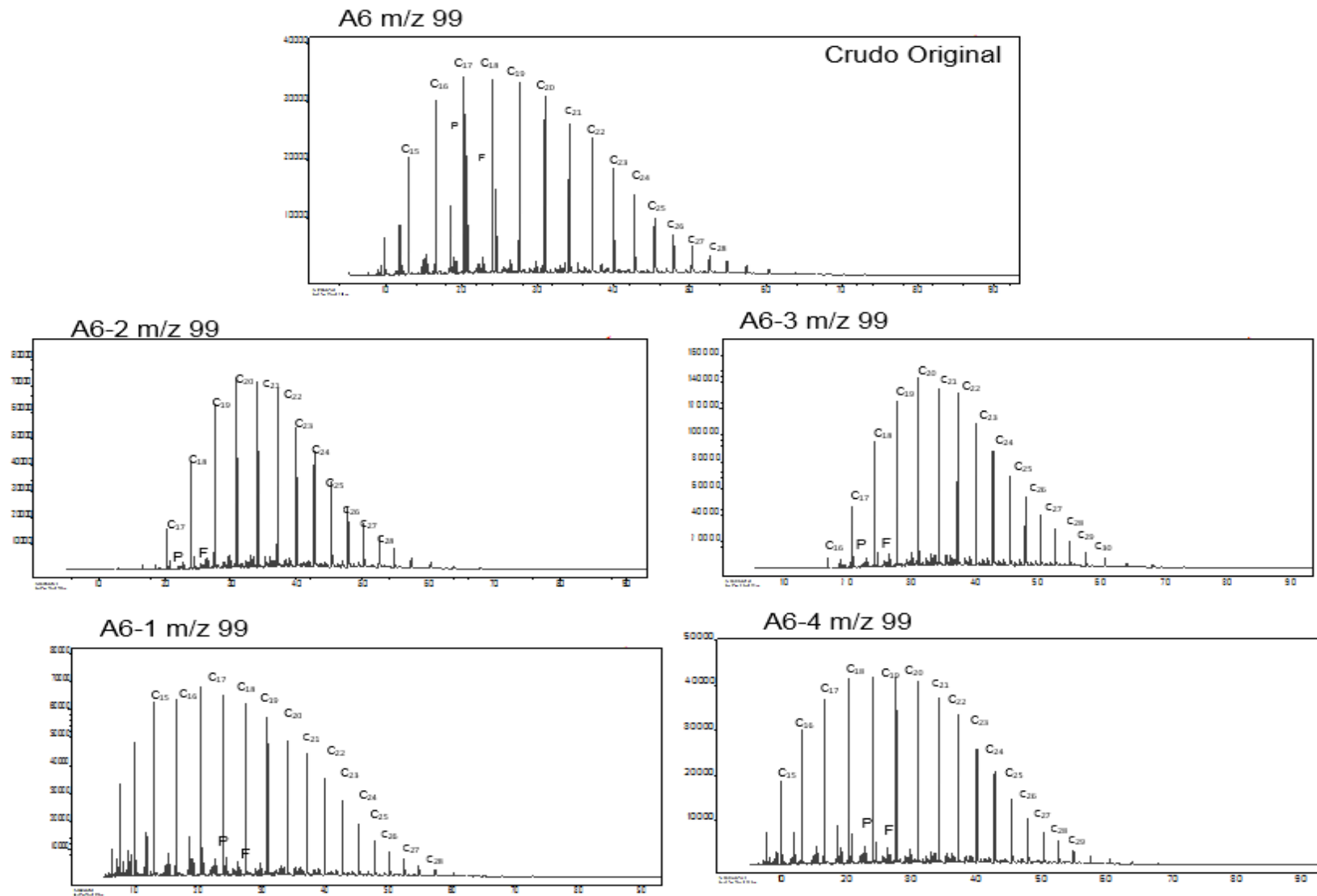


Figura 66. Cromatogramas de masas m/z 99: A6, n -alcanos perteneciente al crudo original; A6-1, A6-2, A6-3 y A6-4, n -alcanos producto de la pirólisis.

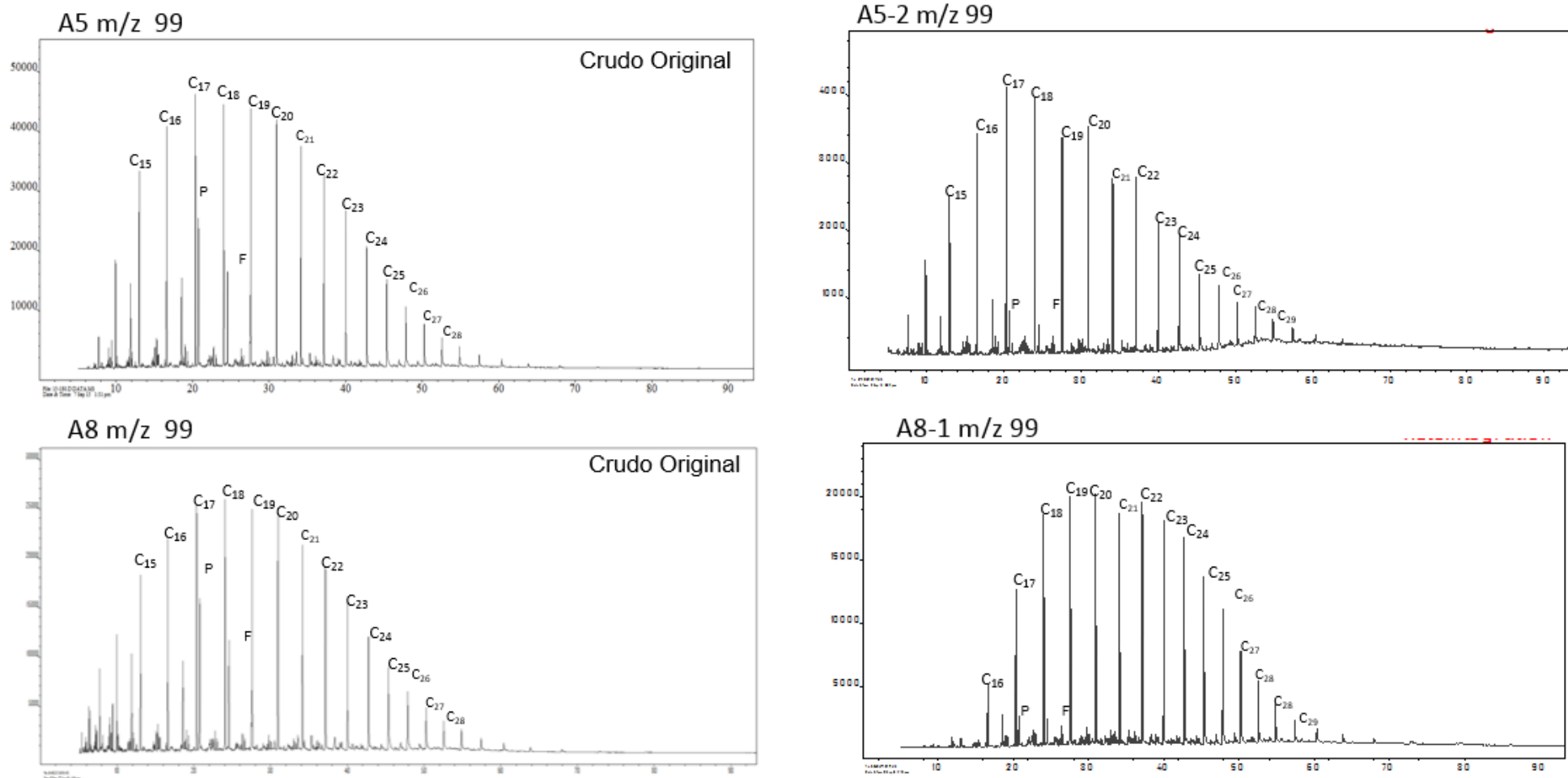


Figura 67. Cromatogramas de masas m/z 99: A5 y A8, *n*-alcanos perteneciente al crudo original (b) A5-2 y A8-1, *n*-alcanos producto de la pirólisis.

Por otro lado, se pudieron identificar los isoprenoides, pristano y fitano, donde se observa que para las réplicas A6-1 y A6-4 pristano se encuentra en mayor abundancia relativa que fitano, por su parte, en las réplicas A6-2 y A6-3 fitano está en mayor abundancia relativa que pristano. En cuanto a las muestras A5 y A8, la primera presenta pristano mayor que fitano; la segunda *fitano está en mayor abundancia relativa que pristano*.

5.3.2.2. Terpanos

Los cromatogramas de masas m/z 191 derivados de los pirolizados de asfaltenos se muestran en las figuras 68, 69 y 70.

En general se puede observar que en las réplicas realizadas con la muestra A6 se generaron los terpanos tricíclicos de C_{19} a C_{30} y el terpano tetracíclico C_{24-4} presentando un patrón de distribución similar a los terpanos originales del crudo. Contrario se observa en el hopano H_{30} , nor-hopano H_{29} , C_{27} 18α -22, 29,30-Trisnorhopano (Tm) y C_{27} 18α -22, 29,30-Trisnorneohopano (Ts) el cual presentan un patrón de distribución diferente al crudo original (figura 68 y 69). Con respecto a los homohopanos, el C_{30} 18α -(H)-Oleanano y Gammacerano se observaron solo en las réplicas A6-2 y A6-3.

Por su parte, en la muestra A8-1 se generaron todos los biomarcadores obtenidos a partir del cromatograma de masas m/z 191 (figura 70). Contrario a la muestra A5, en el cual no se pudieron identificar las señales debido a la baja resolución del mismo sumado al levantamiento de la línea base.

5.3.2.3. Esteranos

Los cromatogramas de masas m/z 217 derivados de los pirolizados de asfaltenos se muestran en las figuras 71 y 72. En general, los diasteranos no pudieron ser identificados en los respectivos cromatogramas de masas de los pirolizados debido a la baja resolución de los mismos.

En las réplicas realizadas de la muestra A6 se pudo observar la presencia de las señales de homopregnano y pregnano. En cuanto a las cuatro señales de cada esterano regular C_{27} , C_{28} y C_{29} solo pudieron ser observados en las réplicas A6-2, A6-3 y A6-4, mostrando un patrón de distribución similar al crudo original A6.

Por su parte, la muestra A8 presento tanto las señales de homopregno y pregnano como las señales de los esterano C₂₇, C₂₈ y C₂₉. Estos últimos presentan un patrón de distribución similar al crudo original A8. En la muestra A5 no se observaron las señales de los esterano C₂₇, C₂₈ y C₂₉ debido a la baja resolución del mismo.

5.3.2.4. *Fenantreno*

Los cromatogramas de masas m/z 178 y 192 derivados de los pirolizados de asfaltenos se muestran en las figuras 73 y 74, y anexos 11 y 12. En general, se puede observar que las cuatro réplicas y las dos muestras presentan las señales del fenantreno y sus cuatro isómeros, 1- metilfenantreno, 2- metilfenantreno 3- metilfenantreno y 9-metilfenantreno.

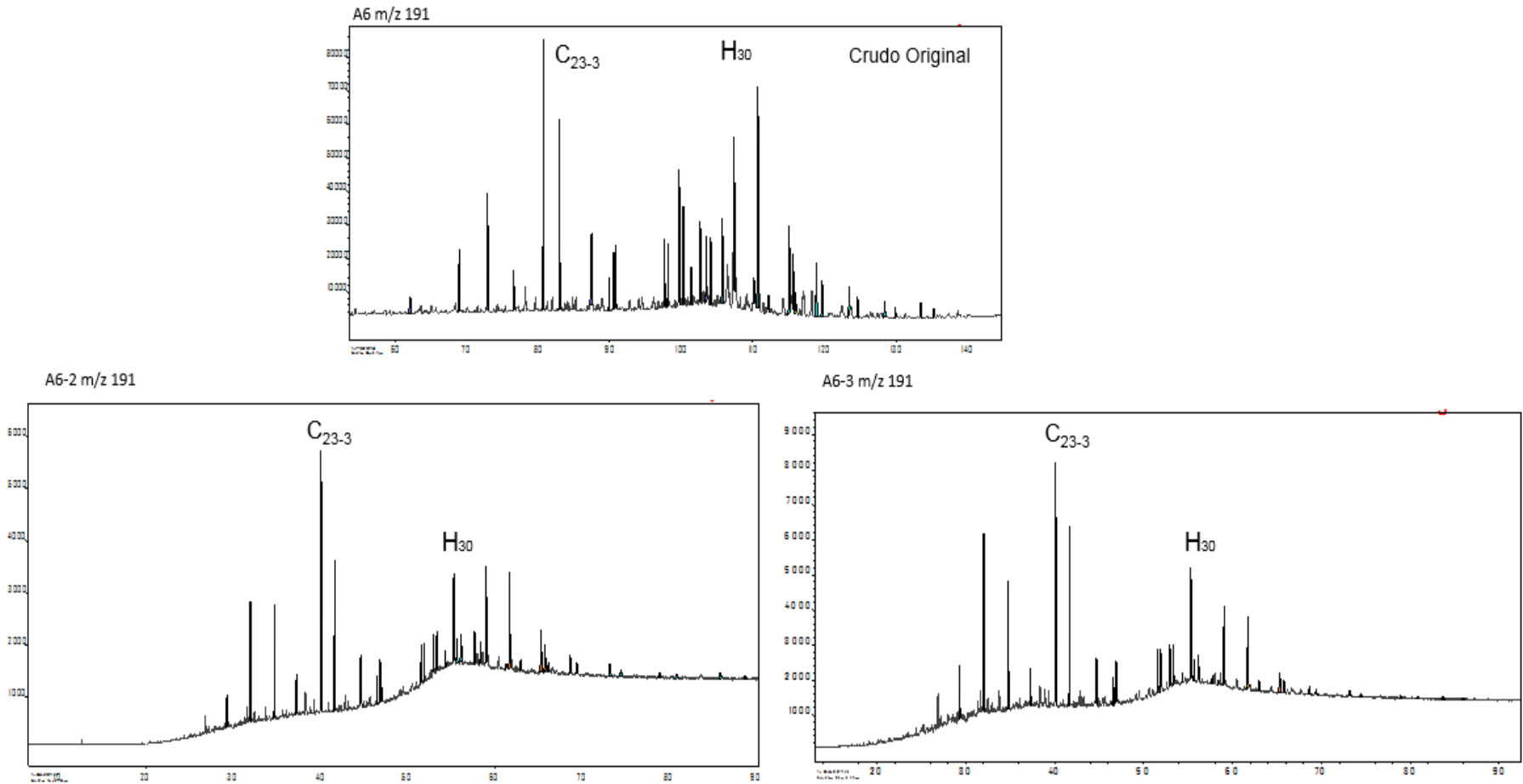


Figura 68. Cromatogramas de masas m/z 191 de crudo A6 y de los pirolizados de las diferentes réplicas (A6-2 y A6-3).

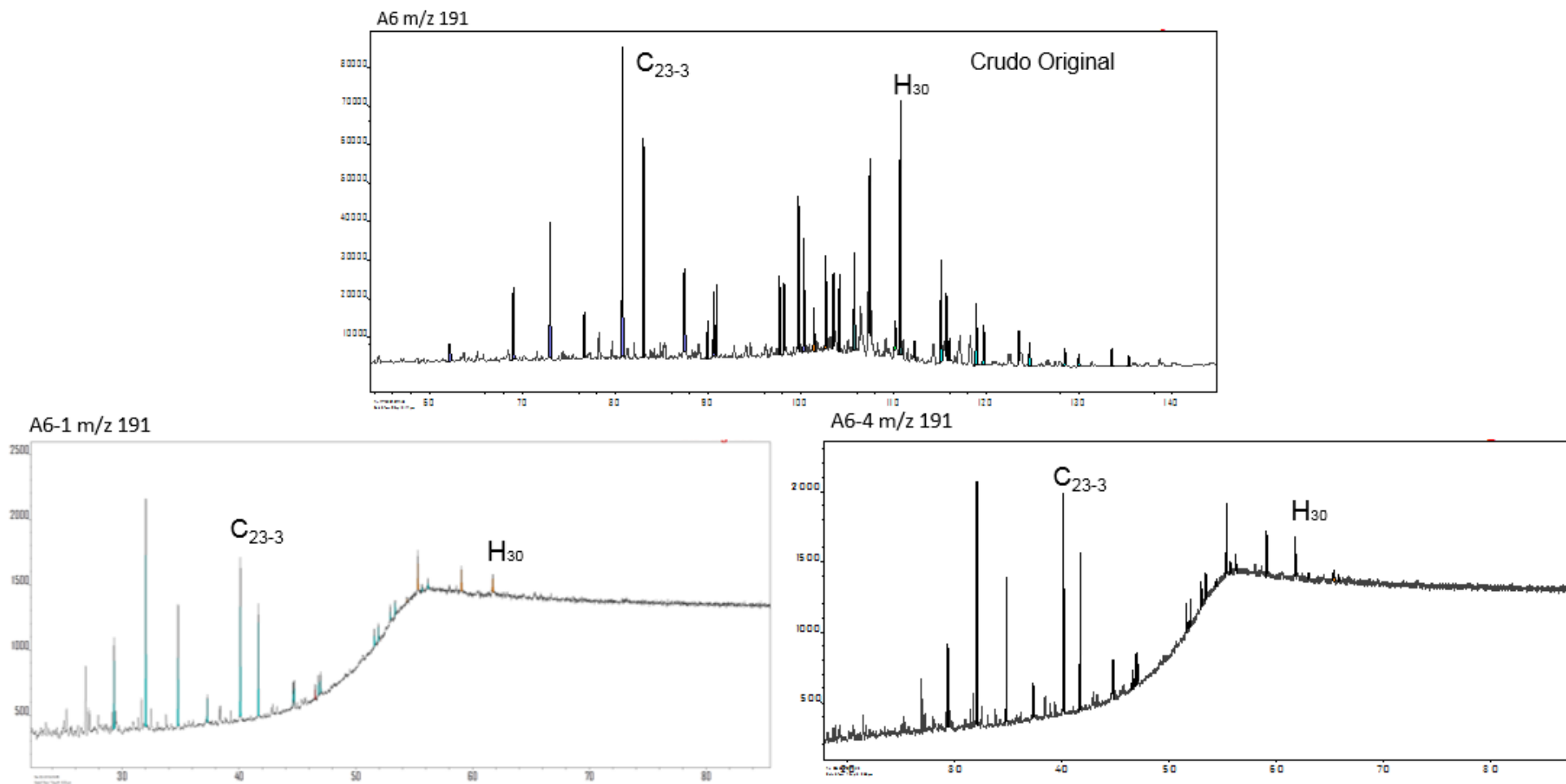


Figura 69. Cromatogramas de masas m/z 191 de crudo A6 y de los pirolizados de las diferentes réplicas (A6-1 y A6-4).

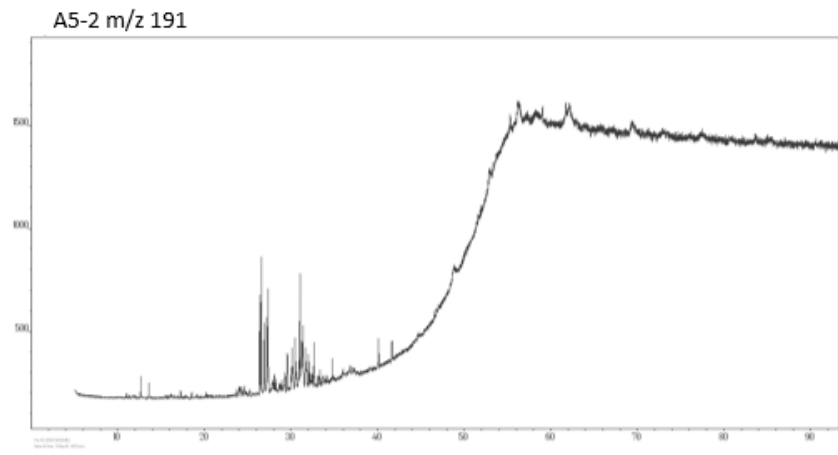
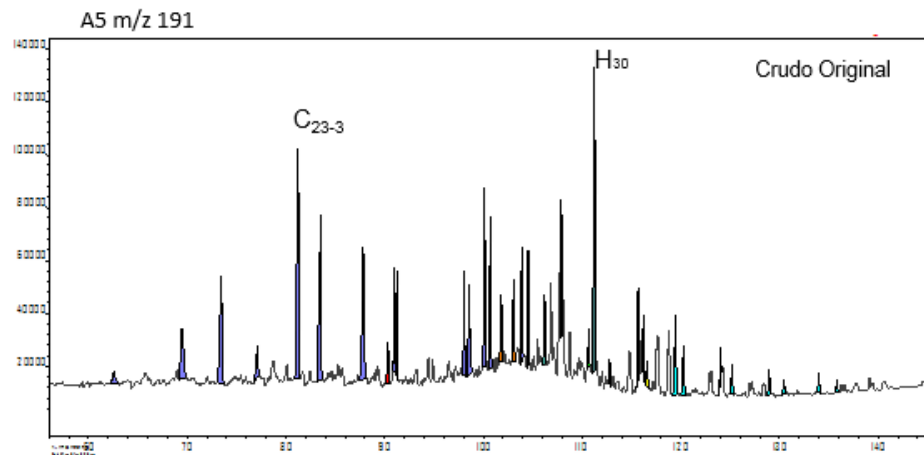
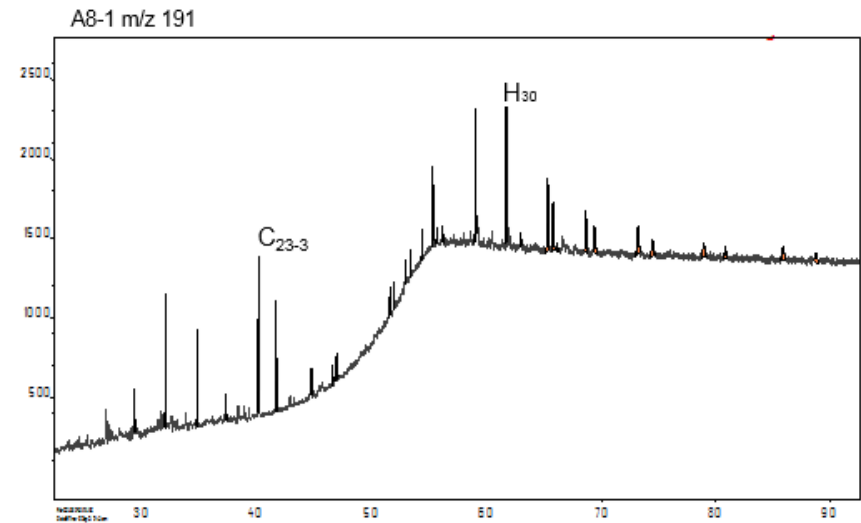
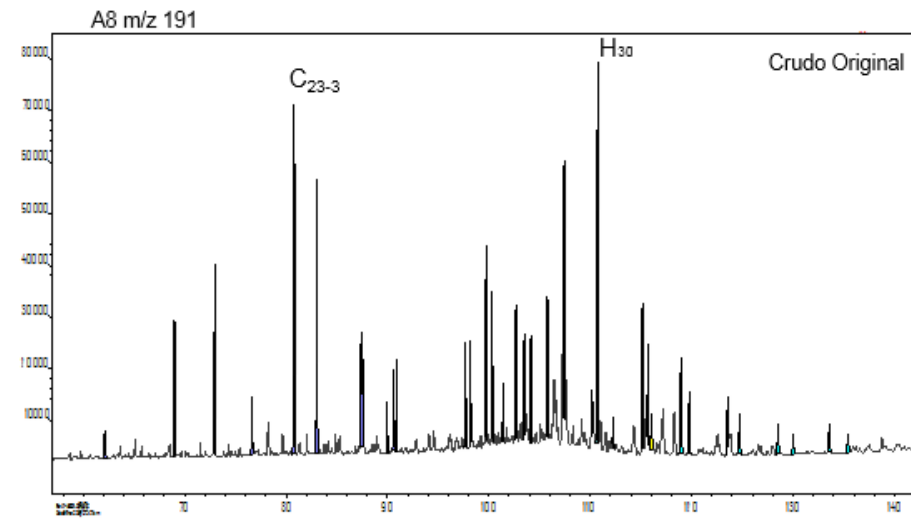


Figura 70. Cromatogramas de masas m/z 191 de crudo A8 y A5 y de los pirolizados (A8-1 y A5-2, respectivamente).

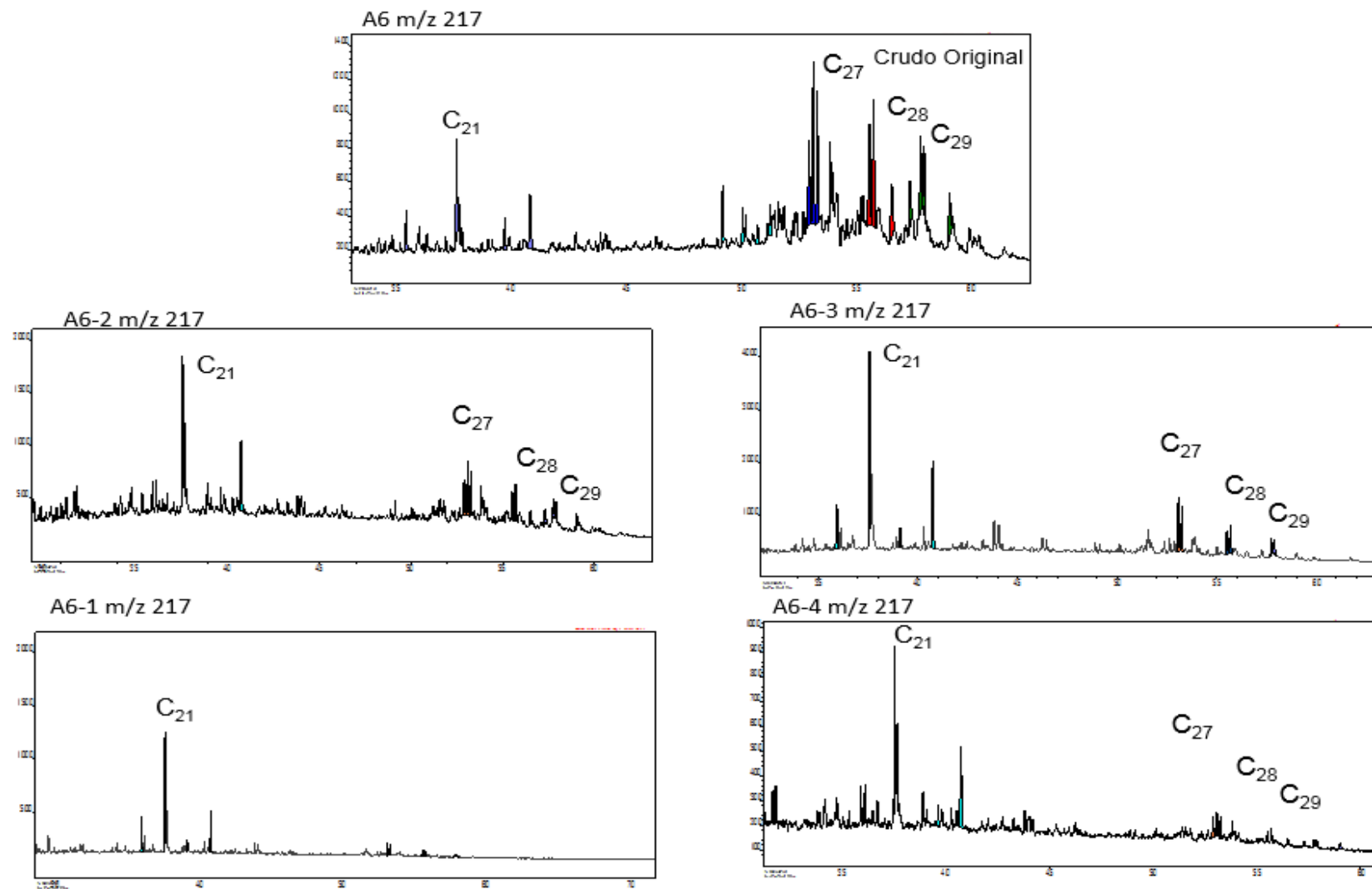


Figura 71. Cromatogramas de masas m/z 217 de crudo A6 y de los pirolizados de las diferentes réplicas (A6-1, A6-2, A6-3 y A6-4).

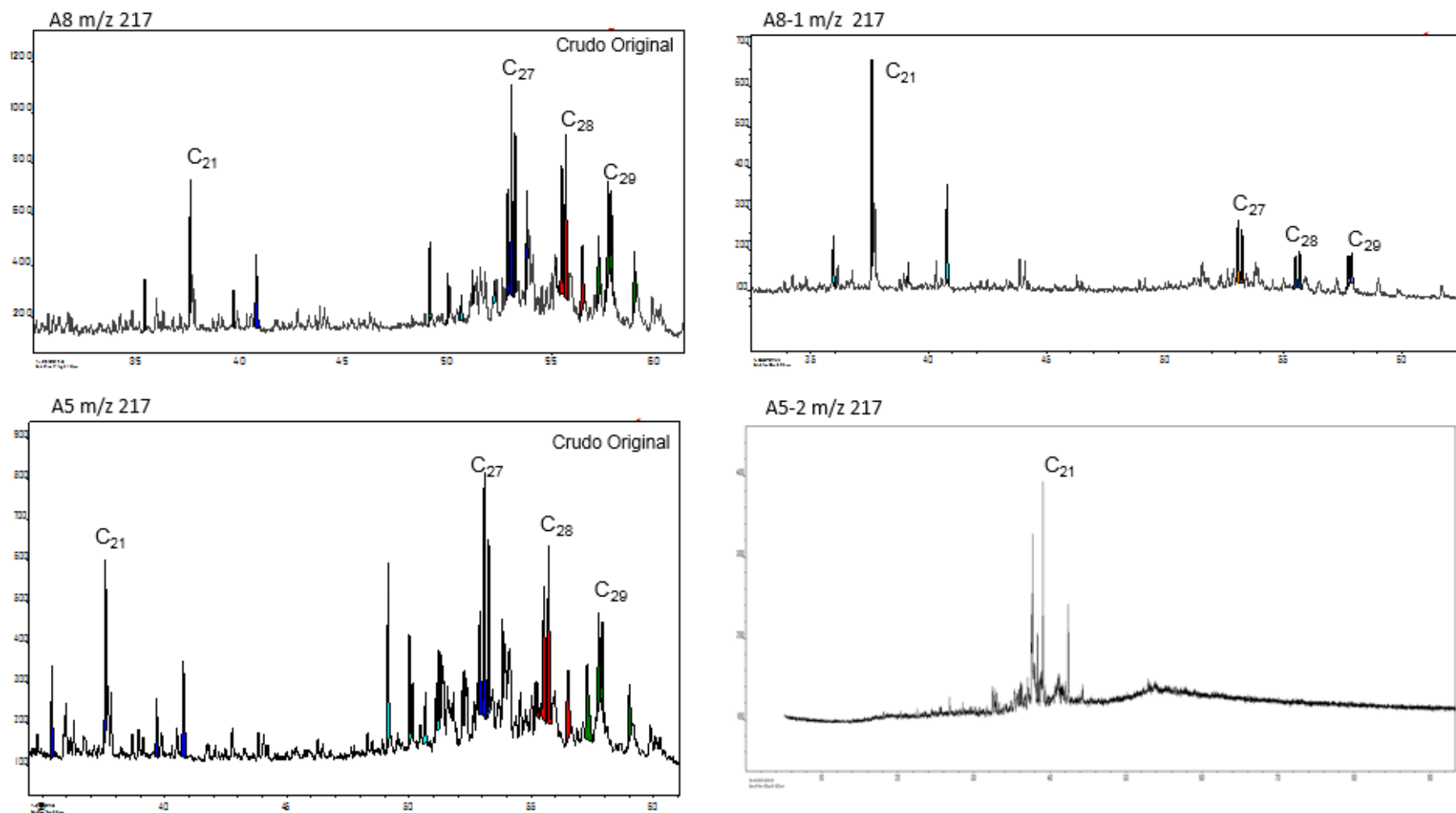


Figura 72. Cromatogramas de masas m/z 217 de crudo A8 y A5 y de los pirolizados (A8-1 y A5-2, respectivamente)

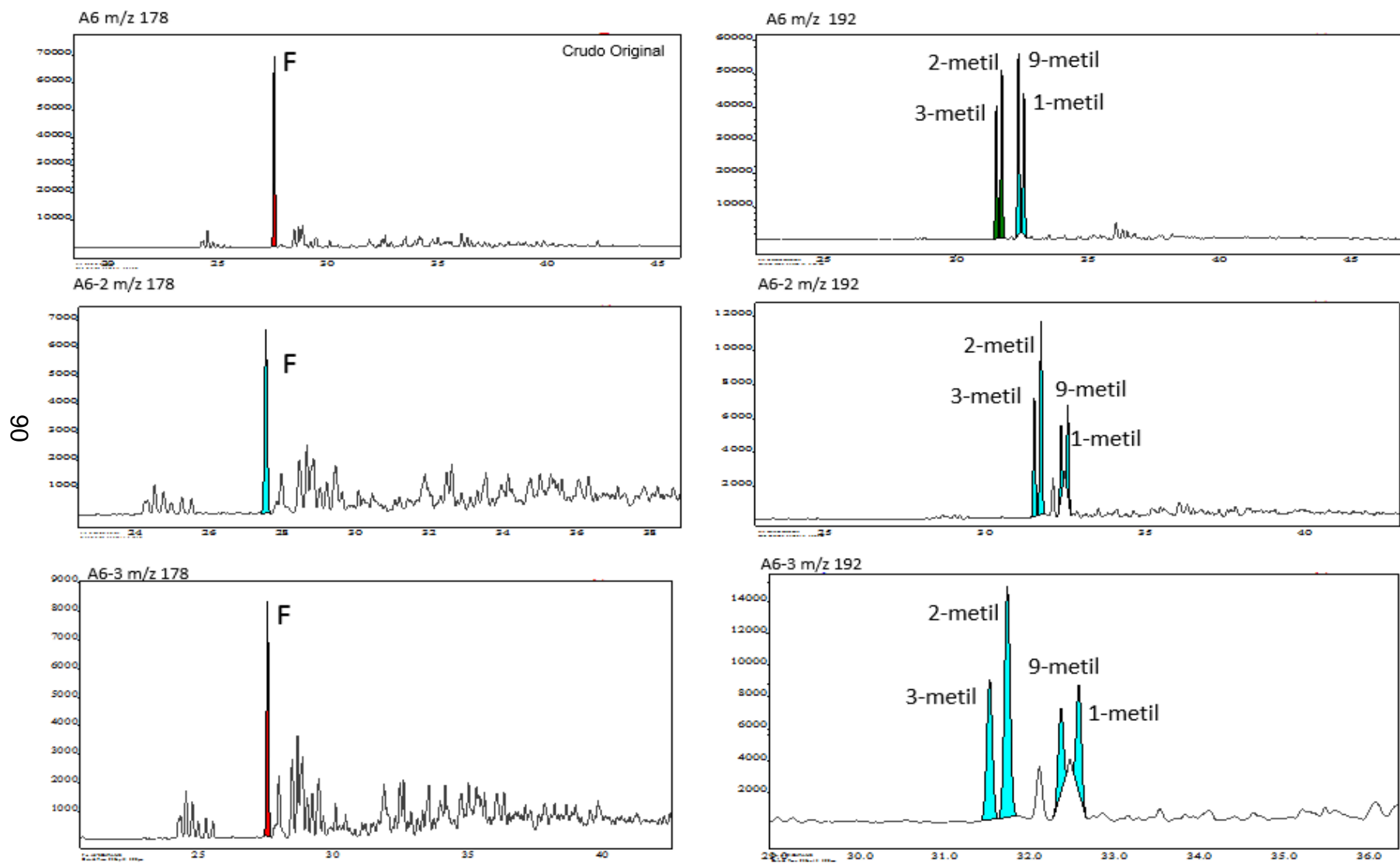


Figura 73. Cromatogramas de masas m/z 178 y 192 A6 de crudo A6 y de los pirolizados de las diferentes réplicas (A6-2y A6-3).

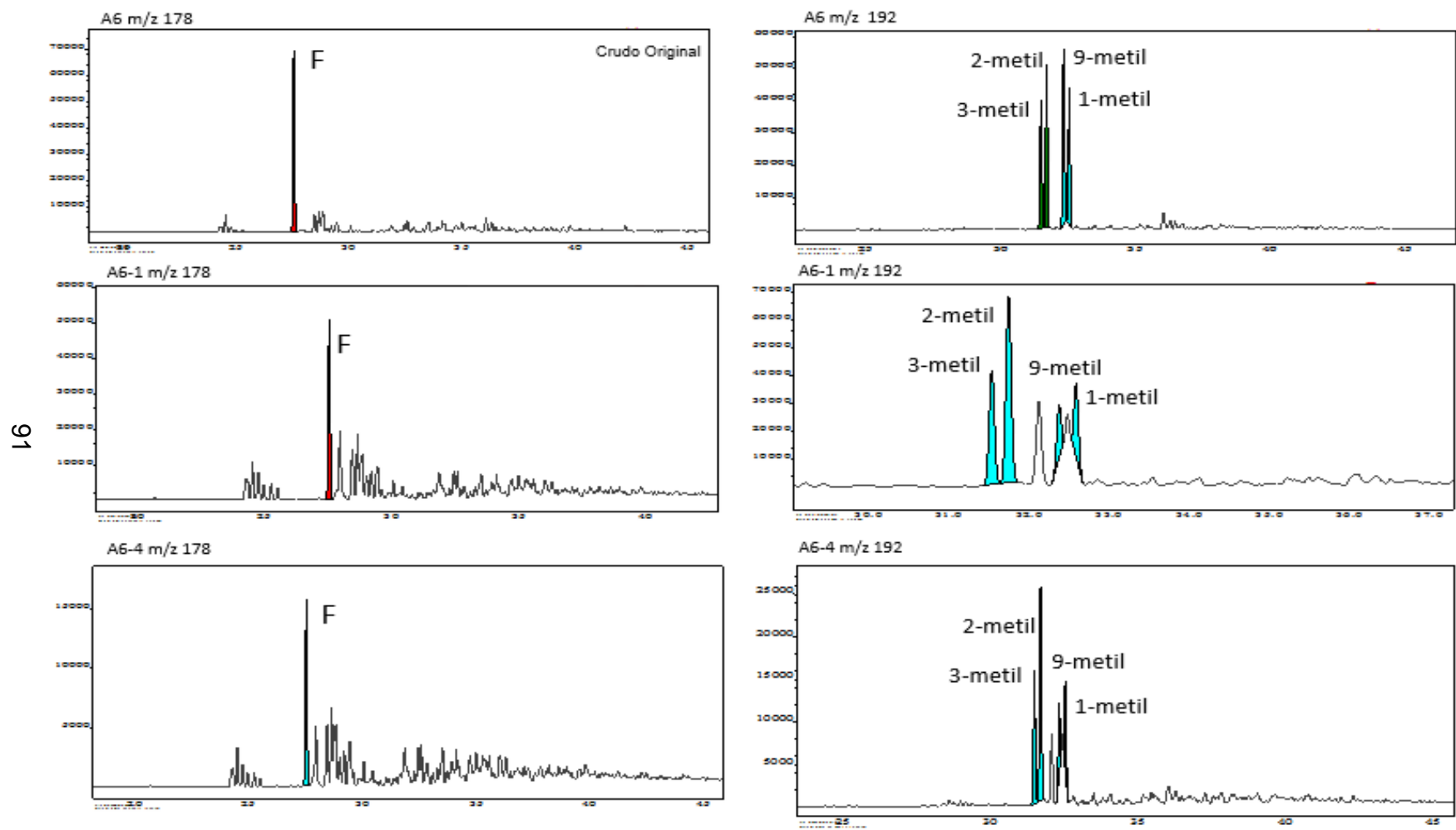


Figura 74. Cromatogramas de masas m/z 178 y192 A6 de crudo A6 y de los pirolizados de las diferentes réplicas (A6-1y A6-4)..

5.3.2.5. Evaluación de la degradación térmica

Tomando en consideración las diferencias observadas en los cromatogramas de masas de las réplicas, se hizo necesario evaluar la degradación térmica de los biomarcadores, con el fin de descartar las réplicas que se ven más afectadas por la temperatura.

Las primeras relaciones de biomarcadores a evaluar son pristano/ n -C₁₇ y fitano/ n -C₁₈, ya que disminuyen con el aumento de la temperatura producto del craqueo térmico, causando la generación de n -alcanos de menor peso molecular. En la tabla 10 se puede observar que para todos los pirolizados la relación F/ n -C₁₈ presenta valores muy similares, aproximadamente 0,19 y la relación P/ n -C₁₇, con una mayor variación entre ellos, presenta valores entre 0,24 a 0,33 en las réplicas de la muestra A6. Estos valores indican que las réplicas A6-1 y A6-4 fueron afectadas en mayor magnitud por la temperatura que las réplicas A6-2 y A6-3.

Tabla 10. Relación entre isoprenoides y n -alcanos obtenidos por la pirólisis.

Muestras	P/ n -C ₁₇	F/ n -C ₁₈
A6-1	0,24	0,18
A6-2	0,32	0,20
A6-3	0,28	0,19
A6-4	0,25	0,19

Por su parte, en el cromatograma de masas m/z 191 se puede observar que el hopano C₃₀ y nor-hopanos C₂₉ presentan una abundancia relativa mucho menor que los terpanos tricíclicos y C₂₇ 18 α -22, 29,30-Trisnorhopano (Tm), característica no observada en el crudo original (figura 69 y 70).

Esta diferencia indica que hubo degradación térmica de los hopanos. La alta abundancia relativa de los terpanos tricíclicos es producto de una mayor resistencia al incremento de la temperatura que hopanos (Peters *et al.*, 2005). A su vez, la degradación térmica de los 17 α -hopanos también genera un incremento de la abundancia relativa de los terpanos tricíclicos de baja masa molecular como C₂₁₋₃ (Cassani y Eglinton, 1986; Peters *et al.*, 1990) y del terpano pentacíclico C₂₇ 18 α -22, 29,30-Trisnorhopano (Tm) (Cassani y Eglinton, 1986).

Para comparar la degradación térmica entre los pirolizados se utilizaron las relaciones C_{23-3}/H_{30} y Terpanos Tricíclicos/ 17α -hopano. A partir de los valores de ambas relaciones (tabla 11) y la representación gráfica (figura 75) de la relación C_{23-3}/H_{30} se observa que existe una diferencia entre las réplicas A6-1 y A6-4 con respecto a A6-2 y A6-3. Por lo tanto, se infiere que los pirolizados A6-1y A6-4 estuvieron a diferentes presiones de vacío.

Tabla 11 Relaciones de terpanos para la determinación de degradación térmica

Parámetros	A6-1	A6-2	A6-3	A6-4
C_{23-3}/H_{30}	6,05	1,56	1,91	3,93
Terpanos Tricíclicos / Hopanos	13,25	2,69	3,68	8,06

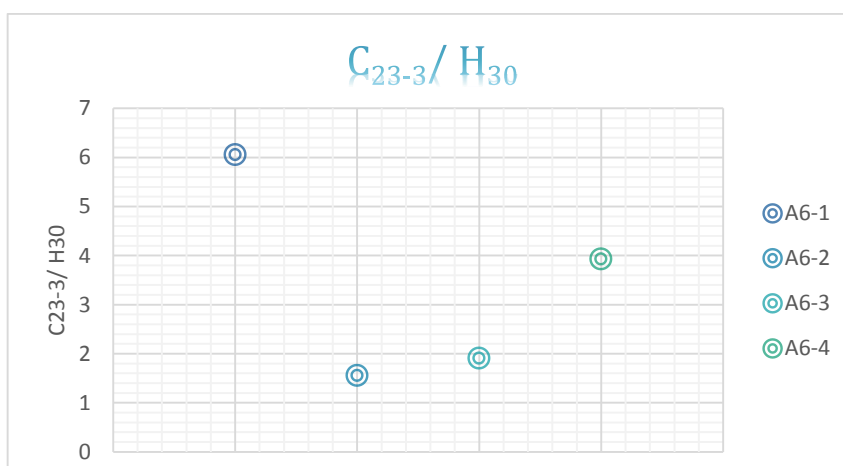


Figura 75. Comparación de los valores obtenidos a partir de la relación C_{23-3}/H_{30} .

En los cromatogramas de masas m/z 217 de las cuatro réplicas del crudo A6 se observa que las señales de pregnano y homopregnano presentan mayor abundancia relativa que los esteranos regulares. Este efecto es producto de la degradación térmica preferencial (Cassani y Eglinton, 1986).

Al comparar los valores de la relación $C_{21} -5\alpha, 14\beta, 17\beta / C_{29} -5\alpha, 14\beta, 17\beta$ (20R) se puede observar que la réplica A6-4 fue la más afectadas por la temperatura ya que presenta los mayores valores (tabla 12). Para la relación fue seleccionado el C_{29} (20R) debido a que presenta la mayor abundancia relativa entre los isómeros del esterano C_{29} ,

una mayor estabilidad a la degradación del esterano C_{29} respecto a C_{27} y C_{28} , y debido a que no coeluye con otros compuestos. La relación no fue determinada para la réplica A6-1 por la ausencia de los esteranos C_{29} , esto nos indica que fue la más afectada.

Tabla 12 Relación de esteranos determinar la degradación térmica

Replicas	C_{21}/C_{28}
A6-2	5,21
A6-3	9,80
A6-4	18,64

Por su parte, los valores de la epimerización del esteranos C_{29} ($C_{29} 20S$ y $C_{29} \beta\beta$) (tabla 13), muestran que aún no han alcanzado el equilibrio (figura 76), valores que reflejan muestras inmaduras. Cassani y Eglinton (1986) sugieren que el retardo en la isomerización de los esteranos del pirolizado podría deberse a un posible efecto de protección de isómeros químicos sobre el biológico. Sin embargo, es importante estudiar este parámetro para conocer porque está siendo afectado.

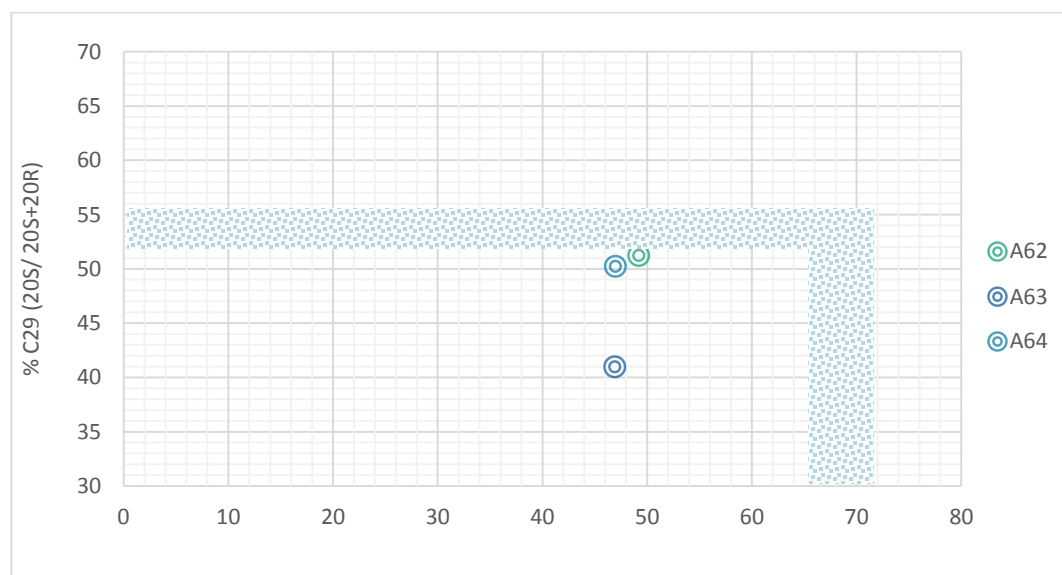


Figura 76. Gráfico de la relación % C_{29} (20S/ 20S+20R) vs. la relación % C_{29} ($\alpha\beta\beta/ \alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha$).

Al comparar los valores de las relaciones entre las réplicas (tabla 13), se puede observar que A6-2 y A6-4 presenta los mayores valores, es decir, que presentaron la mayor degradación térmica. En el caso de la réplica A6-2, la inferencia no coincide con los parámetros antes estudiados.

Tabla 13 Relaciones del esterano C₂₉ en los pirolizados

	A6-2	A6-3	A6-4
Epimerización C₂₉ 20S	0,51	0,41	0,50
Epimerización C₂₉ ββ	0,49	0,47	0,47

Al evaluar los valores obtenidos de la reflectancia vitrinita calculada (tabla 14) a partir de la ecuación de Cassani *et al.* (1988) se observa que las réplicas presentan valores que sugieren una etapa de madurez sobremadura. Es importante destacar que los marcadores aromáticos cambian su estructura al aumentar la presión y temperatura, permitiendo que los grupos metilos cambien a posiciones termodinámicamente más estables (Killops y Killops, 2005). Por lo tanto, al inducir los asfaltenos a altas temperatura, la mayor abundancia relativa va ser de los compuestos que presenten las posiciones más estables. En el caso del fenantreno, los isómeros 2-metilfenantreno y 3-metilfenantreno.

Tabla 14. Calculo de reflectancia vitrinita en el pirolizado.

	A6-1	A6-2	A6-3	A6-4
Relación 1-Metilfenantreno	1,44	0,68	0,67	0,53
Índice de metilfenantreno	2,18	1,78	1,80	1,89
% R _c	1,71	1,47	1,48	1,53

En la tabla 14, también se puede observar que las réplicas que A6-1 y A6-4 presentan mayores valores de R_c y por lo tanto presentan mayor madurez. Estas replicas son las mismas a las que no se le pudo identificar las señales en los cromatograma de masas m/z 191 y 217, lo que apoya la hipótesis de que hubo degradación térmica.

En resumen, la relación C₂₃₋₃ / H₃₀, la baja abundancia relativa del esteranos C₂₉ con respecto a pregnano y la reflectancia vitrinita indican que los biomarcadores generados

por la pirólisis fueron degradados térmicamente por las altas temperaturas. Siendo las muestras A6-1 y A6-4 las que presentaron mayor degradación térmica.

5.3.3. Caracterización del pirolizado

En esta sección se interpretan las relaciones entre biomarcadores que pudieron ser identificados en los cromatogramas de masas de los pirolizados. Debido a la degradación térmica que presentan los pirolizados solo fueron caracterizados A6-2 y A8-2.

Estos pirolizados, como se mencionó en la sección 5.3.1, presentan un patrón de distribución unimodal lo que podría sugerir materia orgánica marina, sin embargo, la distribución de los *n*-alcanos está controlado por la pirólisis y no se asocia al tipo de materia orgánica (Stojanović *et al.*, 2009). Los valores del índice preferencial de carbono (*carbón preference index*, CPI) iguales a la unidad (Tabla 15) indican que los pirolizados no presentan predominancia par-impar.

Tabla 15. Relación entre pristano- ftano e isoprenoides- *n*-alcanos obtenidos por la pirólisis.

Muestras	CPI	P/F	P/ <i>n</i> -C ₁₇	F/ <i>n</i> -C ₁₈
A6-2	1,01	0,59	0,32	0,20
A8-1	0,99	1,23	0,35	0,19

Por su parte, la relación pristano/fitano es un indicador de condiciones redox del ambiente de sedimentación. La relación para el pirolizado A8-2 es mayor a 1, infiriendo que son condiciones moderadamente reductor, condiciones obtenidas en el crudo original. Contrario, al pirolizado A6-2 que presenta una relación menor a 1, lo que sugiere condiciones anóxicas. Sin embargo, estos valores están condicionados por la pirólisis de asfaltenos (efecto de la temperatura). Según un estudio de Sofer (1988) la relación P/F aumenta de 0,5 a 2,0 sin importar las condiciones de sedimentación de la roca fuente generadora de los crudos.

Aun así, al realizar el gráfico pristano/*n*-C₁₇ vs. fitano/*n*-C₁₈ (figura 77) se puede observar que las muestras obtenidas a través de la pirólisis de asfaltenos se agrupan en la misma zona que los crudos originales. La zona corresponde a crudos generados a partir de materia orgánica mixta, querógeno tipo II a III, en un ambiente moderadamente reductor.

El desplazamiento que existe entre los pirolizados y los crudos originales se debe a una mayor madurez que presentan los pirolizados productos de la pirólisis.

Es importante destacar que en este gráfico de fitano / n -C₁₈ vs. pristano / n -C₁₇ (anexos 18) fueron graficadas todas las réplicas pirolizadas del crudo A6, obteniendo la misma zona que el pirolizado A6-2 (materia orgánica mixta, querógeno tipo II a III, en un ambiente moderadamente reductor), es decir, que a pensar de que las muestras hayan tenido degradación térmica su ubicación en el gráfico es similar.

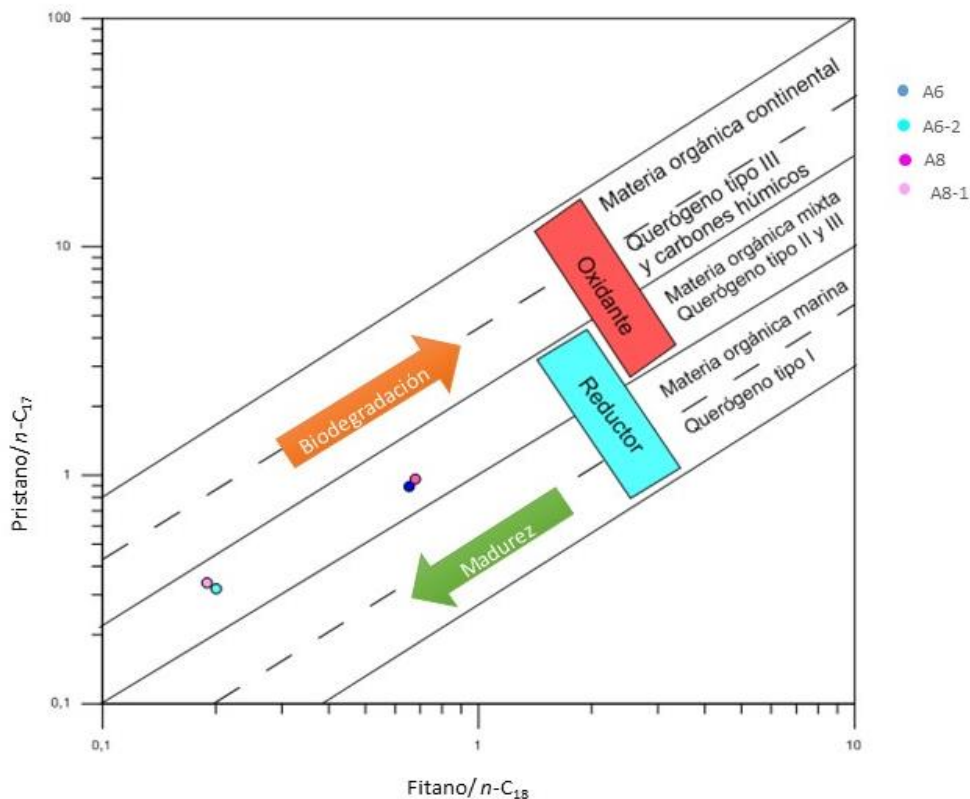


Figura 77. Gráfico de fitano / n -C₁₈ vs. pristano / n -C₁₇ de (Hunt, 1995).

Con relación a las condiciones del ambiente de sedimentación, los terpanos tricíclicos permiten ser un buen indicador en biomarcadores degradados térmicamente debido a su estabilidad con el aumento de la temperatura. En la representación gráfica de los terpanos tricíclicos C_{24-3}/C_{23-3} vs. C_{22-3}/C_{21-3} (figura 78), se observa que los pirolizados A6-2 y A8 se agrupan en la misma zona que los crudos originales, lo cual indica que la roca fuente que generó los crudos presenta una litología de tipo lutita marina.

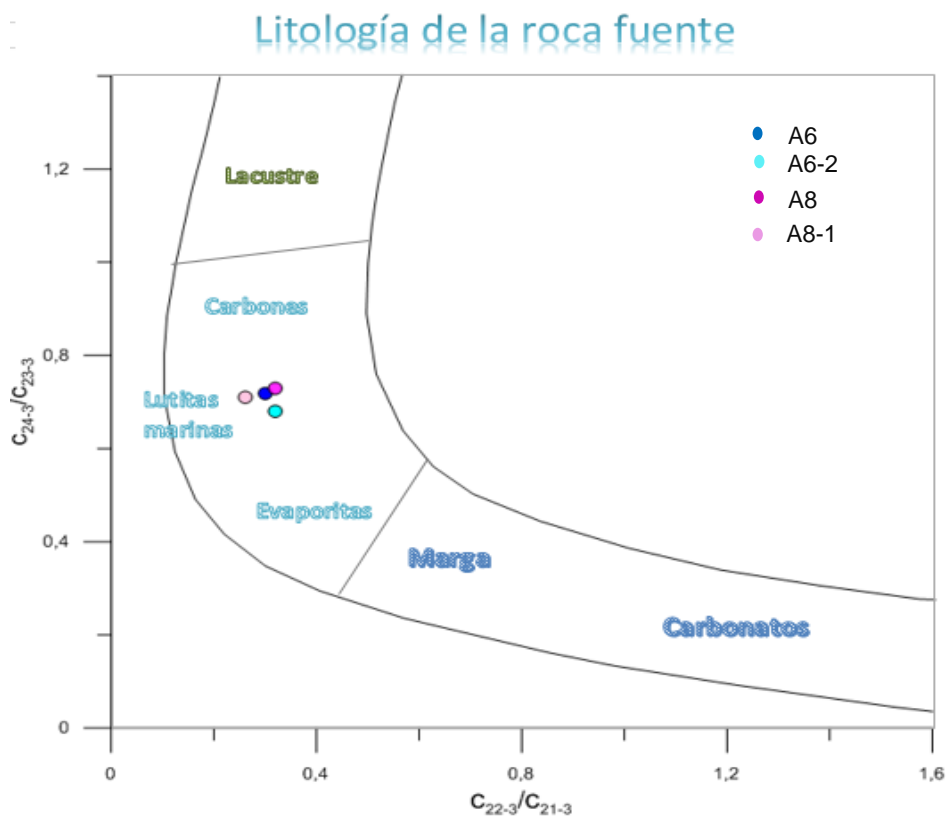


Figura 78. Tipo de litología de la roca fuente a partir de las relaciones C_{24-3}/C_{23-3} vs. C_{22-3}/C_{21-3} (Peters *et al.*, 2005).

De manera similar al gráfico anterior, también fueron graficadas todas las réplicas pirolizadas del crudo A6 en la representación gráfica de las relaciones C_{24-3}/C_{23-3} vs. C_{22-3}/C_{21-3} (anexo 19), obteniendo la misma zona que el pirolizado A6-2 (lutitas marinas), es decir, que a pesar de que las muestras hayan tenido degradación térmica su ubicación en el gráfico es similar.

Por su parte, la representación gráfica de los homohopanos (figura 79) presenta un patrón de distribución en forma de **V** aunque no muy claro ya que presentan valores de C_{34} y C_{35} muy similares. Esta característica también la presentan los crudos originales (A6 y A8). El patrón de distribución en forma de **V** indica condiciones reductoras (Peters *et al.*, 2005).

En cuanto a la relación $C_{35}S+R / C_{34} S+R$, los valores para los pirolizados es de 1,11 para A8-1 y 1,06 para A6-2 (tabla 16). Al compararlos con los valores reportados en la caracterización del crudo se observa que las relaciones son muy similares. Estos valores

indica que las condiciones son menos óxicas, debido a que el valor es mayor a 0,6 (Peters *et al.*, 2005).

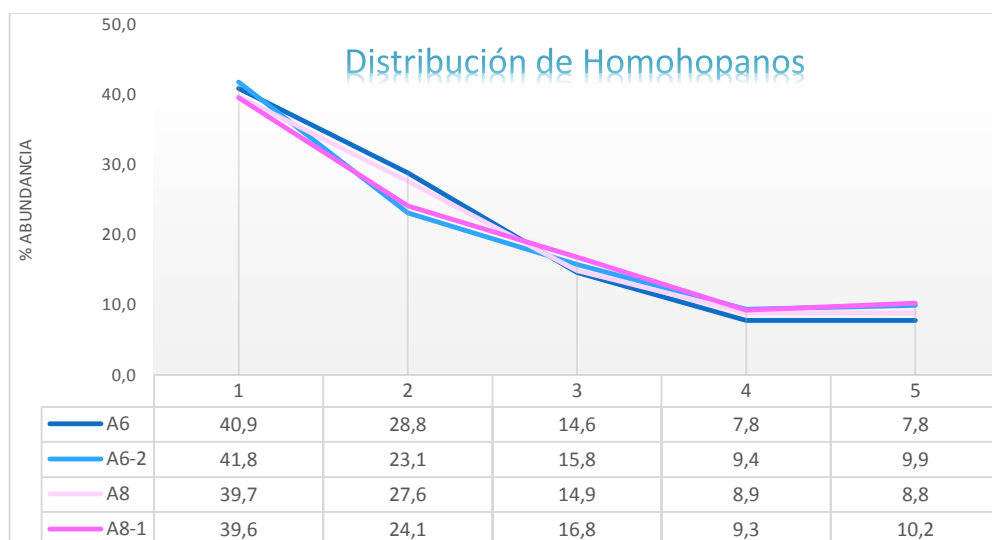


Figura 79. Patrón de distribución de los homohopanos de los pirolizados A6-2 y A8-1, y los crudos originales A6 y A8.

El índice de gammacerano presenta valores muy similares a los obtenidos por el crudo original (tabla 16). Con valores menores al 15% indica que la ausencia de estratificación por gradientes de temperatura o salinidad en el ambiente de sedimentación de la roca fuente (Sinninghe-Damsté *et al.*, 1995).

Tabla 16 Relaciones de terpanos para la determinación de parámetros geoquímicos

Parámetros	A6-2	A8-1	A6	A8
Abundancia relativa C ₂₃₋₃	16.780	3.581	441.988	402.857
Abundancia relativa C ₂₄₋₄	2.038	478	63.101	58.258
C ₂₄₋₃ /C ₂₃₋₃	0,68	0,71	0,72	0,73
C ₂₂₋₃ /C ₂₁₋₃	0,32	0,26	0,30	0,32
Índice de Oleanano	3,49	3,80	9,75	8,89
Gammacerano	8,55	8,91	8,88	9,03
C ₃₅ S+R / C ₃₄ S+R,	1,06	1,11	1,00	0,99

Por lo que se refiere a tipo de materia orgánica, el terpano tricíclico C₂₃₋₃ se encuentra en mayor abundancia respecto a C₂₄₋₄ (tabla 16), lo que sugiere que el tipo de materia orgánica que generó los crudos es marina ya que el C₂₃₋₃ proviene de organismos

procarióticos algal marino (Tissot y Welte, 1984). Esta característica coincide con lo obtenido por los crudos originales.

Por su parte el índice de oleanano (tabla 16) obtenidos por los pirolizados presenta valores menores al obtenido por los crudos originales, lo que indica que probablemente este compuesto fue degradado térmicamente. Por lo tanto, no se puede inferir si hubo bajo o alto aporte de materia orgánica terrestre a partir de estos pirolizados.

A partir de la abundancia relativa de los esteranos C₂₇, C₂₈ y C₂₉ graficados en la figura 80, podría establecerse que el tipo de materia orgánica es predominantemente marina debido a que se observa un patrón de distribución donde el esteroano C₂₇ > esteroano C₂₈ > esteroano C₂₉, similares a los crudos originales. Los esteranos C₂₇ y C₂₈ se asocian a organismos acuáticos como zooplancton y fitoplancton mientras que los esteranos C₂₉ se asocian a plantas superiores y a algas marrones (Peters *et al.*, 2005).

Por otro lado, en el diagrama ternario de los esteranos (figura 81) se observa un ligero desplazamiento del pirolizado A6-2 comparado con el crudo original A6. Por su parte, el pirolizado A8-1 presenta una gran similitud con el crudo original. Ambos pirolizados se ubican en la zona de fitoplancton, materia orgánica marina.

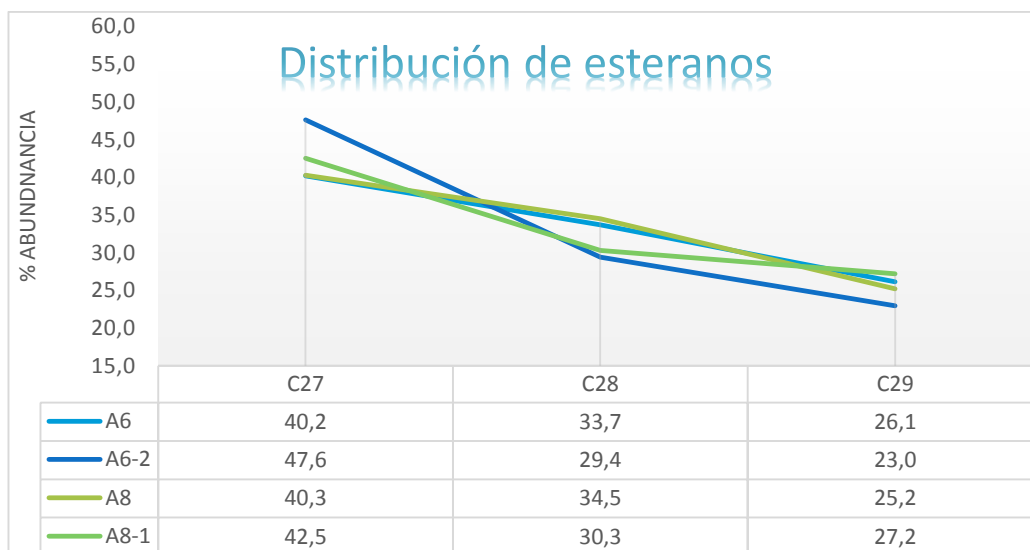


Figura 80. Patrón de distribución de esteranos para los pirolizados A6-2, A6-3 y A8-1.

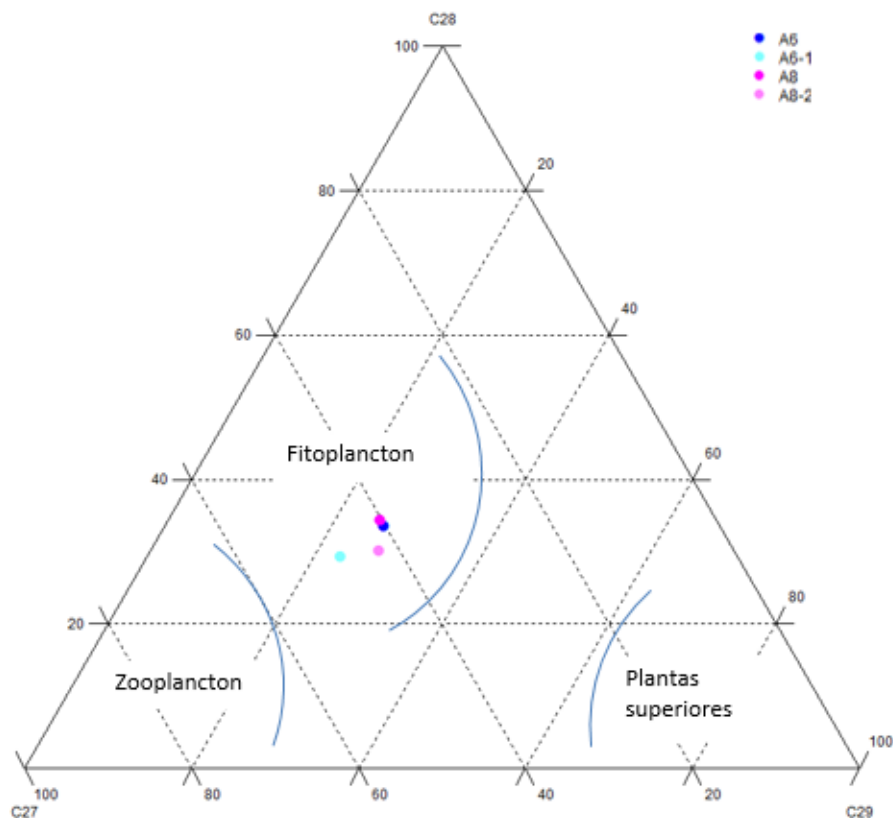


Figura 81. Diagrama ternario para fuente de materia orgánica *determinados en los pirolizados.*

En resumen, la relación C_{23-3} / H_{30} y la baja abundancia relativa de los esteranos $\alpha\beta$ y los esteranos regulares con respecto a pregnano y homopregano indican que los biomarcadores generados por la pirólisis fueron degradados térmicamente por las altas temperaturas.

Con la determinación de estos biomarcadores se pudo determinar algunos parámetros que permitieron estimar el tipo de materia orgánica y las condiciones del ambiente de sedimentación.

En cuanto a las condiciones redox del ambiente de sedimentación, la representación gráfica de fitano/ n - C_{18} vs. pristano/ n - C_{17} y C_{22-3}/C_{21-3} vs C_{24-3}/ C_{23-3} junto al patrón de distribución de los homohopanos y la relación $C_{35}S+R / C_{34} S+R$ concordaron con las condiciones del crudo original (A6 y A8), sugiriendo que la roca fuente generadora de los crudos presenta una litología tipo lutita marina, bajo condiciones moderadamente

reductora. Por su parte, el tipo de materia organica puede ser estimada a través de la abundancia de C_{23-3} respecto al C_{24-4} y la distribución de los esteranos.

5.4. Análisis isotópico de compuestos específicos

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos del análisis isotópico de compuestos específicos en *n*-alcanos del crudo original y el producido por la pirólisis a través de la técnica de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas de relaciones isotópica (IRMS).

5.4.1. Análisis isotópico de compuestos específicos en el crudo original

Los datos isotópicos de carbono en los *n*-alcanos de los crudos A5, A6 y A8 son presentados en la tabla 17. La reproducibilidad de $\delta^{13}C$ fue evaluada realizando 30 mediciones en la fracción de hidrocarburos saturados de A5 y 10 en la fracción de hidrocarburos saturados de A6 y A8. Obteniendo una desviación estándar de $\pm 0,5\%$, el cual es característico de este tipo de análisis.

Como puede observarse en la tabla 17, la muestra A5 presenta dos rangos de relaciones isotópicas: entre los *n*-alcanos nC_{15} y nC_{20} desde $-29,0\%$ hasta $-29,6\%$, y para los *n*-alcanos entre nC_{21} y nC_{32} desde $28,8\%$ hasta $-29,3\%$.

Por su parte, las muestras A6 y A8 muestran valores de relaciones isotópicas de *n*-alcanos, entre nC_{15} y nC_{31} , de $-28,2\%$ hasta $-32,5\%$ y $-27,6\%$ hasta $-31,9\%$, respectivamente.

Tabla 17. Relaciones isotópicas de carbono de los *n*-alcanos del crudo original.

	A5	A6	A8
<i>n</i> -alcano	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} \pm 0,5 \text{ ‰}$		
<i>n</i> -C ₁₅	-29,0	-28,2	-27,6
<i>n</i> -C ₁₆	-29,1	-28,2	-27,4
<i>n</i> -C ₁₇	-29,2	-30,1	-28,4
Pristano	-29,6	-29,9	-30,2
<i>n</i> -C ₁₈	-29,3	-29,8	-28,8
Fitano	-30,2	-28,5	-27,7
<i>n</i> -C ₁₉	-29,3	-29,9	-28,7
<i>n</i> -C ₂₀	-29,6	-30,2	-28,9
<i>n</i> -C ₂₁	-28,8	-32,5	-29,7
<i>n</i> -C ₂₂	-28,9	-30,6	-29,5
<i>n</i> -C ₂₃	-28,9	-30,2	-29,3
<i>n</i> -C ₂₄	-29,0	-30,9	-30,6
<i>n</i> -C ₂₅	-29,0	-30,1	-30,1
<i>n</i> -C ₂₆	-29,2	-30,4	-29,8
<i>n</i> -C ₂₇	-29,5	-31,4	-30,7
<i>n</i> -C ₂₈	-29,5	-30,8	-31,1
<i>n</i> -C ₂₉	-29,6	-31,0	-30,3
<i>n</i> -C ₃₀	-29,5	-31,5	-30,9
<i>n</i> -C ₃₁	-29,6	-31,4	-31,9
<i>n</i> -C ₃₂	-29,3	-31,1	--- *

(*)El valor isotópico para *n*-C₃₂ en la muestra A8 no fue reportada debido a que no se obtuvo una apropiada desviación estándar.

En general, la representación gráfica de las proporciones isotópicas de *n*-alcanos en función del número de carbono (figura 82) permite observar diferencias entre las muestras A5 con respecto a las muestras A6 y A8. En el gráfico se observa un patrón de distribución en forma plana para la muestra A5, contrario a las muestras A6 y A8, las cuales presentan una tendencia con pendiente negativa, es decir, empobrecimiento de $\delta^{13}\text{C}$ con el aumento del número de carbono.

Estos resultados coinciden con los obtenidos a partir del estudio elemental y molecular, donde se propone que la muestra A5 proviene de una familia de crudos diferentes a las muestras A6 y A8.

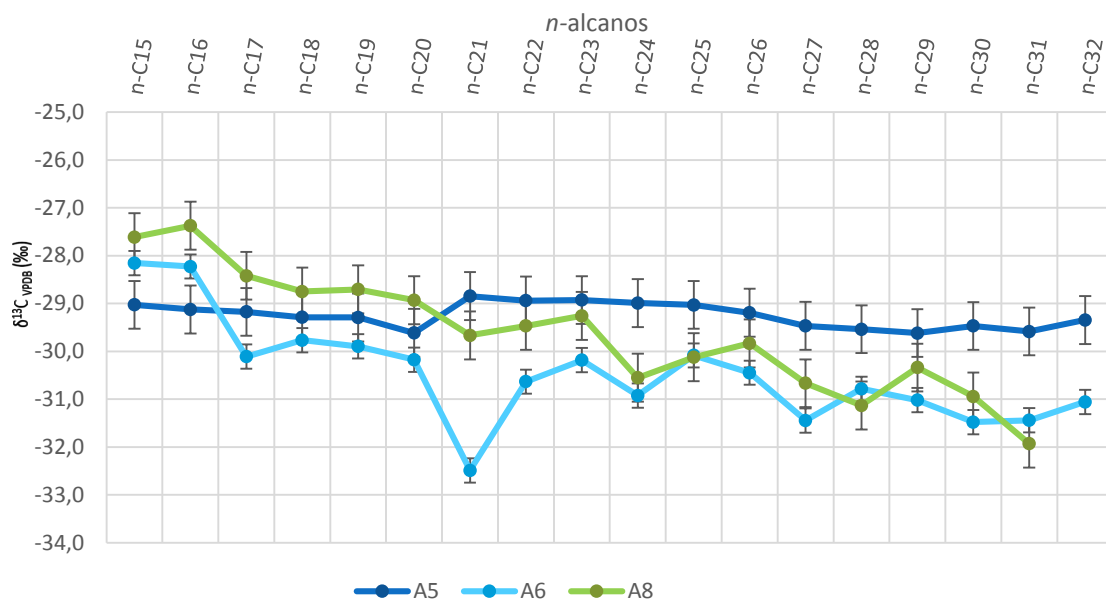


Figura 82. Relaciones isotópicas de los *n*-alcanos del crudo.

5.4.2. Análisis isotópico de compuestos específicos del pirolizado A5

El análisis isotópico en *n*-alcanos no pudo realizarse en los pirolizados A6 y A8 debido a inconvenientes técnicos en la instrumentación para la determinación de las mediciones isotópicas. Para el pirolizado A5 fueron realizadas cinco mediciones, obteniéndose algunas desviaciones estándar mayores a $\pm 0,5\%$ (tabla 18). Es importante destacar que en estudios isotópicos, las desviaciones estándar de las mediciones deben estar por debajo de $0,5\%$ para que estos sean considerados confiables y útiles en las interpretaciones geocientíficas.

Sin embargo, fue realizado el gráfico de las proporciones isotópicas de *n*-alcanos en función del número de carbono para el crudo A5 y el pirolizado A5-2 (figura 83) utilizando los valores con desviaciones estándar menores a uno. En este se puede observar que el pirolizado presenta un enriquecimiento de ¹³C. Este resultado coincide con Rooney *et al.* (1998), Odden *et al.* (2002) y algunos pirolizados de Wilhelms *et al.* (1994).

El modelo de fraccionamiento isotópico de carbono indica una mayor resistencia del enlace ¹³C-¹²C en comparación con un enlace ¹²C-¹²C. A medida que incrementa la madurez, el querógeno se enriquece en el carbono más pesado (¹³C) debido a que el

craqueo térmico genera el rompimiento de los enlace ^{12}C - ^{12}C (menor energía). Por lo tanto, son liberados los componentes con composición isotópica más ligera y generándose un residuo con composición isotópica más pesada (Tissot y Welte, 1984; Clayton, 1991). Esto indica que el fraccionamiento isotópico depende de la temperatura. En comparación con la pirólisis, las temperaturas utilizadas son lo suficientemente alta para romper los enlaces indiscriminadamente (Odden *et al.*, 2002), lo que podría explicar el enriquecimiento de ^{13}C en los pirolizados. Sin embargo, esta tendencia de enriquecimiento ^{13}C en los *n*-alcanos pirolizado con respecto a los *n*-alcanos del crudo no siempre se cumple, ya que va a depender de la litología de la roca fuente que generó al crudo (asfalteno) (Wilhelms *et al.*, 1994).

Tabla 18. Relaciones isotópicas de carbono de los *n*-alcanos del pirolizado A5.

<i>n</i> -alcano	A5-2	Desviación
<i>n</i> -C ₁₅	-26,98	1,27
<i>n</i> -C ₁₆	-29,94	1,37
<i>n</i> -C ₁₇	-27,01	0,74
Pristano	-26,71	1,11
<i>n</i> -C ₁₈	-26,46	0,64
Fitano	-25,43	2,75
<i>n</i> -C ₁₉	-26,56	0,45
<i>n</i> -C ₂₀	-26,47	0,44
<i>n</i> -C ₂₁	-26,26	0,51
<i>n</i> -C ₂₂	-26,41	0,44
<i>n</i> -C ₂₃	-26,59	0,55
<i>n</i> -C ₂₄	-26,61	0,60
<i>n</i> -C ₂₅	-27,07	0,66
<i>n</i> -C ₂₆	-27,82	0,72
<i>n</i> -C ₂₇	-27,94	1,03
<i>n</i> -C ₂₈	-29,39	1,93
<i>n</i> -C ₂₉	-30,55	1,76

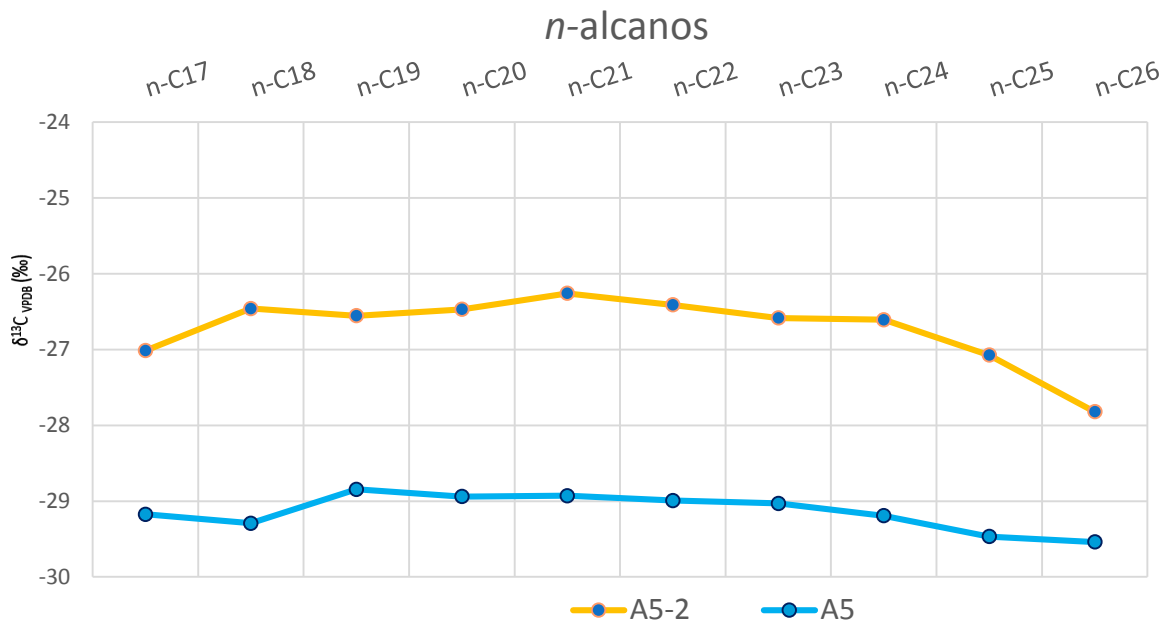


Figura 83. Comparación de las relaciones isotópicas de los n-alcános del crudo A5 y el pirolizado A5-2.

En cuanto al patrón de distribución, se observa que existen una tendencia similar entre el crudo A5 y el pirolizado A5-2, tal como lo establece Odden *et al.*, (2002) en el estudio de pirólisis en crudos noruegos. Sin embargo, es importante continuar con los análisis para la obtención de menores desviaciones.

6. CONCLUSIONES

- A una temperatura de pirólisis de 330°C existen diferentes rendimientos de generación de maltenos, las diferencias son atribuidas a la variación de presión de vacío.
- Los *n*-alcanos generados de la pirólisis de asfaltenos presentan un patrón de distribución unimodal con predominancia de *n*-alcanos de bajo peso molecular.
- A partir de los productos de la pirólisis de asfaltenos fueron identificados en los cromatogramas de masas *m/z* 191 los terpanos tricíclicos, terpanos tetracíclicos y terpanos pentacíclicos, y en los cromatogramas de masas *m/z* 217 los esteranos regulares y $\alpha\beta$ -esteranos.
- Los diasteranos no pudieron ser identificados en los cromatogramas de masas *m/z* 217 de los pirolizados debido a la baja resolución y concentración de los biomarcadores.
- Las muestras más afectadas por la degradación térmica no presentaron todos los biomarcadores descritos.
- En todos los pirolizados se identificó el fenantreno y sus isómeros metilados en los cromatogramas masas *m/z* 178 y 192.
- A través de la relación de los terpanos C_{23-3} / H_{30} y los esteranos $C_{21} -5\alpha, 14\beta, 17\beta / C_{29} -5\alpha, 14\beta, 17\beta$ (20R) permitió indicar que los biomarcadores generados por la pirólisis fueron degradados térmicamente.
- Los hidrocarburos saturados generados por la pirólisis de asfaltenos permitieron estimar las condiciones paleoambientales de la roca fuente a partir del patrón de distribución de los homohopanos, la relación $C_{35}S+R / C_{34} S+R$ y la representación gráfica de fitano/*n*- C_{18} vs. pristano/*n*- C_{17} y C_{24-3} / C_{23-3} vs. C_{22-3} / C_{21-3} es una roca

fuelle es tipo lutita marina sedimentada bajo condiciones moderadamente reductoras. Por su parte, El tipo de materia orgánica inferida a partir de la abundancia de C_{23-3} respecto al C_{24-4} y la distribución de los esteranos indica que hubo mayor aporte de materia orgánica sapropélico a la cuenca.

- El crudo A5 se diferencia de los crudos A6 y A8 en cuanto a madurez, litología de la roca fuente y condiciones redox.
- A partir de los parámetros evaluados se infiere que los crudos A6 y A8 presentan pequeñas diferencias en los niveles de madurez con respecto al crudo A5. Los crudos estudiados se encuentran entre inicio de ventana y máxima generación.
- La representación gráfica de las proporciones isotópicas de *n*-alcanos en función del número de átomos de carbono permite observar diferencias entre los crudos originales A5 con respecto a los crudos A6 y A8, lo que sugiere que A5 proviene de una familia de crudo diferente a los crudos A6 y A8.
- La composición isotópica de los *n*-alcanos en el pirolizado A5-2 está más enriquecido en ^{13}C que la muestra A5.
- Existen tendencias similares entre el patrón de distribución de la composición isotópica de los *n*-alcanos del crudo A5 y el pirolizado A5-2.

7. RECOMENDACIONES

- Garantizar la uniformidad de la temperatura y el control de la presión de vacío.
- Realizar la pirólisis de asfaltenos a un rango menor a 330°C para determinar a qué temperatura se liberan las moléculas cuyas estructuras sean poco afectadas por la degradación térmica.
- Cuantificar la generación de los biomarcadores a las diferentes temperaturas.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abubakr, F., Basta J. y Ahmad S. (2010). Genetic origin, thermal maturation, paleoenvironment and classification of some crude oils from the Western Desert, Egypt, by aid of organic and inorganic geochemistry. *International Journal of Academic Research*, 2: 249-263
- Aboglila, S., Grice, K., Trinajstic, K., Dawson, D. y Williford, K. (2010). Use of biomarker distributions and compound specific isotopes of carbon and hydrogen to delineate hydrocarbon characteristics in the East Sirte Basin (Libya). *Organic Geochemistry*, 41: 1249–1258.
- Acevedo S., Gutiérrez L. y Escobar G. (1982). Estudio de la estructura molecular de los asfaltenos de la Faja Petrolífera del Orinoco. *Acta Científica Venezolana*, 33 (5): 440-444.
- Acevedo S., Layrisse I., Méndez B., Rivas H. y Rojas A. (1985) Asphaltenes and Resins from the Orinoco Basin. *Fuel*, 64 (85): 1741-1747.
- Acevedo, S., Escobar, G., Ranaudo, M. y Rizzo, A. (1998). Molecular weight properties of asphaltenes calculated from GPC data for octylated asphaltenes. *Fuel*, 77 (8): 853-858.
- Acevedo S., Escobar, O., Echevarria, L., Gutiérrez, L. y Méndez, B. (2004). Structural analysis of soluble and insoluble fractions of asphaltenes isolated using the PNP method. Relation between asphaltene structure and solubility. *Energy & Fuels*, 18: 305-311.
- Acevedo S., Castro A., Negrín J. G., Fernández A., Escobar G., Piscitelli V., Dololme, F. y Dessalces, G. (2007) Relations between asphaltene structures and their physical and chemical properties: The Rosary-type structure. *Energy & Fuels*, 21: 2165-2175.

- Acevedo, S., Cordero, J.M. Carrier, H., Bouyssiére, B. y Lobinski, R. (2009). Trapping of paraffin and other compounds by asphaltenes detected by laser desorption ionization-time of flight mass spectrometry (LDI TOF MS): Role of A1 and A2 Asphaltene Fractions in this Trapping. *Energy & Fuels*, 23: 842-848.
- African Development Bank and the African Union (2009). Oil and gas in Africa. New York, USA: Supplement to the African Development Report. 233 p.
- Alayon, M. (2004). Asfaltenos: ocurrencia y floculación. Universidad de los Andes. Cuadernos FIRP. Mérida, Venezuela. Documento en línea. Disponible en: http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S369PP_Asfaltenos.pdf. Consulta: Diciembre, 2014.
- Alberdi, M. (1987). Caracterización de crudos de la Cuenca Oriental de Venezuela mediante el análisis de S, V, Ni, Fe, y Ca. Trabajo de Postgrado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Alberdi, M., López, C. y Galarraga, F. (1996). Genetic classification of crude oil families in the Eastern Venezuela. *Boletín de la Sociedad Venezolana de Geólogos*, 21: 7-21.
- Almeida, D., Freitas, T. y Bastos, D. (2009). Avaliação geoquímica de biomarcadores ocluídos em estruturas asfálticas. *Quim. Nova*. 32, (7): 1770-1776.
- Ancheyta, J., Centeno, G., Trejo, F., Marroquín, G., García, J., Tenorio, E. y Torres, A. (2002). Extraction and characterization of asphaltenes from different crude oils and solvents. *Energy Fuels*, 16 (5): 1121- 1127.
- Ancheyta, J., Trejo, F. y Rana, M. (2010). *Chemical transformation during hydroprocessing of heavy oils*. CRC Press. Boca Raton, USA. 1^{er}. 461p.
- American Society for Testing and Materials, Método ASTM D 3279. Standard test method for *n*-heptane insolubles. 1997.

- Aquino Neto, F., Trendel, J., Restle, A., Connan, J. y Albrecht, P. (1983). Occurrence y formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleums. En: *Advances in organic geochemistry (1984)*. Wiley, J., New York, 659- 676p.
- Behar, F. y Pelet, R. (1984). Characterization of asphaltenes by pyrolysis and chromatography. *Journal of Analytical and applied pyrolysis*, 7: 121-135.
- Behar, F. y Pelet, R. (1985). Pyrolysis-Gas Chromatography applied to organic geochemistry. Structural similarities between kerogens and asphaltenes from related rock extracts and oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 8: 173-187.
- Behar, F., Pelet, R. y Monin, J. (1996). Resins and asphaltenes in the generation and migration of petroleum. *Advances in Organic Geochemistry*, 10: 481-498.
- Behar, F., Lorant, F., Budzinski, H. y Desavis, E. (2002). Thermal stability of alkylaromatics in natural systems: kinetics of thermal decomposition of dodecylbenzene. *Energy & Fuels*, 16: 831-841.
- Bjørøy, M., Hall, K, Gillyon, P. y Jumeau, J. (1991). Carbon isotope variations in *n*-alkanes and isoprenoids of whole oils. *Chemical Geology*, 93: 13-20
- Bjørøy, M., Hall, P. Hustad, E. y Williams, J. (1992). Variation in stable carbon isotope ratios of individual hydrocarbons as a function of artificial maturity. *Advances in Organic Geochemistry*, 19: 89-105.
- Bjørøy, M., Hall, P. y Moe, R. (1994). Stable carbon isotope variation of *n*-alkanes in central graben oils. *Advances in Organic Geochemistry*, 22: 355-381.
- Cassani, F. y Eglinton, G. (1986). Organic geochemistry of Venezuelan extra-heavy oils. Pyrolysis of Asfaltenes: A technique for the correlation and maturity evaluation of crude oils. *Chemical Geology*, 56: 167-183.
- Cassani, F., Gallango, O., Talukdar, S., Vallejos, C. y Ehrmann, U. (1988). Methylphenanthrene maturity index of marine source rock extracts and crude oils from the Maracaibo Basin. *Organic Geochemistry*, 13: 73-80.

- Centeno, G., Trejo, F., Ancheyta, J. y Carlos, A. (2004). Precipitación de asfaltenos del crudo Maya en un sistema a presión. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 48 (3): 179-188.
- Cincinelli, A., Pieri, F., Zhang, Y., Seed, M. y Jones, K. (2012). Compound Specific Isotope Analysis (CSIA) for chlorine and bromine: A review of techniques and applications to elucidate environmental sources and processes. *Environmental Pollution*, 169: 112-127.
- Clayton, C. (1991). Effect of maturity on carbon isotope ratios of oils and condensates. *Organic Geochemistry* 17: 887-899.
- Collister J., Summons R., Lichtfouse E. y Hayes J. (1992). An isotopic biogeochemical study of the Green River oil shale. *Organic Geochemistry*, 19: 265-276.
- Connan, J. (1984). Biodegradation of crude oils in reservoirs. *Advances in Petroleum Geochemistry*, 1: 299-335.
- Cortes, J., Rincon, J., Jaramillo. J., Philp, P. y 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.
- Delgado, J., (2006). Asfaltenos: composición, agregación, precipitación. Universidad de los Andes. Cuadernos FIRP. Mérida, Venezuela. Documento en línea. Disponible en: <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S369A.pdf>. Consulta: Diciembre, 2014.
- Didyk, B., Simoneit, B., Brassell, S y Eglinton, G. (1978). Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, 272: 216- 222.
- Dowling, L., Boreham, C., Hope, M., Murray, A. y Summons, R. (1995). Carbon isotopic composition of hydrocarbons in ocean-transported bitumens from the coastline of Australia. *Organic Geochemistry*, 23 (8): 729- 737.

- Dusseault, M. (2001). Comparing venezuelan and canadian heavy oil and tar Sands. En: Petroleum Society's Canadian International Petroleum Conference. Alberta, Canada.
- Faraco, A., (2011). *Caracterización de biomarcadores en crudos y en resinas tipo I, co-precipitadas con la fracción de asfaltenos*. Trabajo de Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela. 89 p.
- Faure, G. (1986). Principles of Isotope geology, Jonh Wiley & Sons, New York, USA. 2^{da} Edición, 587p.
- Ferreira, E (2014). Caracterización de crudos de la subcuenca maturín a través de métodos de análisis geoquímicos convencionales. PDVSA-INTEVEP. Código del Documento: INT-13995, 2014.
- Freeman, K., Hayes, J., Trendel, J. y Albrecht, P., (1990). Evidence from carbon isotope measurement for diverse origins of sedimentary hydrocarbons. *Nature*, 343: 254–256.
- Eglinton, T. (1994). Carbon isotopic evidence for the origen of macromolecular aliphatic structures in kerogen. *Organic geochemical*, 21 (6): 721- 735.
- Galarraga, F. (2000). *Estudio geoquímico de los crudos extrapesados del área de Machete, Faja Bituminosa del Orinoco, a través de la caracterización molecular de los productos de pirólisis anhidra - GC-EM*. Trabajo de Ascenso. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Caracas, Venezuela.108 p.
- Galarraga, F., Reategui, K., Martinez, A., Martinez, M., Llamas, J., y Marquez, G. (2008). V/Ni ratio as parameter in paleoenviromental characterisation of nonmature médium-crude oils from several Latin American basins. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 61: 9-14.
- George, S., Boreham, C., Minifie, S. y Teerman, S. (2002).The effect of minor to moderate biodegradation on C₅ to C₉ hydrocarbons in crude oils. *Organic Geochemistry*, 33: 1293-1317.

- González, L., Escobar, M., Lopez, C. y Pasquali, J. (1985). Biodegradación de crudos del centro-este y sur-este de la Cuenca Oriental de Venezuela. VI *Congreso Geológico Venezolano*.
- González, J., Iturralde, A. y Picard, C. (1980). *Geología de Venezuela y sus Cuencas Petrolíferas*, Tomo 1. Ediciones Foninves. Caracas, Venezuela. 1031 p.
- Gómez, M del C. (2006). Caracterización geoquímica y radioactiva de la Formación Querecual, localidad tipo. Trabajo de Especial de Grado. Especialización en Geoquímica de hidrocarburos. Postgrado en Geoquímica. Facultad de Ingeniería. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela. 134 p.
- Grobas, J. y Escobar, M. (2012). Geochemical evaluation of crude oil in the Franquera Oil Field and nearby oil reservoirs in the southeastern region of the Maracaibo Lake basin. *Revista técnica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia*, 35 (2): 150-161.
- Groenzi, H. y Mullins, O. (2000). Asphaltene molecular size and structure from various sources. *Energy & Fuels*, 14: 677-684.
- Gutierrez, L., Ranaudo, M., Méndez, B. y Acevedo, S. (2001). Fractionation of asphaltene by complex formation with p-nitrophenol. A method for structural studies and stability of asphaltene colloids. *Energy & Fuels*, 15: 624-628.
- Hayes, J., Freeman, K., Popp, B. y Hoham, C.H., (1990). Compound-specific isotopic analyses: a novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes. *Organic Geochemistry*, 16: 1115–1128.
- Hirschberg, A., de Jong, L., Schipper, B. y Meijer, J. (1984). Influence of temperature and pressure on asphaltene flocculation. *Society of Petroleum Engineers of Journal*, 84: 283- 294.
- Hoefs, J. (2009). *Stable isotope geochemistry*. Springer. Germany. 6th Edición. 285 p.

- Horsfield, B. (1984). Pyrolysis studies and petroleum exploration. En J. Brooks y D.H. Welte, eds., *Advances in Petroleum Geochemistry, volume 1*. (pp. 120-155) Academic Press. London, UK. 298 p.
- Horsfield, B., Carry, D., Bohacs, R., Littke, R., Rullkottter, J., Schenk, H., Radke, M., Chaefer, R., y Witte, E. (1994) Organic geochemistry of fresh water and alkaline lacustre sediments in the green river formation of the washahie basin, Wyoming USA. *Organic Geochemistry* 22: 415-440
- Housecroft, C. y Sharpe, A. (2005). *Química Inorgánica*. Pearson Prentice Hall. Madrid, España. 2^{da} edición. 953 p.
- Huc, A. (2013). *Geochemistry of Fossil Fuels: from conventional to unconventional hydrocarbon systems*. Editions TECHNIP. Paris, Francia. 1^{ra} edición. 253 p.
- Hunt, J. (1995). *Petroleum geochemistry and geology*. W.H. Freeman and Company. San Francisco, USA. 2^{da} edición. 743 p.
- Highees, W., Holba, A. y Dzou, L. (1995). The ratios of dibenzothiophene and pristane to phytotane as indicators depositional environment and lithology of petroleum source rocks. *Geochimical et cosmochimica Acta*, 59: 3581-3598.
- Killops, S. y Killops, V. (2005). *Introduction to organic geochemistry*. Blackwell publishing. United Kingdom. 2^{da} edición. 393 p.
- Labrador, H., Lopez, L. y Galarraga, F. (1995). Estudio Geoquímico de crudos del campo Guafita, Estado Apure, Venezuela. *INTERCIENCIA*, 20 (1): 30 -36.
- Larter, S., Wilhelms, A., Head, I., Koopmans, M., Aplin, A., Di Primio, R., Zwach, C., Erdmann, M. y Telnaes, N. (2003). The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface-part 1: biodegradation rates in petroleum reservoirs. *Organic Geochemistry*, 34: 601- 613.
- Leal, B., Freitas, M., Martinez, M. y Lopez, L. (2011). Evaluación de la fase estacionaria en la separación SARA de dos crudos pertenecientes a la subcuenca de Barinas,

- Venezuela. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería, Universidad Zulia*, 34: 203-21.
- Lehne, E. y Dieckmann, V. (2010). Improved understanding of mixed oil in Nigeria based on pyrolysis of asphaltenes. *Organic Geochemistry*, 41: 661–674.
- León O., Contreras E., Rogel E., Spidel J. y Torres G. (2000). Asphaltenes: structural characterization, self-association and stability behavior. *Energy & Fuels*, 14: 6-10.
- Leontaritis, K. y Mansoori, G. (1987) Asphaltene flocculation during oil production and processing: a thermodynamic colloidal model. *Society of Petroleum Engineers of Journal*, 16258.
- Leontaritis, K. y Mansoori, G. (1989). Asphaltene deposition: A comprehensive description of problem manifestations and modeling approaches. *Society of Petroleum Engineers of Journal*, 18892.
- Lewan, M. y Maynard, J. (1982). Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in bitumen of organic sedimentary rocks. *Geochimical et cosmochimica Acta*, 46: 2547-2560.
- Lewan, M. (1984). Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils. *Geochimical et cosmochimica Acta*, 48: 2233-2238.
- Lewan, D. (1993). Laboratory simulation of petroleum formation, hydrous pyrolysis. En: Engel, M. y Macko, S. *Organic geochemistry: principles and applications*. (pp. 419-442) Plenum Press. New York. 833p.
- Léxico Estratigráfico de Venezuela. (2011). Comité Interfilial de estratigrafía y Nomenclatura (CIEN) PDVSA-INTEVEP. Disponible en: <http://www.pdv.com/lexico/lexicoh.htm>. Consultado: Enero 2015.
- Lo Mónaco, S., Lopez, L y Labastida, E. (1999). Correlación de crudos de la subcuenca de Barinas, Venezuela. *Revista Latino Americana de Geoquímica orgánica*, 5: 47-56.

- López, L. (1985). *Caracterización geoquímica de los crudos de la Cuenca Oriental de Venezuela, Área de Zuata*. Trabajo de Ascenso. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Instituto de Geoquímica, Caracas. 225 p.
- López, L., y Pasquali, J. (1988). Estudio de la biodegradación de crudos del área de Zuata, Faja Petrolífera del Orinoco, Cuenca Oriental de Venezuela. *Acta Científica Venezolana*, 39: 41 – 50.
- López, A., Villora, G. y Bódalo, A. (1989). *Pirólisis de hidrocarburos: el proceso de pirólisis con vapor, modelos cinéticos*. Secretariado de Publicaciones. Murcia, España.
- López, L. y Lo Mónaco, S. (2003). Geochemical implications of trace elements and sulfur in the saturate, aromatic and resin fractions of crude oil from the Mara and Mara Oeste Fields, Venezuela. *Fuels*, 83 (2004): 365-374
- López, L. y 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.
- López, L. (2013). *Biomarcadores: Aplicación en la geoquímica del petróleo*. Ediciones de la Biblioteca- EBUC. Caracas, Venezuela. Universidad Central de Venezuela. 108 p.
- López, L. (2014). Study of the biodegradation levels of oils from the Orinoco Oil Belt (Junin area) using different biodegradation scales. *Organic Geochemistry*, 66: 60-69.
- López, L. Lo Mónaco, S. y Volkman, J. (2015). Evidence for mixed and biodegraded crude oils in the Socororo field, Eastern Venezuela Basin. *Organic Geochemistry*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2015.02.006>.
- Lugo, P., Truskowski, I., López, L. y Lo Mónaco, S., (2009). Evaluación bioestratigráfica y geoquímica de la Formación Querecual aflorante al noreste del estado Anzoátegui, Venezuela. Implicaciones en las condiciones redox de

sedimentación. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 24: 27-37.

- Mansuy, L., Philp, R. y Allen, J. (1997). Source identification of oil spills based on the isotopic composition of individual components in weathered oil samples. *Environmental Science and Technology*, 31: 3417–3425.
- Masterson, W., Dzou, L., Holba, A., Fincannon, A. y Ellis, L. (2000). Evidence for biodegradation and evaporative fractionation in West Sak, Kuparuk and Prudhoe Bay field Areas North Slope, Alaska. *Organic Geochemistry*, 32: 411-441.
- Marcano, N., Larter, S. y Mayer, B. (2013). The impact of severe biodegradation on the molecular and stable (C, H, N, S) isotopic compositions of oils in the Alberta Basin, Canada. *Organic Geochemistry*, 59: 114–132.
- Mazeas, L., Budzinski, H. y Raymond, N. (2002). Absence of stable carbon isotope fractionation of saturated and polycyclic aromatic hydrocarbons during aerobic bacterial biodegradation. *Organic Geochemistry*, 33. 1259-1272.
- Mello, M., Telnes, N., Gaglianone, P., Chicarelli, M., Brassell, S. y Maxwell, J. (1988). Organic geochemical characterization of depositional paleoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins. *Organic Geochemical*, 13: 31-45.
- Moschopedis, S., Porkash, S. y Speight, J. (1978). Thermal decomposition asphaltenes. *Fuel*, 57: 431 – 434.
- Mullins, O., Sheu, E., Hammami, A. y Marshall A. (2007). Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics. Springer. New York. 695 p.
- Mullins, O. (2011). The Asphaltenes. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 4: 393-418.
- Mullins, O., Sabbah, H., Eyssautier, J., Pomerantz, A., Barré, L., Andrews, B., Ruiz-Morales, Y., Mostowfi, F., McFarlane, R., Goual, L., Lepkowitz, R., Cooper, Torbulescu, J., Leblanc, R., Edwards, J. y Zare, R., (2012). Advances in Asphaltene Science and the Yen–Mullins Model. *Energy & Fuels*, 26: 3986–4003.

- Murgich, J. y Abanero, J. (1999). Molecular recognition in aggregates formed by asphaltene and resin molecules from the Athabasca Oil Sand. *Energy & Fuels*, 13: 278-286.
- Murray, P., Summons, R., Boreham, C. y Dowling, M. (1994). Biomarker and *n*-alkane isotope profiles for Tertiary Oils: relationship to source rock depositional setting. *Organic Geochemistry*, 22: 521-542.
- Odden, W., Barth, T. y Talbot, M. (2002). Compound-specific carbon isotope analysis of natural and artificially generated hydrocarbons in source rocks and petroleum fluids from offshore Mid-Norway. *Organic Geochemistry*, 32: 47-65.
- Oung, J. y Philp, R. (1993). Geochemical Characteristics of oils from Taiwan. *Journal of southeast Asian Earth Sciences*, 9: 193-206.
- Peters, K., Walters, C. y Moldowan, J. (2005). *The Biomarker Guide. Biomarkers and isotopes in the environment and human history Volumen 1 y 2*. Cambridge University Press. USA. 2^{da} edición. 1155 p.
- Pfeiffer, J. y Saal, R. (1940). Asphaltic bitumen as colloid system. *Journal of Physical Chemistry*, 44 (2): 139-149.
- Redondo, R. (2006). *Fundamentos teóricos y técnicos de los isótopos estables*. Madrid, España: Servicio Interdepartamental de Investigación. Facultad de Ciencias, C-IX. Universidad Autónoma de Madrid. 16 p.
- Rogers, K. y Savard, M. (1999). Detection of petroleum contamination in river sediments from Quebec City region using GC-IRMS. *Organic Geochemistry*, 30: 1559–1569.
- Rooney, M., Vuletich, A. y Griffith, C. (1998). Compound- specific isotope analysis as a tool for characterizing mixed oil: an example from West of Shetlands area. *Organic Geochemistry*, 29: 241-254.
- Rubinstein, I., Spyckerelle, C. y Strausz, O. (1978). Pyrolysis of asphaltenes: a source of geochemical information. *Geochemical et Cosmochimica*, 43: 1-6.

- Rubinstein, I. y Strausz, O. (1979). Thermal treatment of the Athabasca oil sand bitumen and its component parts. *Geochimical et Cosmochimica*, 43: 1887-1893.
- Sauer, P., Eglinton, P., Hayes, J., Schimmelmann, A. y Sessions, A. (2001). Compound-specific D/H ratios of lipid biomarkers from sediments as a proxy for environmental and climatic conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65 (2): 213–222.
- Schabron, J., Rovani, J., y Sanderson, M. (2010). Optimized asphaltene determinant and waxphaltene determinant separations for rapid characterization of asphalt binders. En Salmans, S. (Presidencia), Petersen Asphalt Research Conference. Western Research Institute, Laramie, Wyoming.
- Schimmelmann, A., Sessions, A., Boreham, C., Edwards, D., Logan, G. y Summons, R. (2004). D/H ratios in terrestrially sourced petroleum systems. *Organic Geochemistry*, 35: 1169-1195.
- Schlumberger (2015). Schlumberger oil field glossary asfaltenos. Disponible en: <http://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms.aspx?LookIn=term%20name&filter=asfaltenos>. Consultado: Enero, 2015.
- Sieskind, O., Joly, G. y Albrecht, P. (1979). Simulation of the geochemical transformation of sterols: superacid effect of clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43: 1675- 1679.
- Sinninghe-Damste, J., De Las Heras, F. y Leeuw. (1992). Molecular analysis of sulphur-rich Brown coals by flas pyrolysis- gas chromatography- mass spectrometry the tipe III-S kerogen. *Chromatogra.*, 607, 361 – 376.
- Sinninghe-Damste, J., Kenig, F., Koster, J y Leeuw, Jan. (1995). Evidence for gammacerano as an indicator of water column stratification. *Geochimical et Cosmochimica Acta*, 59: 1895-1900.
- Sofer, Zvi. (1987). Hydrous pyrolysis of Monterey asphaltenes. *Advances in Organic Geochemistry*, 13: 939-945.

- Speight, J. y Moschopedis, S. (1979). Some observations on the molecular nature at petroleum asphaltenes. *American Chemical Society*: 1979.
- Speight, J. y Moschopedis, S. (1981). On the molecular nature of petroleum asphaltenes. *American Chemical Society*, doi:10.1021/ba-1981-0195.ch001
- Speight, J. (1994). Chemical and physical studies of petroleum asphaltenes. En: Yen, T. F., y Chilingarian, G. V. *Asphaltenes and asphalts*, 1. (pp. 7-58). Elsevier Science. Amsterdam, The Netherlands. 476 p.
- Speight, J. (2004). Petroleum asphaltenes part 2: The effect of asphaltenes and resin constituents on recovery and refining processes. *Oil & Gas Science and Technology*, 59 (5): 467-477.
- Speight, J. (2007). *The chemistry and technology of petroleum*. CRC Press. 4th Edición. New York, USA. 984 p.
- Stojanovic, K., Jovancicevic, B., Sajnovic, A., Sabo, T., Vitorovic, D., Schwarzbaer, J. y Golovko, Antoly. (2006). Pyrolysis and Pt(IV) and Ru(III)-ion catalyzed pyrolysis of asphaltene in organic geochemical investigation of a biodegraded crude oil (Gaj, Serbia). *Fuel*, 2009: 287 -296.
- Sun, Y., Chen, Z., Xu, S. y Cai, P. (2005). Stable carbon and hydrogen isotopic fractionation of individual *n*-alkanes accompanying biodegradation: evidence from a group of progressively biodegraded oils. *Organic Geochemistry*, 36: 225-238.
- Talukdar, S., Gallango, O. y Ruggiero, A. (1985). Formaciones La Luna y Querecual de Venezuela: Rocas Madres de petróleo. *Memórias de VI Congreso Geológico de Venezuela, Tomo IV*: 3606- 3642.
- Tian, Y., Zhao, J., Yang, C., Liao, Z., Zhang, L. y Zhang, H. (2012) Multiple-sourced features of marine oils in the Tarim Basin, NW China—Geochemical evidence from occluded hydrocarbons inside asphaltenes. *Journal of Asian Earth Sciences*, 54 (55): 174-181

- Tissot, B. y Welte, P. (1984). *Petroleum formation and occurrence*. Springer-Verlag. Berlin, Alemania. 2^{da} edición. 538 p.
- Vázquez, J. (2007). *Correlación de crudos del área de Junín y Ayacucho, Faja del Orinoco, Cuenca Oriental de Venezuela, mediante el uso de parámetros fisicoquímico de asfaltenos*. Trabajo especial de grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela. 78 p
- Volkman, J. Alexander, R, y Woodhouse, G. (1983). Demethylated hopanos in crude oils and their application in petroleum geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47: 785- 794..
- WEC, 1997. Evaluación de pozos. Schlumberger. Caracas, Venezuela.
- Wilhelms, A., Later, S., y Hall, K. (1994). A comparative study of the stable carbon isotopic composition of crude oil alkanes and associated crude oil asphaltene pyrolysate alkanes. *Organic Geochemical*, 21: 751-759.
- Xiong, Y. y Geng, A. (2000). Carbon isotopic composition of individual *n*-alkanes in asphaltene pyrolysates of biodegraded crude oils from the Liaohe Basin, China. *Organic Geochemistry*, 31: 1441-1449.
- Xiong, Y., Wang, Y., Wang, Y. y Xu, S. (2007). Compound-specific C- and H-isotope compositions of enclosed organic matter in carbonate rocks: Implications for source identification of sedimentary organic matter and paleoenvironmental reconstruction. *Applied Geochemistry*, 22: 2553–2565.
- Yen, T. y Dickie, J. (1967) Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods. *Analytical Chemistry*, 39 (14): 1847-1852.
- Yen, T., Wu, W. y Chilingar, G. (1984). A Study of the Structure of Petroleum Asphaltenes and Related Substances by Infrared Spectroscopy. *Energy Sources*, 7 (3): 203-235.
- Yen, T. y Chilingarian, G. (1994). *Asphaltenes and Asphalts*, Volumen 1. Elsevier science bv. Amsterdam. 451 p.

Zajac, G., Sethi, N., y Joseph, J. (1994). Maya petroleum asphaltene imaging. by scanning tunneling microscopy: verification of structure from ^{13}C and ^1H nuclear magnetic resonance. *Scannig Microscopy*, 42 (2): 423-426.

ANEXOS

ANEXO 1: Biomarcadores presentes en los hidrocarburos saturados.

Biomarcador	m/z	Utilidad	Observaciones
<i>n</i>-alcanos	99 y 113	Tipo de Materia Orgánica. Condiciones Redox del ambiente de sedimentación. Madurez.	<p><u>Tipo de materia Orgánica:</u> Distribución de <i>n</i>-alcanos: <i>n</i>-alcanos > C₂₅ M.O. terrestre; <i>n</i>-alcanos < C₂₅ M.O. marina; bimodal M.O. mixta</p> <p><u>Condiciones Redox:</u> Predominancia impar (>1) ambiente subóxicas- disoxicas. Predominancia par (<1) ambiente anóxico. Limitaciones: La predominancia par-impar se pierde con el aumento de la madurez.</p> <p><u>Madurez:</u> CPI y OEP <<1 ó >>1 poco maduro CPI y OEP = 1 maduro</p> $CPI = \frac{1}{2} \left[\frac{(C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33})}{(C_{24}+C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32})} + \frac{(C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33})}{(C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}+C_{34})} \right]$ $CPI_2 = \frac{2C_{29}}{(C_{28}+C_{30})} \quad OEP = \frac{C_{21}+6C_{23}+C_{25}}{(4C_{22}+4C_{34})}$
Isoprenoides Pristano C₁₉ Fitano C₂₀	99 y 113	Condiciones Redox del ambiente de sedimentación. Madurez.	<p><u>Condiciones Redox:</u> Pristano /Fitano >1: ambiente subóxicos –Disóxico, Pristano /Fitano <1: ambiente anóxico.</p> <p><u>Madurez:</u> Pristano/<i>n</i>-C₁₇ y Fitano/<i>n</i>-C₁₈ bajo valores indican mayor madurez. Nota: existen otras fuentes de isoprenoides y la velocidad de desorción del fitano es mayor que la del pristano.</p>

ANEXO 1: Biomarcadores presentes en los hidrocarburos saturados (Continuación)

Biomarcador	m/z	Utilidad	Observaciones
Terpanos Tricíclicos	191	Tipo de materia orgánica.	Presente en material orgánica Marina o lacustre. C ₂₃₋₃ indica materia orgánica marina. Sin embargo, se observa en crudos M.O. Terrestre o mixta.
Terpanos Tetracíclicos	191	Tipo de materia orgánica. Litología	C ₂₄₋₄ Presente en crudos con alto aporte de Materia orgánica terrestre y en ambientes evaporíticos o carbonáticos.
Ts (C₂₇- 18 α(H)-22, 29,30 trisnorneohopano) Tm (C₂₇- 17α(H) 22, 29,30- trisnorhopano)	191	Madurez	Relación Ts/Ts+Tm Ts es más estable a la maduración térmica que Tm durante la catagénesis. Nota: aplicarse para crudos o bitúmenes de litología similar.
18α(H)-oleanano	191	Tipo de materia orgánica.	Presente en plantas superiores con flores. La ausencia de oleananos en bitúmenes o crudos no niega el aporte de material organica de tipo terrestre. Indice de Oleanano: $\left(\frac{\text{oleanano}}{\text{oleanano}/C_{30}\text{-hopano}}\right) \times 100$ <10% bajo aporte de M.O. Terrestre, >30% alto aporte de M.O. Terrestre.
Gammacerano	191	Condiciones Redox del ambiente de sedimentación.	Altos valores indican estratificación en la columna de agua (gradiente de temperatura) y posibilidad de estratificación salina durante la sedimentación. $\frac{\text{Gammacerano}}{\text{Gammacerano} + C_{30}\text{-hopano}} \times 100$

ANEXO 1: Biomarcadores presentes en los hidrocarburos saturados (Continuación)

Biomarcador	m/z	Utilidad	Observaciones
Homohopanos C ₃₁ -C ₃₅	191	Condiciones Redox del ambiente de sedimentación. Madurez	<p><u>Condiciones Redox:</u> Patrón de distribución escalera: condiciones suboxicas a disóxicas (bajos índices de homohopanos). Patrón de distribución tipo en V: condiciones anóxicas (Altos índices de homohopanos).</p> <ul style="list-style-type: none"> Índice de homohopanos: $C_{35}/C_{31} - C_{35}$ <p><u>Madurez:</u> Valores de relación entre 0,50 a 0,54 al inicio de generación y entre 0,57 a 0,62 valores donde se alcanza el equilibrio.</p> $C_{31} \text{ o } C_{32} = \frac{S}{S+R} \times 100$
Esteranos Regulares	217 218	Tipo de materia orgánica. Madurez.	<p><u>Tipo de materia orgánica:</u> C₂₇<C₂₈<C₂₉: difícil de establecer, utilizar otros parámetros. C₂₉< C₂₈< C₂₇: Materia orgánica marina.</p> <p><u>Madurez:</u></p> <p>A) $C_{29-20S} = \frac{20S}{20S+20R}$: De 0 a 0,5 con el incremento de la madurez térmica; y entre 0,52 a 0,55 se alcanza el equilibrio de los isómeros (inicio de ventana).</p> <p>B) $C_{29} = \frac{\beta\beta}{\beta\beta+\alpha\alpha}$: La relación aumenta de 0 a 0,7 y entre 0,67- 0,71 alcanza el equilibrio (máxima generación)</p>
Diasteranos	217	Litología Madurez	<p>Relación $\frac{\Sigma (C_{27} + C_{28} + C_{29})}{\Sigma (C_{27} + C_{28} + C_{29})} = \frac{C_{-13\beta,17\alpha-(20R+20S)}}{(C_{-5\alpha,14\alpha,17\alpha-(20R+20S)} + C_{27-5\alpha,14\beta,17\beta-(20R+20S)})}$</p> <p>Baja relación: roca fuente carbonáticas pobre en arcillas Alta relación: roca fuente siliciclásticas con abundantes arcillas.</p>

ANEXO 2: Biomarcadores presentes en los hidrocarburos aromáticos

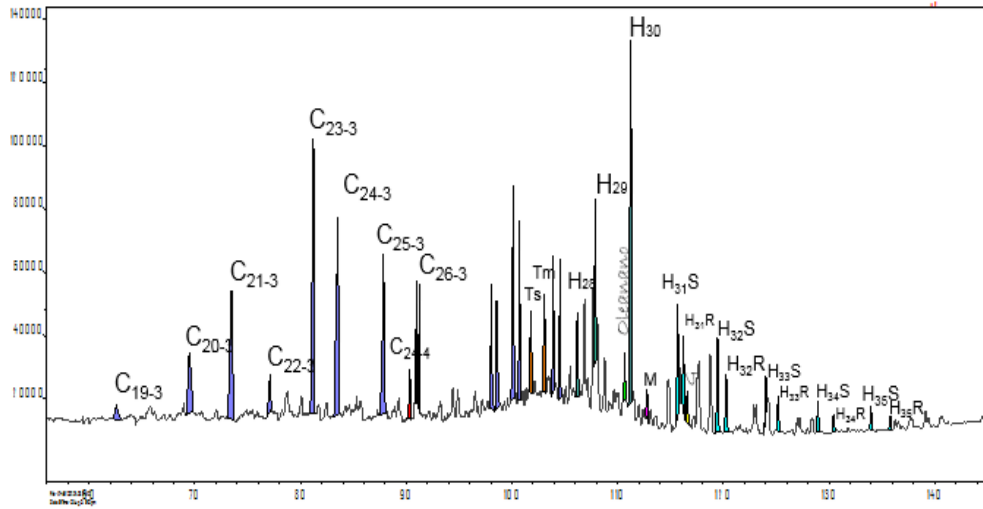
Biomarcador	m/z	Utilidad	Observaciones
<p>Esteroides Monoaromáticos (MA) (C₂₉) y Triaromáticos (TA) (C₂₈)</p>	<p>253 231</p>	<p>Madurez</p>	<p> $MAS = \frac{MASI}{MASI+MASII} \quad TAS = \frac{TASI}{TASI+TASII}$ <ul style="list-style-type: none"> ✓ MAI es más estable con la madurez que MAII ✓ TAI es más estable con la madurez que TAI $TAS = \frac{TAC_{28}}{TAC_{28}+MAC_{29}}$ <p>Esta relación aumenta con la madurez producto de la conversión del esteroide MA a I TA por aromatización.</p> </p>

ANEXO 3: Marcadores aromáticos

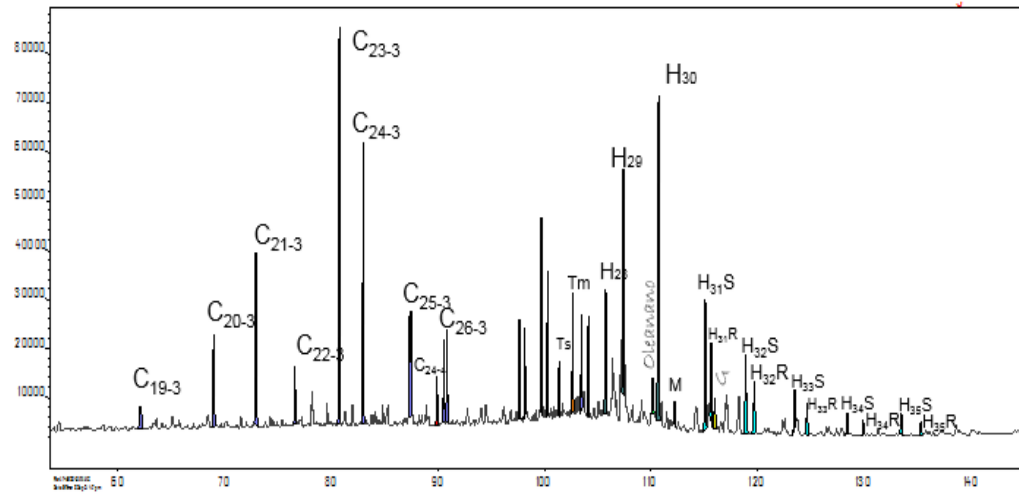
Marcadores aromáticos	m/z	Utilidad	Observaciones
Dibenzotiofeno (DBT)	184 198	Litología Madurez	<p><u>Condiciones Redox:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Patrón de distribución tipo V: roca fuente carbonática. ✓ Patrón de distribución escalera: roca fuente siliciclastica. <p><u>Madurez:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ 2+3- DBT > 1-DBT: maduro ✓ 2+3- DBT < 1-DBT: inmaduro
Fenantreno y metilfenantreno	178 182	Madurez	<p>Índice metilfenantreno</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ MeF-1: $\frac{1,98 (2-MF+3-MF)}{(F+1,26x(1-MF+9-MF))}$ Cassani <i>et al.</i>, 1988 ✓ PP-1: $\frac{(1-MF)}{(2-MF+3-MF)}$ Alexander <i>et al.</i>, 1986 ✓ PP-1 modificada : $\frac{1-MF+9-MF}{2-MF+3MF}$ Cassani <i>et al.</i>, 1988 <p>IMeF – 1: $\frac{1-MeF}{F}$ si IMF < 2,2% Rc Ecuación A; si IMF > 2,9% Rc Ecuación B</p> <p>Reflectancia calculada:</p> <ul style="list-style-type: none"> A) %Rc: 0,60MeF-1 + 0,40 B) %Rc: -0,60MeF-1 + 2,30

ANEXO 4: Cromatograma de masas m/z 191

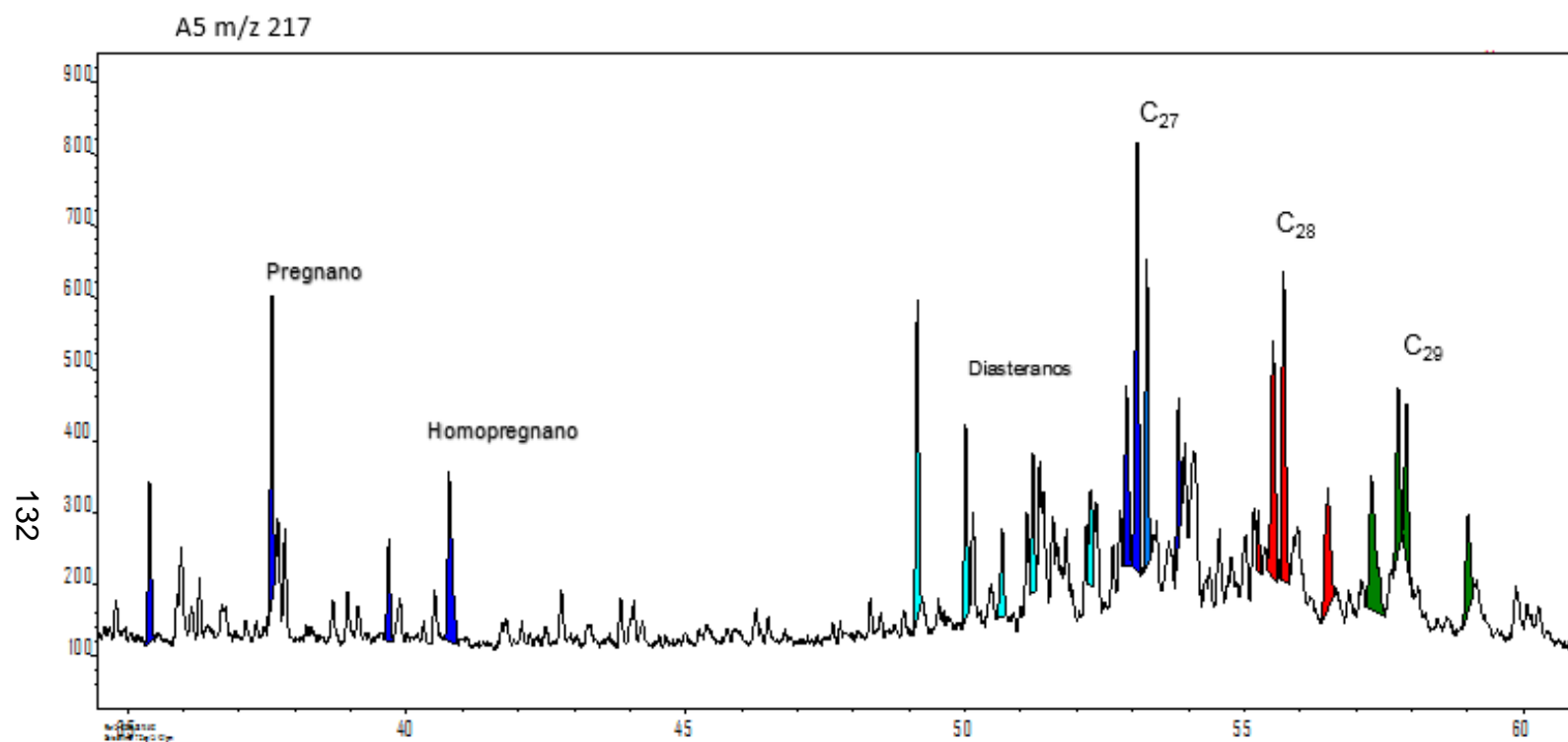
A5 m/z 191



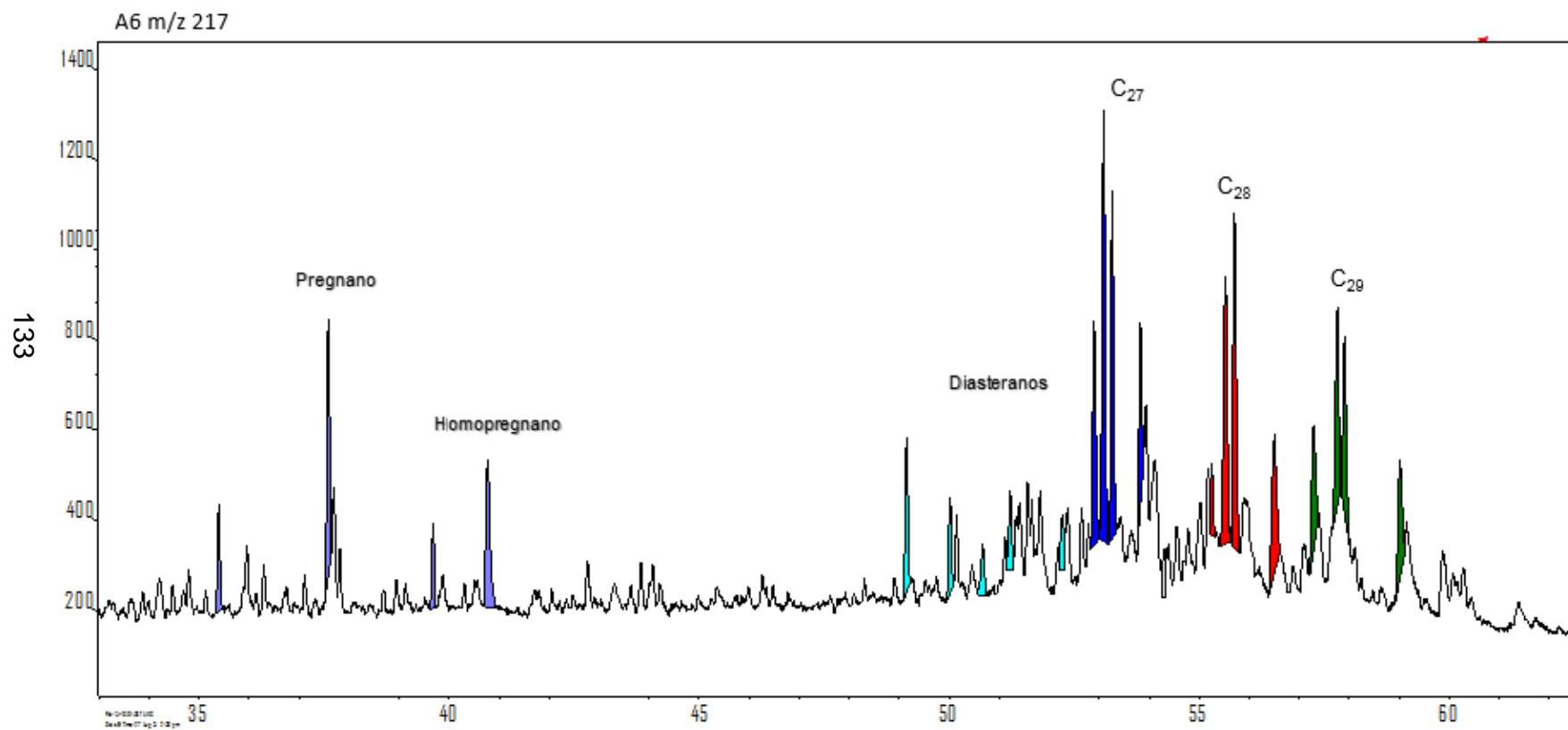
A6 m/z 191



ANEXO 5: Cromatograma de masas m/z 217 para el crudo A5

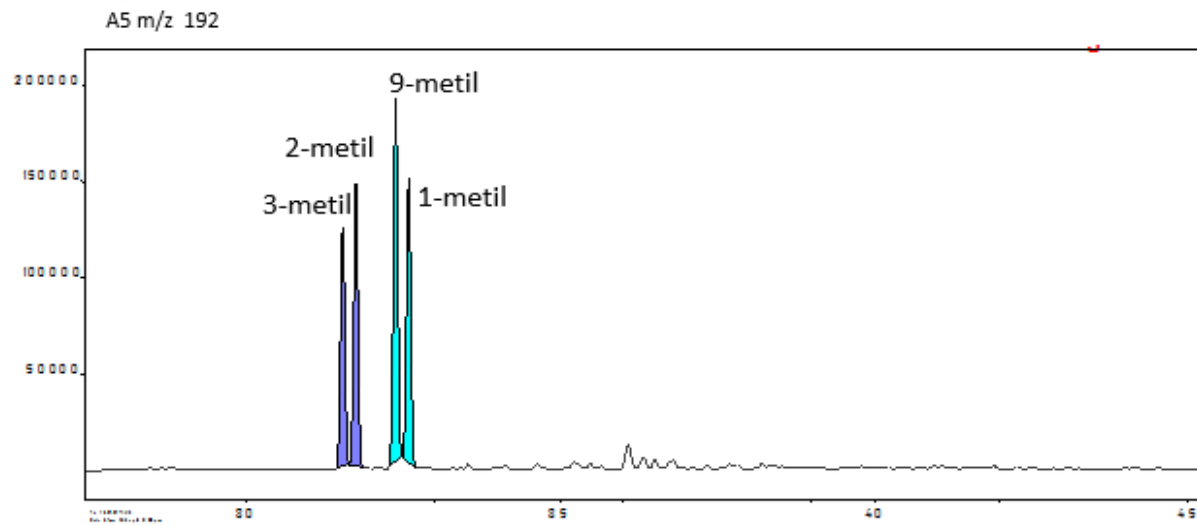
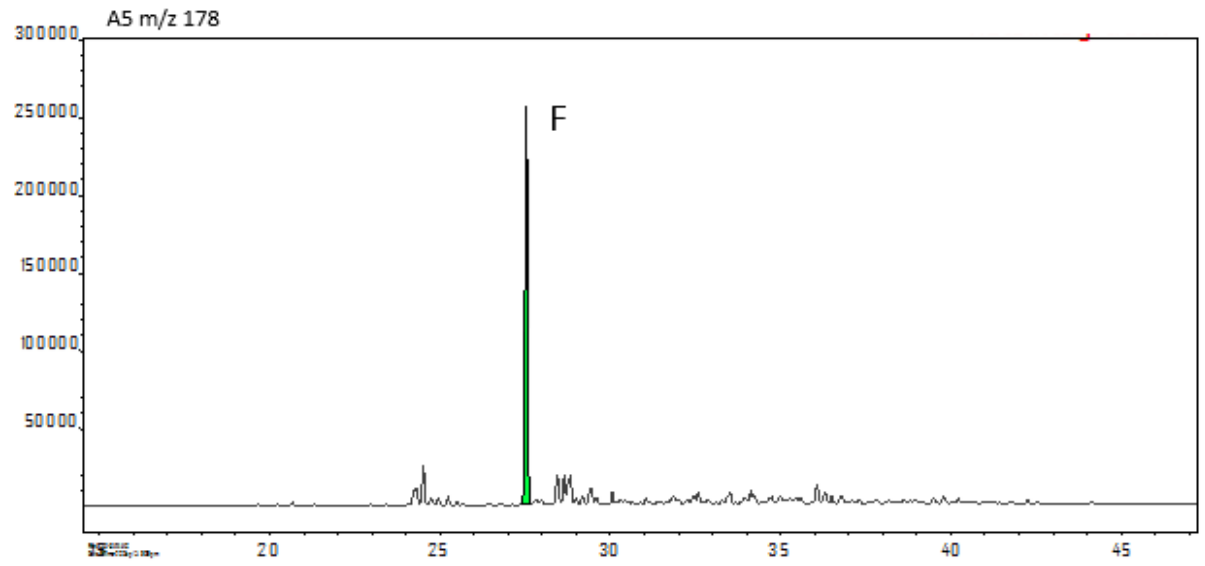


ANEXO 6: Cromatograma de masas m/z 217 para el crudo A6



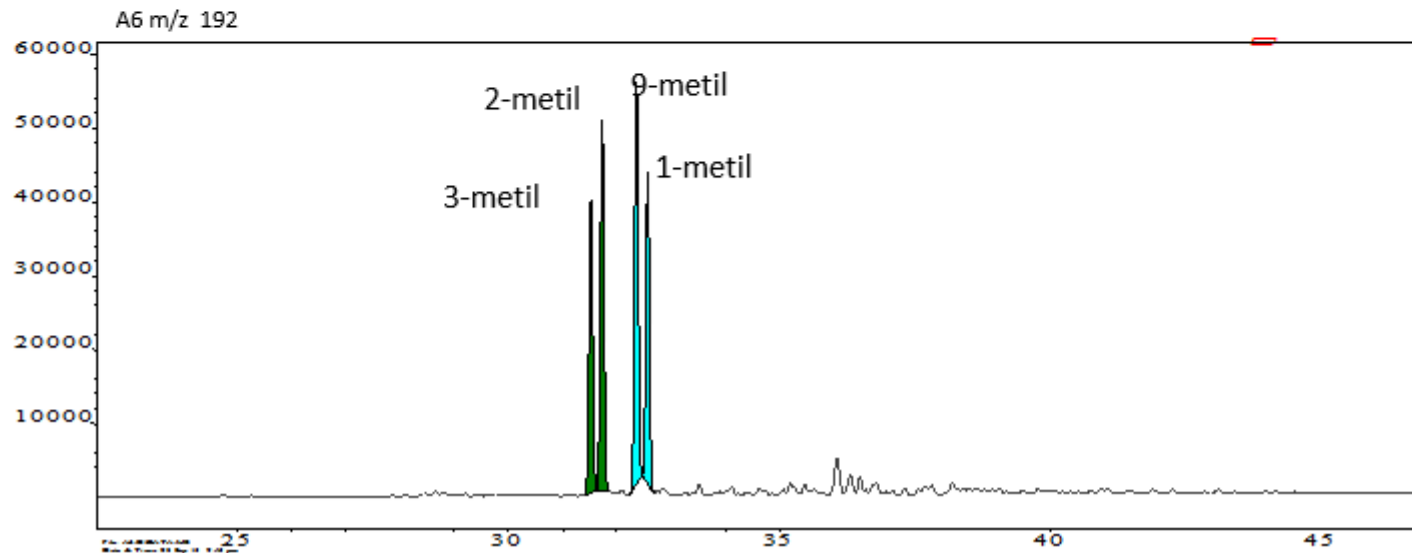
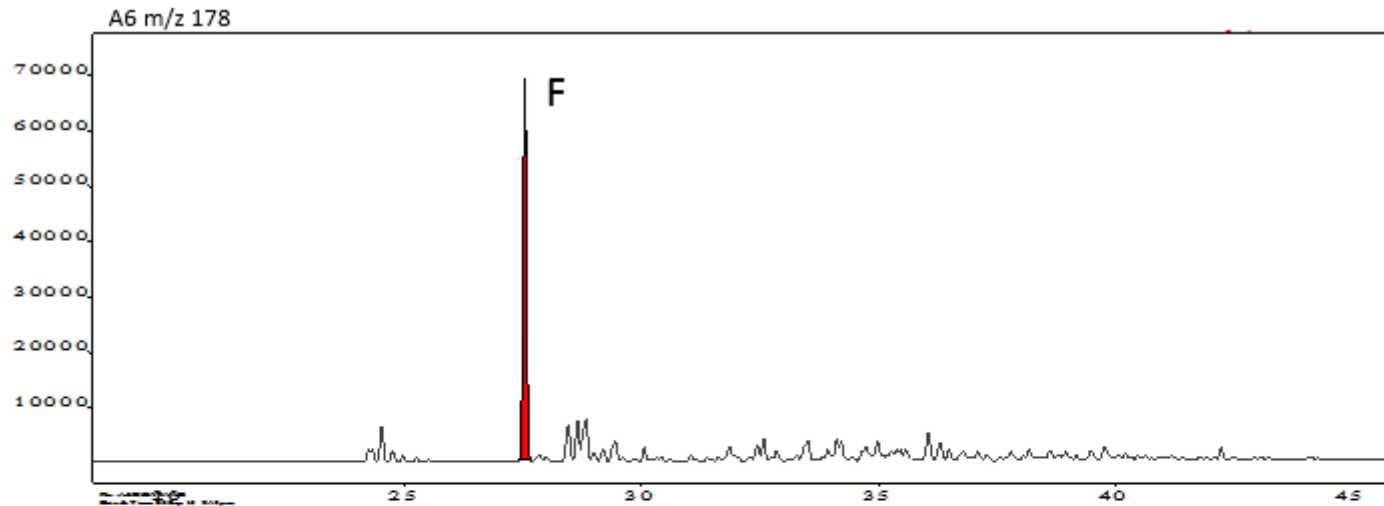
ANEXO 7: Cromatograma de masas m/z 178 y 192 para el crudo A5

134

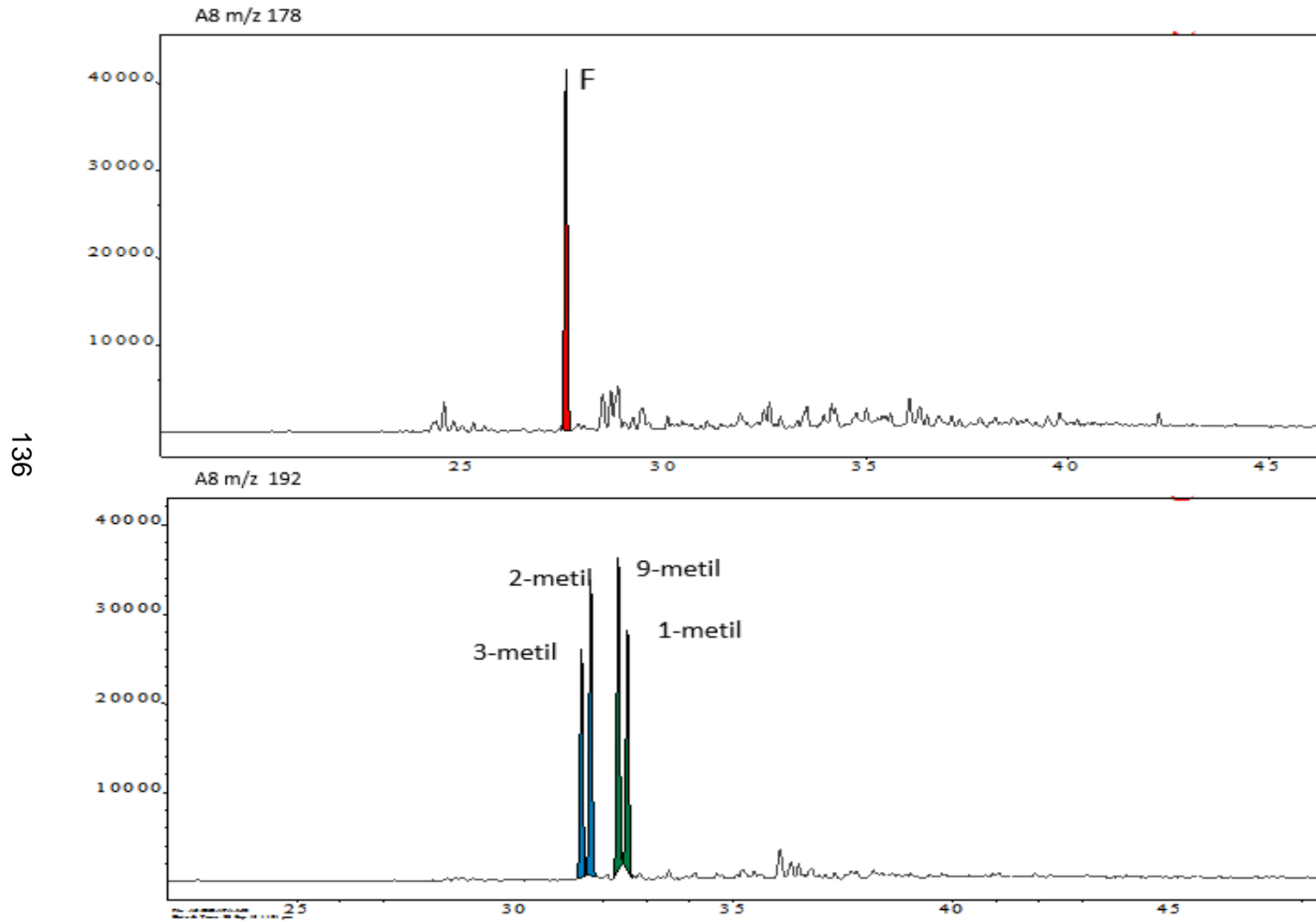


ANEXO 8: Cromatograma de masas m/z 178 y 192 para el crudo A6

135

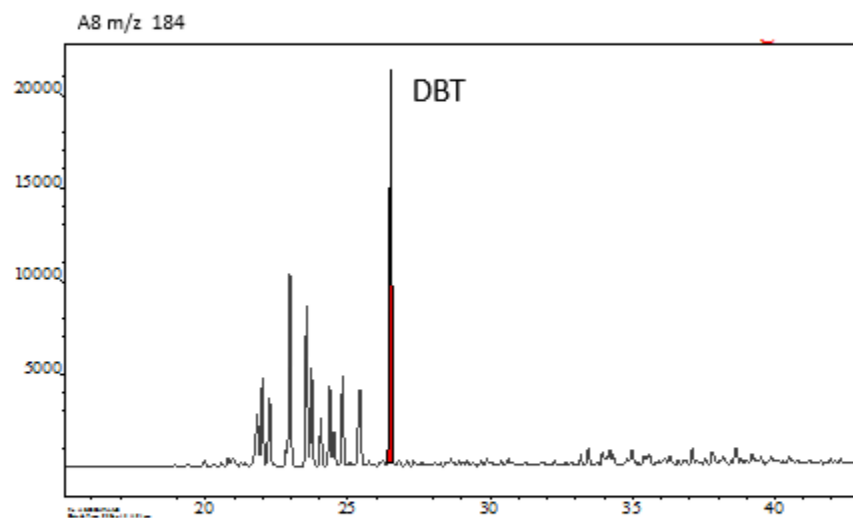
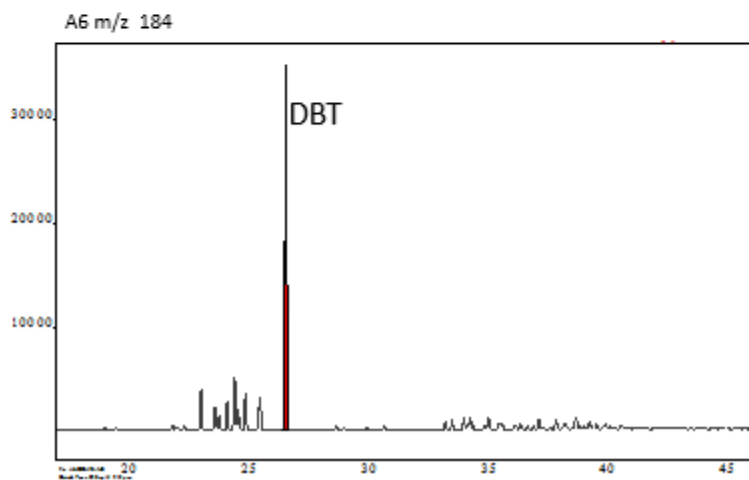
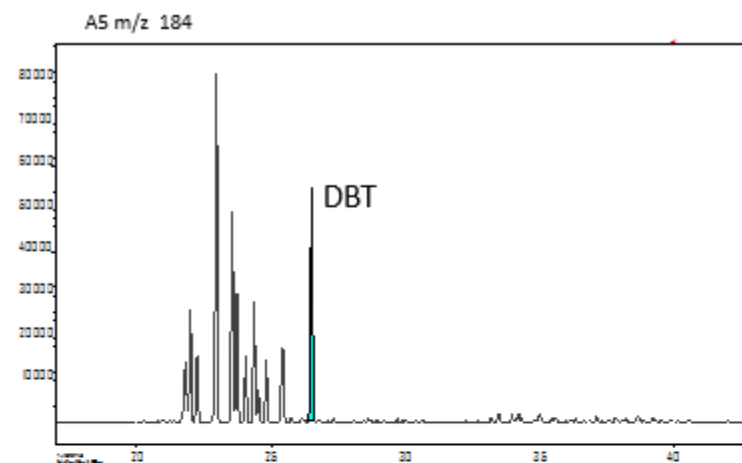


ANEXO 9: Cromatograma de masas m/z 178 y 192 para el crudo A8

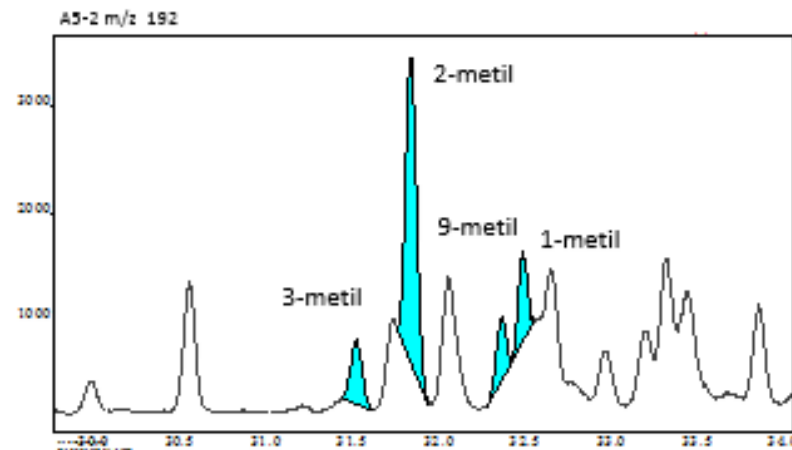
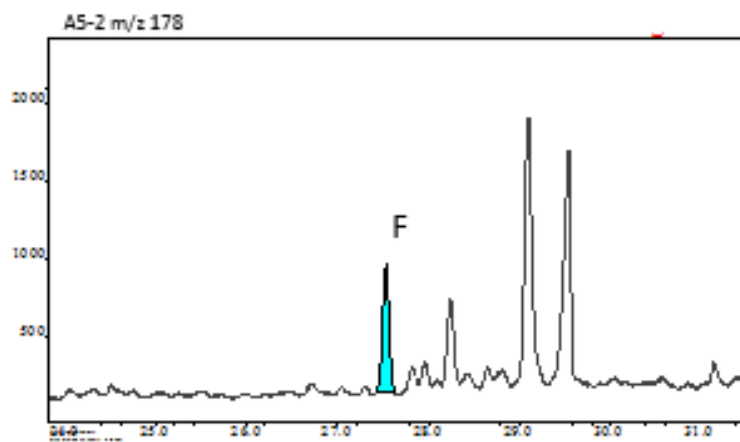
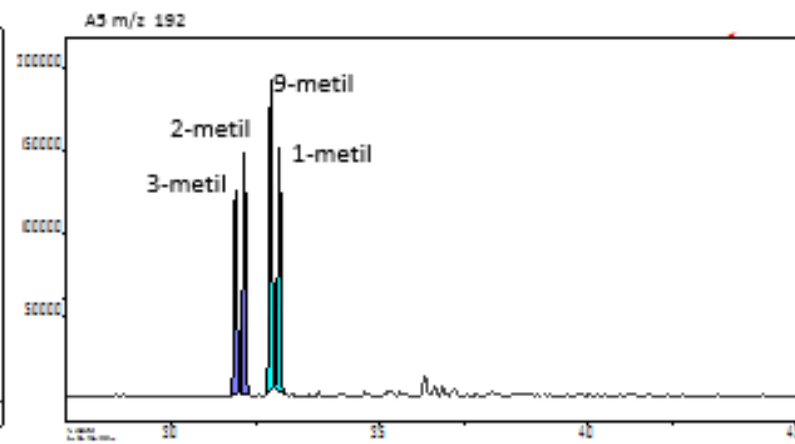
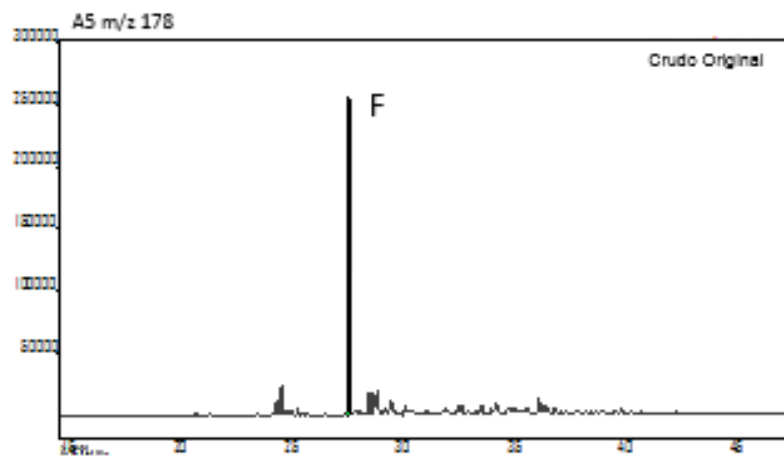


ANEXO 10: Cromatograma de masas m/z 184

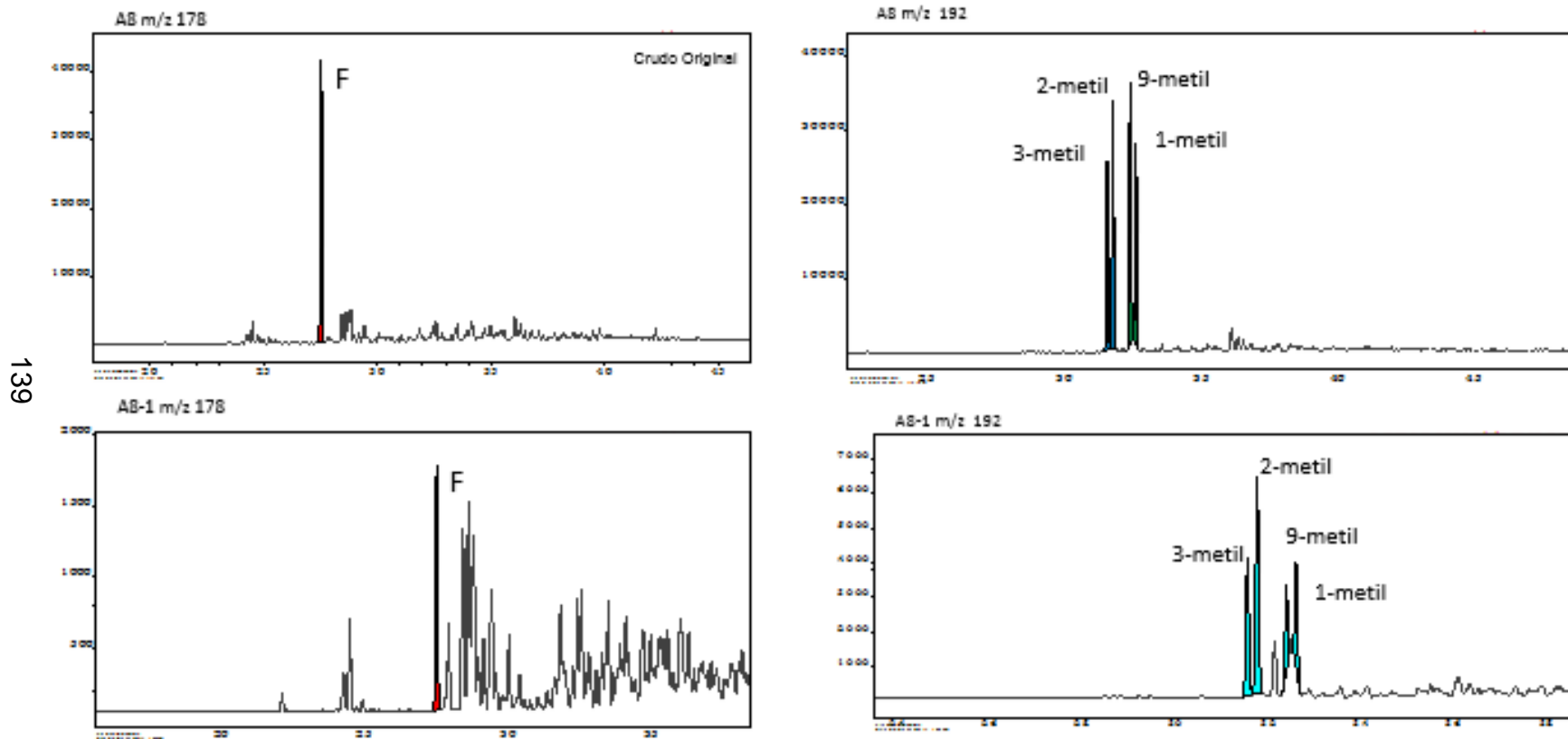
137



ANEXO 11: Cromatograma de masas m/z 178 y 192 del pirolizado A5



ANEXO 12: Cromatograma de masas m/z 178 y 192 del pirolizado A8.



ANEXO 13: Nomenclatura utilizada para la identificación de terpanos

Símbolo	Compuesto	Nomenclatura
C ₁₉₋₃	Terpano tricíclico	C ₁₉₋₃
C ₂₀₋₃	Terpano tricíclico	C ₂₀₋₃
C ₂₁₋₃	Terpano tricíclico	C ₂₁₋₃
C ₂₂₋₃	Terpano tricíclico	C ₂₂₋₃
C ₂₃₋₃	Terpano tricíclico	C ₂₃₋₃
C ₂₄₋₃	Terpano tricíclico	C ₂₄₋₃
C ₂₅₋₃	Terpano tricíclico	C ₂₅₋₃
C ₂₆₋₃	Terpano tricíclico	C ₂₆₋₃
C ₂₄₋₄	Terpano tetracíclico	C ₂₄₋₄
Ts	Terpanos Pentacíclicos	C ₂₇ 18 α -22,29,30 - Trisnorneohopano
Tm	Terpanos Pentacíclicos	C ₂₇ 18 α -22,29,30 - Trisnorhopano
H ₂₈	Terpanos Pentacíclicos	C ₂₈ 17 α , 21 β -28,30- Bisnorhopano
N ₂₅	Terpanos Pentacíclicos	C ₂₉ 17 α (H)-25-norhopano
H ₂₉	Terpanos Pentacíclicos	C ₂₉ 17 α , 21 β -30 -Norhopano
O	Terpanos Pentacíclicos	C ₃₀ 18 α -(H)-Oleanano
H ₃₀	Terpanos Pentacíclicos	C ₃₀ 17 α ,21 β -Hopano
M	Terpanos Pentacíclicos	C ₃₀ 17 β ,21 α -Moretano
H ₃₁ S	Terpanos Pentacíclicos	C ₃₁ 17 α ,21 β -Homohopano (22S)
H ₃₁ R	Terpanos Pentacíclicos	C ₃₁ 17 α ,21 β -Homohopano (22R)
G	Terpanos Pentacíclicos	C ₃₀ Gammacerano
H ₃₂ S	Terpanos Pentacíclicos	C ₃₂ 17 α ,21 β -Bishomohopano (22S)
H ₃₂ R	Terpanos Pentacíclicos	C ₃₂ 17 α ,21 β -Bishomohopano (22R)
H ₃₃ S	Terpanos Pentacíclicos	C ₃₃ 17 α ,21 β -Trihomohopano (22S)
H ₃₃ R	Terpanos Pentacíclicos	C ₃₃ 17 α ,21 β -Trihomohopano (22R)
H ₃₄ S	Terpanos Pentacíclicos	C ₃₄ 17 α ,21 β -Tetrahomohopano (22S)
H ₃₄ R	Terpanos Pentacíclicos	C ₃₄ 17 α ,21 β -Tetrahomohopano (22R)
H ₃₅ S	Terpanos Pentacíclicos	C ₃₅ 17 α ,21 β -Pentahomohopano (22S)
H ₃₅ R	Terpanos Pentacíclicos	C ₃₅ 17 α ,21 β -Pentahomohopano (22R)

ANEXO 14: Nomenclatura utilizada para la identificación de esteranos

Símbolo	Compuesto	Nomenclatura
ER21A	Esteranos Regulares	C ₂₁ 5α, 14α, 17α
ER21B	Esteranos Regulares	C ₂₁ 5α, 14β, 17β
ER22A	Esteranos Regulares	C ₂₂ 5α, 14α, 17α
ER22B	Esteranos Regulares	C ₂₂ 5α, 14β, 17β
DIASTERANOS	Diasteranos	C ₂₇ 13β, 17α (20S)
		C ₂₇ 13β, 17α (20R)
		C ₂₇ 13α, 17β (20S)
		C ₂₈ 13β, 17α (20S)
C ₂₇	Esteranos Regulares	C ₂₇ 5α, 14α, 17α (20S)
	αβ-Esteranos	C ₂₇ 5α, 14β, 17β (20R)
	αβ-Esteranos	C ₂₇ 5α, 14β, 17β (20S)
	Esteranos Regulares	C ₂₇ 5α, 14α, 17α (20R)
C ₂₈	Esteranos Regulares	C ₂₈ 5α, 14α, 17α (20S)
	αβ-Esteranos	C ₂₈ 5α, 14β, 17β (20R)
	αβ-Esteranos	C ₂₈ 5α, 14β, 17β (20S)
	Esteranos Regulares	C ₂₈ 5α, 14α, 17α (20R)
C ₂₉	Esteranos Regulares	C ₂₉ 5α, 14α, 17α (20S)
	αβ-Esteranos	C ₂₉ 5α, 14β, 17β (20R)
	αβ-Esteranos	C ₂₉ 5α, 14β, 17β (20S)
	Esteranos Regulares	C ₂₉ 5α, 14α, 17α (20R)

ANEXO 15: Nomenclatura utilizada para la identificación de marcadores aromáticos

Símbolo	Compuesto
Fenantreno	Fenantreno
1-metil	1-metil-fenantreno
2-metil	2-metil- fenantreno
3-metil	3-metil- fenantreno
9-metil	9-metil- fenantreno
DBT	Dibenzotiofeno
4-metil	4-metil- dibenzotiofeno
1-metil	1-metil- dibenzotiofeno
3+2-metil	3-metil-dibenzotiofeno 2-metil-dibenzotiofeno

ANEXO 16: Nomenclatura de los crudos originales y los pirolizados

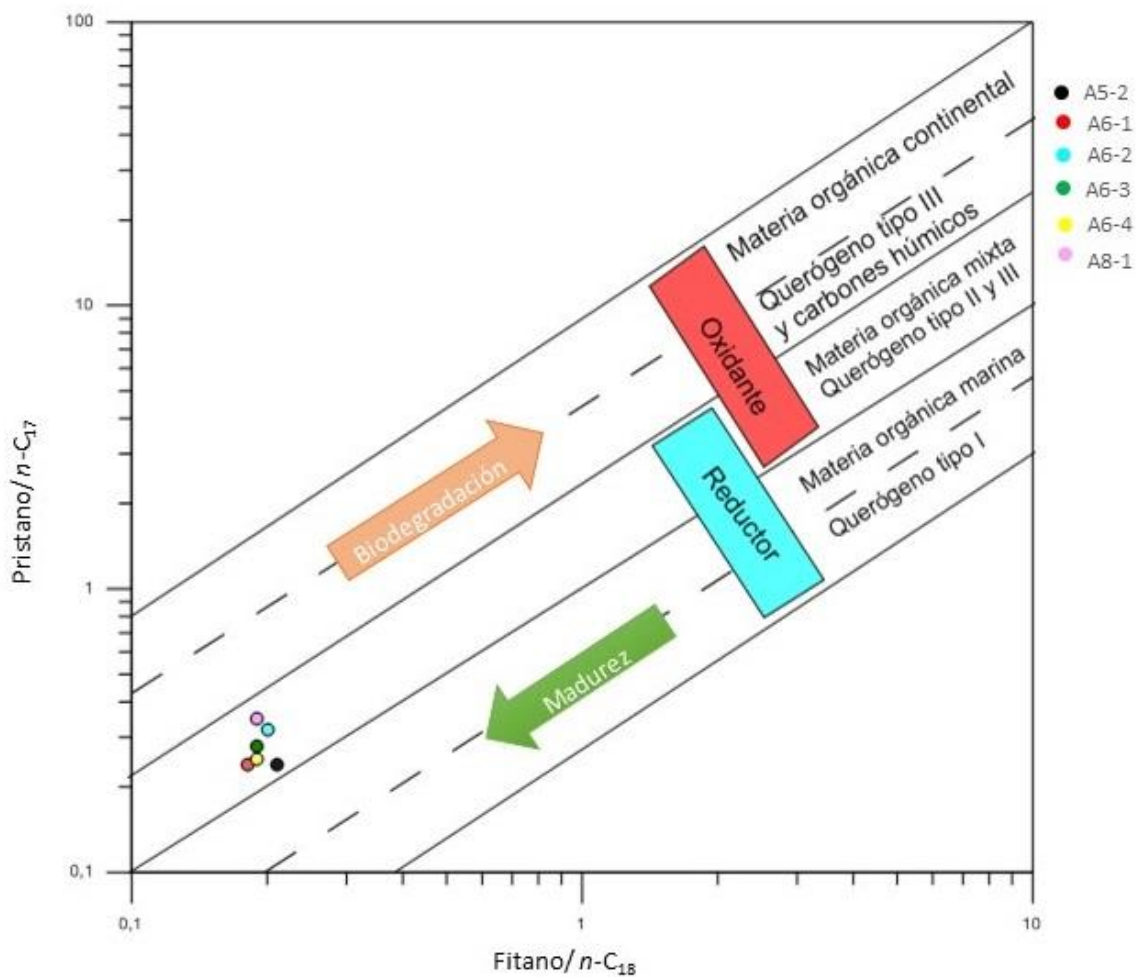
Crudo Original	Pirolizados
A5	A5-1 A5-2
A6	A6-1 A6-2 A6-3 A6-4 A6-5
A8	A8-1

ANEXO 17: Tabla de resultados de la cuantificación de la pirólisis de asfaltenos

Muestra	Masa de asfaltenos (*) (g ±0,0001)	Maltenos (%)	Producto no cuantificado (*) (%)
A5-2	0,1351	10,8068	89,1932
A6-1	0,4158	11,0630	88,937
A6-2	0,1583	5,0537	94,9463
A6-3	0,1060	4,7170	95,283
A6-4	0,1602	9,9875	90,0125
A8	0,0990	19,5960	80,404

(*)Residuo insoluble en *n-heptano*, gases generados y perdidas.

ANEXO 18: Gráfico de fitano / n-C₁₈ vs. pristano / n-C₁₇ de los crudos bajo estudio (Hunt, 1995).



ANEXO 19: Tipo de litología de la roca fuente a partir de las relaciones C_{22-3}/C_{21-3} vs. C_{24-3}/C_{23-3} obtenidas de los pirolizados (Peters *et al.*, 2005).

