

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

***Aplicación de los biomarcadores e hidrocarburos aromáticos en breas de playas, como indicadores de contaminación por petróleo, en regiones costeras de Venezuela.***



Trabajo especial de grado  
presentado ante la ilustre  
Universidad Central de  
Venezuela por la Br. Kizzy  
De Freitas para optar al  
título de Licenciado en  
Geoquímica

Caracas, Octubre 2009

## **ACTA**

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del Jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“APLICACIÓN DE LOS BIOMARCADORES E HIDROCARBUROS AROMÁTICOS EN BREAS DE PLAYAS, COMO INDICADORES DE CONTAMINACIÓN POR PETRÓLEO, EN REGIONES COSTERAS DE VENEZUELA”** presentado por la Br. *Kizzy Alejandra De Freitas Olivero*, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciado en Geoquímica.

---

Prof. Grony Garban

---

Prof. Griselda Giner

---

Prof. Federico Galarraga

---

Prof. Raiza Fernández

*Paulo*

*Gracias por retirar rocas del camino, y facilitar mi recorrido.*

*Por apoyarme y ser mi compañero en esta aventura.*

*Sin ti no lo hubiera logrado*

*Te amo*

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Central de Venezuela por permitirme formarme como profesional en la casa que vence las sombras.

A la Facultad de Ciencias, en especial al Instituto de Ciencias de La Tierra, por permitirme utilizar sus instalaciones durante toda la carrera y en especial durante la elaboración de mi tesis; sus docentes siempre a la disposición para asistirme y enseñarme; su personal administrativo quienes continuamente fueron un gran apoyo.

Al CDCH por el financiamiento del proyecto individual N°PI-03-6823-2007/1.

A mis tutores Federico Galarraga y Raíza Fernández por todo su apoyo, sus consejos y su paciencia durante la tesis y la carrera, ya que ellos me enriquecieron no sólo como profesional sino como persona.

De igual manera a Fernanda Oduber por todo el apoyo técnico en el equipo CG/EM.

A Bernardo Leal por sus valiosas sugerencias.

A mis padres, suegros, hermano, cuñadas y hasta mis sobrinos que estuvieron dispuestos a ayudarme en todo lo que necesité.

A Mis compañeros de clase que constantemente me extendieron su mano, siempre presentes y pendientes de mí. En especial aquellos compañeros y profesores que siempre tuvieron una palabra, un gesto en esos momentos que más hacia falta, que siempre creyeron en mí.

Nunca los olvidare, gracias a todos.

***Aplicación de los biomarcadores e hidrocarburos aromáticos en breas de playas, como indicadores de contaminación por petróleo, en regiones costeras de Venezuela.***

***Resumen***

En este estudio se identificaron los biomarcadores presentes en las fracciones de hidrocarburos saturados e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP's), en breas de varias playas de Venezuela, con el fin de inferir posibles fuentes de origen y determinar el grado de alteración (meteorización). La instrumentación analítica empleada fue CG/EM. Las características físicas de las muestras (dureza, y olor), la distribución de los *n*-alcanos (C<sub>15</sub>-C<sub>33</sub>) y la presencia de UCM, permitió clasificar las breas en 3 grupos de acuerdo al grado de alteración observada. El análisis CG/EM muestra proporciones variables de terpanos tricíclicos en el rango de C<sub>20</sub>-C<sub>25</sub> y gran abundancia de terpanos pentacíclicos  $\alpha\beta$  (C<sub>29</sub>-C<sub>35</sub>), con predominancia de  $\alpha\beta$  norhopano C<sub>29</sub>-C<sub>30</sub> y hopano  $\alpha\beta$ . Los compuestos esteranos tetracíclicos fueron identificados en el rango de C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub>. De igual manera revela en algunas muestras la presencia de un pico identificado como gammacerano y la señal asociada a 18 $\alpha$ (H)oleanano. Algunas relaciones entre biomarcadores específicos sugieren que las breas se derivan de crudos inmaduros de origen mixto con predominancia marina, asociados a una roca fuente carbonática (tipo marga) y algunas de ellas asociadas a facies siliciclásticas, depositadas bajo condiciones anóxicas en una columna de agua de salinidad normal.

A partir de la identificación de señales claras e intensas en los cromatogramas de algunas de las breas se propone la relación Metilfenantreno/Criseno (MF/C), para inferir el grado de alteración (meteorización).

La información generada fue comparada con datos publicados de estudios geoquímicos realizados en diferentes Cuencas Petrolíferas de Venezuela. Las correlaciones positivas a partir de las características composicionales entre ambos permitieron sugerir que las breas pueden ser de origen autóctono y provienen de diversas fuentes de contaminación.

***Palabras claves: biomarcadores, HAP's, CG/EM, breas, playas, Venezuela.***

## INDICE GENERAL

| <b>SECCIÓN</b>  | <b>PÁGINA</b> |
|---|---------------|
| <b>Introducción</b>   | 1             |
| <b>Objetivos</b>  | 4             |
| Objetivo general  | 4             |
| Objetivos específicos   | 4             |
| <b>Variables</b>  | 4             |
| <b>Fundamento Teórico</b>                                     | 5             |
| 1. Sistemas marinos   | 5             |
| 1.1. Costas   | 5             |
| 2. Contaminación del ambiente marino                          | 6             |
| 2.1. Transporte   | 7             |
| 2.2. Instalaciones fijas                                      | 8             |
| 2.3. Otras fuentes  | 9             |
| 3. Evolución de derrames de petróleo en medio acuoso (marino) | 9             |
| 3.1. Expansión y deriva                                       | 9             |
| 3.2. Evaporación  | 10            |
| 3.3. Dispersión   | 10            |
| 3.4. Emulsión   | 10            |
| 3.5. Disolución   | 10            |
| 3.6. Sedimentación  | 10            |
| 3.7. Fotooxidación  | 10            |
| 3.8. Biodegradación   | 11            |
| 4. Breas de playa   | 11            |
| 5. Composición del petróleo                                   | 11            |
| 5.1. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos                    | 12            |
| 6. Biomarcadores  | 14            |
| 6.1. n-alcanos  | 15            |
| 6.2. Isoprenoides   | 15            |
| 6.2.1. Monoterpanos   | 16            |
| 6.2.2. Diterpanos   | 16            |
| 6.3. Terpanos   | 17            |
| 6.3.1. Terpanos tricíclicos y tetracíclicos                   | 18            |
| 6.3.2. Terpanos pentacíclicos                                 | 18            |
| 6.4. Esteranos  | 20            |
| 7. Marcadores aromáticos                                      | 21            |
| 7.1. Esteroides monoaromáticos                                | 21            |
| 7.2. Esteroides triaromáticos                                 | 22            |
| 7.3. Fenantreno y metilfenantreno                             | 22            |
| <b>Antecedentes</b>   | 23            |

|   |    |
|---|----|
| <b>Metodología</b>  | 30 |
| 1. Recolección de las muestras  | 30 |
| 2. Tratamiento de las muestras  | 31 |
| 2.1. Separación física de las muestras  | 31 |
| 2.2. Separación química de las muestras   | 31 |
| 3. Determinación de biomarcadores y HAP's, por (CG/EM)  | 33 |
| <b>Resultados y discusión</b>   | 35 |
| 1. Separación de extracto orgánico con diclorometano  | 35 |
| 2. Proporción de maltenos y asfaltenos  | 38 |
| 3. Porcentaje de la fracción de hidrocarburos saturados, aromáticos y resinas+asfaltenos (SARA) | 39 |
| 4. Biomarcadores en la fracción saturada y marcadores aromáticos                                | 41 |
| 4.1. Meteorización (biodegradación)   | 41 |
| 4.1.1. n-alcanos e isoprenoides   | 41 |
| 4.1.2. Terpanos tricíclicos y hopanos   | 45 |
| 4.1.3. Esteranos  | 48 |
| 4.2. Tipo de materia orgánica   | 50 |
| 4.2.1. n-alcanos e isoprenoides   | 50 |
| 4.2.2. Terpanos tricíclicos y hopanos   | 51 |
| 4.2.3. Esteranos  | 53 |
| 4.3. Madurez térmica  | 57 |
| 4.3.1. n-alcanos e isoprenoides   | 57 |
| 4.3.2. Terpanos pentacíclicos   | 58 |
| 4.3.3. Esteranos  | 60 |
| 4.3.4. Compuestos triaromáticos   | 61 |
| 4.3.5. Metilfenantreno y reflectancia calculada   | 62 |
| 4.4. Condiciones paleoambientales   | 66 |
| 4.4.1. n-alcanos e isoprenoides   | 66 |
| 4.4.2. Terpanos tricíclicos y hopanos   | 67 |
| 4.4.2.1. Gammacerano  | 70 |
| 4.4.3. Esteranos  | 72 |
| 5. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP's)  | 75 |
| <b>Integración de los resultados</b>  | 78 |
| <b>Conclusiones</b>   | 83 |
| <b>Recomendaciones</b>  | 85 |
| <b>Referencias bibliográficas</b>   | 86 |
| <b>Anexos</b>   | 89 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

| <b>Figura<br/>Nº</b> | <b>Título</b>   | <b>Página</b> |
|----------------------|---|---------------|
| 1                    | Principales rutas de navegación de transporte de petróleo década de los años 80                 | 7             |
| 2                    | Manchas visibles de petróleo finales de los 80  | 8             |
| 3                    | Procesos que ocurren tras un derrame de petróleo  | 9             |
| 4                    | Ejemplo más simple de la estructura un poliaromático (naftaleno)                                | 12            |
| 5                    | Estructura de a)benzo(a)pireno y b)benzo(a)antraceno  | 14            |
| 6                    | Estructura de <i>n</i> -alcanos   | 15            |
| 7                    | Unidad básica del isopreno.   | 16            |
| 8                    | Estructura de dos monoterpanos.   | 16            |
| 9                    | Estructura de diterpanos a)pristano y b)fitano.   | 17            |
| 10                   | Bacteriohopanotetrol precursor de los hopanos   | 18            |
| 11                   | Estructura de terpanos triciclicos y tetraciclicos  | 18            |
| 12                   | Estructura de a) 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)hopanos y b) 25-norhopanos                        | 19            |
| 13                   | Estructura de a) Gammacerano y b) 18 $\alpha$ (H)oleanano                                       | 19            |
| 14                   | Formación de los esteranos a partir de su precursor el esteroI                                  | 20            |
| 15                   | Estructuras de a) esterano y b) diasterano  | 21            |
| 16                   | Algunos marcadores aromáticos   | 22            |
| 17                   | Ubicación de las zonas de muestreo  | 30            |
| 18                   | Esquema de la metodología experimental utilizada  | 33            |
| 19                   | Condiciones cromatográficas utilizadas para llevar a cabo el análisis de biomarcadores          | 34            |
| 20                   | Breas a)Cabo San Román (SR1) y Amuaicito-Amuay (AA1)  | 37            |
| 21                   | Diagrama ternario de las fracciones de h.s., h.a. y resinas+asfaltenos de las breas analizadas. | 40            |
| 22                   | Fragmentograma ion 113 característico de muestras del grupo I                                   | 43            |
| 23                   | Fragmentograma ion 113 característico de muestras del grupo II                                  | 44            |
| 24                   | Fragmentograma ion 113 característico de muestras del grupo III                                 | 44            |
| 25                   | Fragmentograma ion 191 característico de muestras del grupo I                                   | 45            |
| 26                   | Fragmentograma ion 191 característico de muestras del grupo II                                  | 47            |



|    |   |    |
|----|---|----|
| 27 | Fragmentograma ion 191 característico de muestras del grupo III   | 47 |
| 28 | Fragmentograma ion 217 característico de muestras del grupo I   | 48 |
| 29 | Fragmentograma ion 217 característico de muestras del grupo II  | 49 |
| 30 | Diagrama de abundancia relativa entre los esteranos h para las breas  | 54 |
| 31 | Diagramas estrellas de parámetros utilizados para indicar materia orgánica a) grupo I b) grupo II y c) grupo III    | 56 |
| 32 | Grafico de los parámetros de madurez térmica a partir de la correlación de la isomerización de los esteranos.       | 61 |
| 33 | Reflectancia de vitrinita calculada a partir de la relación MPI-1 para las breas.                                   | 63 |
| 34 | Diagramas estrellas para indicar madurez térmica a) Grupo I b) Grupo II y c) grupo III                              | 65 |
| 35 | Relación entre terpanos tricíclicos, para definir tipo de roca fuente asociada a las breas de los grupo I, II y III |    |
| 36 | Distribución de homopanos de las breas  | 68 |
| 37 | Relación IH Vs C29/C30 para indicar facies de rocas fuentes asociadas a las breas                                   | 69 |
| 38 | Diagramas estrellas para condiciones paleoambientales a) grupo I b) grupo II y c) grupo III                         | 70 |
| 39 | Cromatogramas de las breas con señales de HAP's a) grupo I b) grupo II y c) grupo III                               |    |

## ÍNDICE DE TABLAS

| <b>Tabla<br/>Nº</b> | <b>Título</b>   | <b>Página</b> |
|---------------------|---|---------------|
| 1                   | Composición de las diferentes fracciones de la muestra de Macuro (MA1)  | 36            |
| 2                   | Composición de las diferentes fracciones de la brea de Amuaicito (AA1)  | 36            |
| 3                   | Proporción de extracto orgánico de las breas de las 7 playas de estudio   | 36            |
| 4                   | Proporción de las maltenos y asfaltenos   | 38            |
| 5                   | Proporción de las fracciones de H. S., H.A y R  | 39            |
| 6                   | Parámetros geoquímicos y de meteorización basados en la distribución de <i>n</i> -alcanos e isoprenoides, para degradación de las muestras. | 42            |
| 7                   | Parámetros calculados para la degradación hopanos presentes en el ion 191, para las muestras de breas.                                      | 46            |
| 8                   | Relaciones de terpanos ion 191 y oleanano 412, utilizadas para sugerir el tipo de materia orgánica asociada a las breas.                    | 51            |
| 9                   | Relación de esteranos, del ion 217, para materia orgánica   | 54            |
| 10                  | Parámetros geoquímicos basados en la distribución de <i>n</i> -alcanos e isoprenoides para indicar madurez térmica.                         | 57            |
| 11                  | Parámetros utilizados para inferir la madurez térmica calculada a partir de los terpanos en el ion 191                                      | 58            |
| 12                  | Parámetros utilizados para inferir la madurez térmica calculada a partir de los esteranos presentes en los ion 217                          | 60            |
| 13                  | Relaciones de esteroides triaromáticos presentes en las breas   | 62            |
| 14                  | Parámetros para sugerir madurez térmica de las muestras   | 63            |
| 15                  | Relación P/F utilizadas para sugerir condiciones paleoambientales de sedimentación  | 66            |
| 16                  | Relaciones de terpanos para sugerir condiciones paleoambientales  | 67            |

|    |   |    |
|----|---|----|
| 17 | Relación de Gammacerano/C30 para indicar condiciones de salinidad las breas | 71 |
| 18 | Relación de C27D/C27E para sugerir tipo de roca fuente                      | 72 |
| 19 | Relación propuesta para inferir el grado de meteorización de las Breas      | 76 |

## ÍNDICE DE ANEXOS

| <b>Anexo<br/>Nº</b> | <b>Título</b>   | <b>Página</b> |
|---------------------|---|---------------|
| 1                   | Constituyentes predominantes en el petróleo   | 89            |
| 2                   | HAP de mayor importancia ambiental  | 90            |
| 3                   | Distintas concentraciones de hidrocarburos y el efecto sobre el medio marino  | 90            |
| 4                   | Biomarcadores y características de interés  | 91            |
| 5                   | Biomarcadores y características de interés Cont....   | 92            |
| 6                   | Biomarcadores y características de interés Cont....   | 93            |
| 7                   | Marcadores aromáticos de interés y sus características  | 94            |
| 8                   | Playas de muestreo  | 95            |
| 9                   | Características físicas de cada uno de los grupos de breas  | 96            |
| 10                  | Fragmentogramas correspondientes al ion 113 grupo I   | 99            |
| 11                  | Fragmentogramas correspondientes al ion 113 grupo II  | 100           |
| 12                  | Fragmentogramas correspondientes al ion 113 grupo III   | 101           |
| 13                  | Fragmentogramas ion 191 grupo I, II y III   | 102           |
| 14                  | Fragmentogramas ion 191 grupo II  | 103           |
| 15                  | Fragmentogramas ion 191 grupo III   | 104           |
| 16                  | Fragmentogramas correspondientes al ion 217 grupo I   | 105           |
| 17                  | Fragmentogramas correspondientes al ion 217 grupo II  | 106           |
| 18                  | Fragmentogramas correspondientes al ion 217 grupo III   | 107           |
| 19                  | Fragmentogramas correspondientes al ion 412 grupo I   | 108           |
| 20                  | Fragmentogramas correspondientes al ion 412 grupo II  | 109           |
| 22                  | Fragmentogramas correspondientes al ion 412 grupo III   | 110           |
| 23                  | Diagramas estrella para indicar materia orgánica, madurez térmica y condiciones paleoambientales grupos I, II y III | 111           |
| 31                  | Fragmentogramas correspondientes al ion 198 distribución MF grupos I, II y III                                      | 120           |
| 34                  | Dirección de las corrientes de vientos y actividad petrolera del Estado Sucre                                       | 123           |

|    |   |     |
|----|---|-----|
| 35 | Tabla resumen de los parámetros geoquímicos utilizados para indicar el grado de meteorización de las breas            | 124 |
| 36 | Tabla resumen de los parámetros geoquímicos utilizados para sugerir tipo de materia orgánica asociado a las breas     | 125 |
| 37 | Tabla resumen de los parámetros geoquímicos utilizados para sugerir grado de madurez térmica asociado a las breas     | 125 |
| 38 | Tabla resumen de los parámetros geoquímicos utilizados para sugerir condiciones paleoambientales asociada a las breas | 126 |

## **INTRODUCCIÓN**

Los ambientes marinos son ambientes sedimentarios que comprenden, desde las zonas más profundas de los océanos, como las cuencas oceánicas, hasta la parte somera de la playa directamente afectada por el oleaje, las corrientes litorales, las mareas y el área en tierra susceptible a erosión y sedimentación.

El ambiente marino es afectado por la contaminación debida a las actividades industriales, que el hombre practica en o cerca del mar y cuyos desechos terminan acumulándose en el mismo, afectando tanto la vida humana como marina.

Los contaminantes que llegan a este ambiente, son diversos e incluyen desde desechos sólidos hasta hidrocarburos, estos últimos pueden provenir tanto de fuentes naturales como por ejemplo los menes que surgen del piso marino, o fuentes antrópicas, tales como derrames accidentales de los barcos o por el aporte tanto intencional como accidental provenientes de las refinerías de petróleo.

Una vez que el petróleo es vertido en el ambiente marino sufre varios procesos fisicoquímicos de transformación. Los hidrocarburos de bajo peso molecular, normalmente son evaporados y los compuestos de mayor peso molecular, como resinas y asfaltenos pueden ser parcialmente depositados en el fondo oceánico por diferencias de densidades. El resto de los compuestos remanentes del petróleo permanecen en la superficie del agua siendo sometidos a severos procesos de meteorización, formando una emulsión agua-petróleo. Esta emulsión, puede contener entre 70-80% de agua, constituyendo una masa pegajosa, comúnmente llamada "mousse de chocolate", que luego de un largo periodo de tiempo, comienza a desintegrarse originando pequeños grumos, que son transportados a los diferentes lugares como las zonas costeras, donde serán depositados. Una vez que alcanzan las zonas de playa, reciben el nombre de tar balls traducido como bolas de alquitrán o breas de playa, (Clark, 1997).

El estudio del impacto ambiental, causado por los vertidos de petróleo y sus derivados, en el ambiente marino, ha aumentado significativamente con los años, con la finalidad de proteger de manera eficiente el ecosistema marino.

La información sobre los niveles de contaminación por hidrocarburos en las aguas costeras y marinas de la región del Caribe, proviene de la UNEP-IOC/IOCARIBE (CARIPOL) (base de datos de contaminación por hidrocarburos del Caribe), programa iniciado en el año 1979. Los datos recogidos por CARIPOL indican que la disolución/dispersión de hidrocarburos de petróleo es más alta en las zonas costeras, donde las refinerías y las plantas petroquímicas son las principales fuentes de contaminación en la región del Caribe. En Venezuela, Bermúdez *et al.*(1989), realizó un estudio de cuantificación de breas en playas, llegando a la conclusión que las zonas con mayor cantidad de breas son: la península de Paraguana, las costas cercanas a Puerto la Cruz, y el sur de la península de Paria. Estas investigaciones realizadas en el marco de CARIPOL indican que aproximadamente unos siete (7) millones de barriles de petróleo al año, entran al Mar Caribe, mencionando a Venezuela como la zona con mayor concentración en breas de playas. En la actualidad las descargas intencionales de los desechos de las refinerías (como las que ocurren en la refinería ubicada en el Palito, en Puerto Cabello) y los accidentes de buques marinos (el Prestige y el Exxon Valdez, por ejemplo), constituyen las principales fuentes de hidrocarburos al medio marino.

Compuestos del petróleo tales como esteranos, terpanos, y hopanos son poco alterados por los procesos de meteorización, esto permite que sean relacionados con sus precursores biológicos y son los denominados biomarcadores. De igual manera existe otra variedad de compuestos que sufren poca alteración y que no tienen un origen biológico, que sirven como indicadores de madurez, como son los compuestos aromáticos. Ambos tipos de compuestos, biomarcadores y marcadores aromáticos, conservan rasgos estructurales que los asocian a su fuente origen, lo que los convierte en importantes indicadores de fuentes de contaminación.

La investigación realizada por Blummer *et al.* (1972) en áreas costeras de Massachusetts, logran mediante el uso de biomarcadores inferir las posibles fuentes de origen para las breas de playa que tenían un tiempo mayor de ocho meses expuestas a los agentes de meteorización. Las conclusiones de este trabajo señalan que los patrones de biomarcadores ó huellas dactilares "Fingerprint", son efectivos indicadores

de contaminación, por ser resistentes a los procesos de evaporación, disolución y biodegradación. Con el transcurso de los años se han venido realizando diversos estudios de aplicación de los biomarcadores en breas de playa, entre los más destacados están el de Barakat *et al.* (1999) y el de Zakaria *et al.* (2000), quienes empleando las relaciones fitano/pristano; oleanano/C<sub>30</sub>, C<sub>29</sub>/C<sub>30</sub>,  $\sum C_{31}-C_{35}/C_{30}$ , así como también los parámetros de meteorización (distribución de *n*-alcanos y mezcla compleja no resuelta (UCM), demuestran la utilidad de los marcadores biológicos para definir el origen y las fuentes de contaminación. Otros trabajos de relevancia, utilizando biomarcadores e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP's) en breas de playa son los de Zakaria *et al.* (2001), Hegazi *et al.* (2004), y Chandrú *et al.* (2008) quienes postulan que los marcadores moleculares y (HAP's) constituyen herramientas efectivas de diagnóstico de fuentes de origen e índices de meteorización.

En Venezuela (país de importancia desde el punto de vista petrolero) los estudios en esta área de investigación son escasos, por lo que se hace necesarios realizar investigaciones que permitan estimar o sugerir las posibles fuentes u origen de contaminación por petróleo y sus derivados, así como suministrar conocimientos que ayuden a la interpretación de los mecanismos que influyen en la transformación de estos compuestos químicos potencialmente tóxicos en el medio marino.



## **Objetivos**

El presente trabajo tiene como objetivo general:

Identificar los biomarcadores presentes en las fracciones de hidrocarburos saturados, e identificar los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP's), en breas de playas, provenientes de varias regiones del país, con el fin de sugerir posibles fuentes de origen y determinar el grado de alteración (meteorización).

Para lograr el objetivo general planteado en el presente estudio se efectuaron los siguientes objetivos específicos:

- \* Determinar los biomarcadores presentes en la fracción saturada, provenientes del extracto orgánico obtenido de las breas.
- \* Determinar el tipo y distribución de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en las breas de playas.
- \* Comparar los resultados obtenidos para cada una de las playas estudiadas e inferir posibles fuentes u origen y el grado de alteración (meteorización).

## **Variables del estudio**

En el presente estudio las variables independientes corresponden al origen y las fuentes naturales (menes) o antrópicas (derrames de refinería o de tanqueros) de las breas.

La variable dependiente es la composición de las breas en términos de biomarcadores y HAP's.

Las variables intervinientes en la investigación son los cambios físicos, químicos y biológicos (meteorización), que influyen o afectan la composición de las breas.

# **FUNDAMENTO TEÓRICO**

## **1. Sistemas Marinos**

Los océanos cubren más del 70% de la superficie de la Tierra, y en ellos la vida existe desde la superficie hasta las partes más profundas (11.000 metros aproximadamente); (Gerard, 1999).

La uniformidad en las propiedades fisicoquímicas y de mezcla de los océanos, se aplican en escala global, permitiendo que el oxígeno se encuentre uniformemente distribuido. Este equilibrio se produce por los sistemas de corrientes, generados por la acción de los vientos sobre la superficie de las aguas y las diferencias en la densidad del agua de mar, proporcionando de esta manera un hábitat adecuado para la vida marina.

Los ambientes marinos comprenden depósitos de sedimentos carbonatitos y clásticos, rocas silíceas, y los depósitos fosfáticos. Los sedimentos clásticos están asociados con los materiales que son acarreados por ríos y deltas, los cuales al ser transportados hasta la línea de costa y plataforma continental son distribuidos por las corrientes marinas. Otros sedimentos clásticos son depositados en las grandes profundidades marinas y las llanuras abisales. Los sedimentos carbonaticos, pueden ser de origen químico o biológico, a partir de soluciones ricas en ciertos minerales, que precipitan formando minerales como calcitas, y a partir de organismos marinos con caparzones calcáreos que contribuyen con sus fragmentos esquelétales (Méndez, 2006).

### **1.1. Costas**

Las costas forman parte de los sistemas marinos, comprenden toda el área en tierra que es susceptible a erosión y sedimentación por agentes oceánicos, así como la parte sumergida poco profunda de la playa, que puede ser afectada directamente por el oleaje, las corrientes litorales y las mareas, alcanzando una profundidad aproximada de 200 metros en los límites exteriores de la plataforma continental (Méndez, 2006).

La topografía de las costas puede ser muy variada, dependiendo de factores tales como: el tipo de roca que las componen, costas acantiladas (rocosas), y costas llanas

(playas de arenas); de los acontecimientos tectónicos recientes, y cambios en el nivel del mar (Tarbuck, 2001).

## **2. Contaminación del ambiente marino**

La Comisión Intergubernamental Oceanográfica (CIO) describe la contaminación marina como la introducción directa o indirecta, de sustancias químicas por parte del hombre, que puedan ocasionar efectos nocivos a la salud humana, en la obstaculización de actividades marinas como la pesca, en el deterioro de la calidad del agua del mar para su uso, en lugares de esparcimiento como las playas y daños en general a los recursos vivos (Clark, 1997).

El 80% de las sustancias que contaminan el mar tienen su origen en tierra, debido a que el océano es el vertedero final de gran parte de los desechos provenientes de la actividad urbana e industrial.

Aproximadamente un tercio de la contaminación que llega a los mares, empieza siendo contaminación atmosférica, que posteriormente es depositada vía húmeda a los océanos.

La capacidad purificadora de las masas de agua marina es muy grande. Estas diluyen, dispersan o degradan ingentes cantidades de aguas con contaminación fecal, hidrocarburos, desechos industriales y materiales radiactivos. Por este motivo es común en muchos lugares arrojar los residuos al mar, impactado de manera significativa grandes zonas costeras del mundo.

Entre las principales fuentes de contaminación del ambiente marino se encuentran: las originadas por las actividades pesqueras artesanales e industriales (la pesca de arrastre); las emisiones que tiene su origen en tierra y llegan al mar a través de la desembocadura de ríos (fertilizantes, la exploración y explotación de los recursos existentes) y aquellas provenientes de la actividad petrolera como refinerías, y complejos petroquímicos, que son la mayor fuente de contaminación de hidrocarburos y de otros materiales o compuestos químicos, tales como órganoclorados, plastificantes y detergentes.

La cantidad total de hidrocarburos de petróleo que entra al mar ha sido estimada en los últimos años en 1,7 a 5,8 billones t/año.

A continuación, se mencionan las fuentes contaminantes de hidrocarburos más importantes:

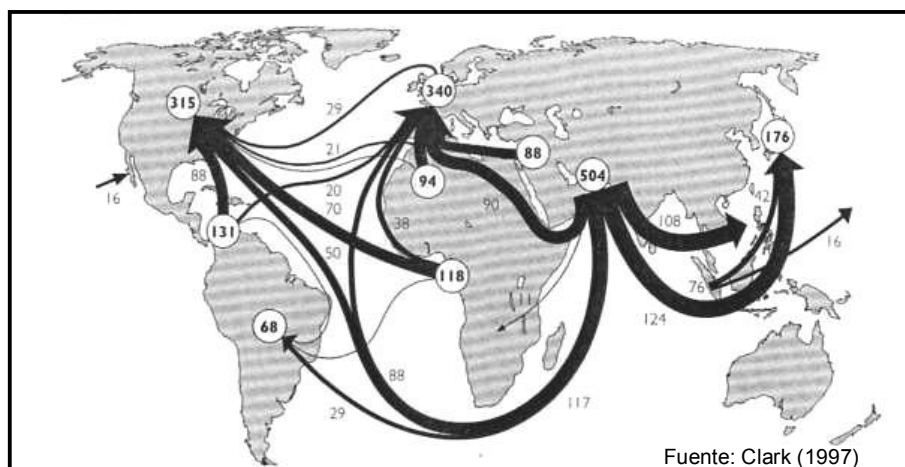
2.1. Transporte.

2.2. Instalaciones Fijas.

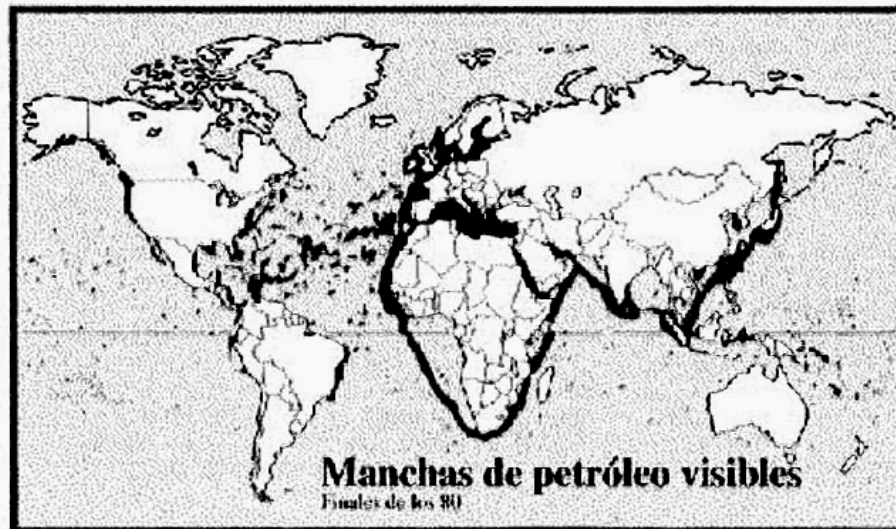
2.3. Otras fuentes.

### 2.1. Transporte

Los buques o tanqueros, son los que arrojan mayores cantidades de hidrocarburos al medio marino, debido en primer lugar a las actividades de lavado que realizan después de descargar el petróleo de sus compartimientos. Estos llenan con agua de mar las diferentes secciones de carga, que luego desechan al océano impregnadas con todo el residuo existente, operación realizada periódicamente antes de ser abastecidos nuevamente dejando grandes manchas de petróleo por toda la ruta marítima, coincidiendo geográficamente con las zonas de mayor contaminación del medio marino (Figura 1 y 2), como por ejemplo el Golfo Pérsico con rumbo a Europa pasando por el extremo sur del continente africano, las aguas del Mar Caribe, y el Golfo de México. (Clark, 1997).



**Figura 1.** Principales rutas de navegación de transporte de petróleo década de los años 80



Fuente: Prim (1998)

**Figura 2.** *Manchas visibles de petróleo finales de los 80*

En los últimos años, se ha conseguido reducir de forma significativa estas prácticas, mediante una legislación más exigente y un sistema de vigilancia más efectivo; sin embargo, por unos motivos o por otros, los tanqueros siguen siendo una importante fuente de contaminación (Prim, 1998).

Otra importante fuente de contaminación que ocurre cerca de las costas por transportes marítimos, son los accidentes a poca profundidad del agua donde pueden romper su casco, esparciendo grandes cantidades de combustible, que inevitablemente llegan a las playas.

## 2.2. Instalaciones fijas

El petróleo es extraído del fondo marino, con el uso de lodos de perforación a base de aceite y agua, los aceites son reemplazados y el agua extraída es descargada al fondo del océano. Existiendo la posibilidad que estos sean introducidos en el mar por fugas o rupturas de las tuberías de perforación.

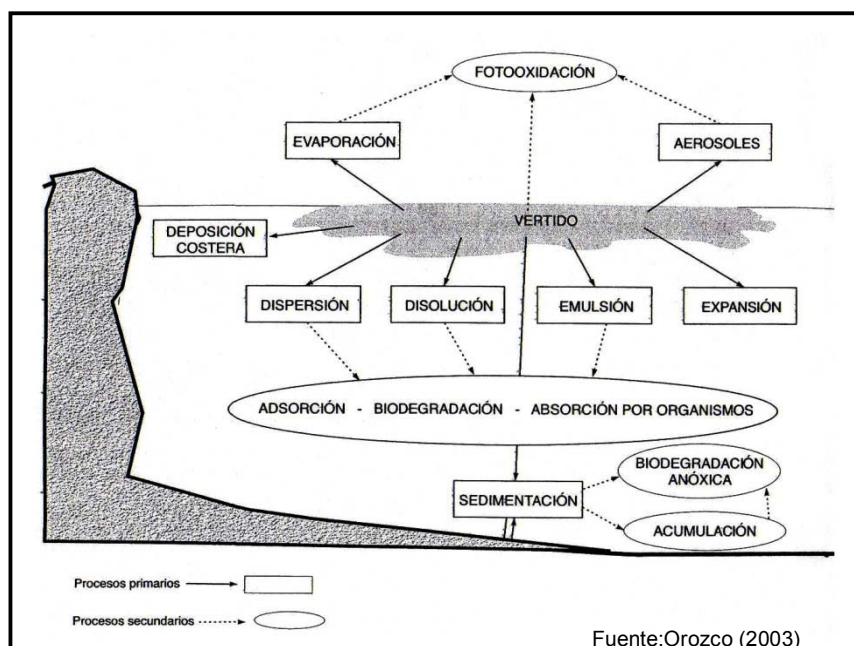
Las descargas de las aguas residuales, por parte de las refinerías son otra fuente importante de contaminación. Estas aguas en la actualidad son tratadas para reducir al máximo su contenido de aceites; sin embargo, la frecuencia con que estas son arrojadas hace notoria su presencia en las costas.

### 2.3. Otras fuentes

Una fuente importante de hidrocarburos la constituyen las descargas urbanas, que contienen cantidades considerables de grasa y aceites, derivados de vehículos automotores que son descargados a los ríos y posteriormente a los mares, y los depósitos naturales llamados menes, que por eventos geológicos, son filtrados a la superficie de la tierra, aportando hidrocarburos tanto al medio terrestre como marino. Ejemplos de ellos son los menes de Trinidad, y de Pedernales en Venezuela.

### 3. Evolución de derrames de petróleo en medio acuoso (marino)

En la figura 3 se muestran los principales procesos en los que se encuentran involucrados los componentes del petróleo, en el medio acuático (Orozco, 2003).



**Figura 3.** Procesos que ocurren tras un derrame de petróleo.

3.1. Expansión y deriva: las fuerzas hidrostáticas y la presión superficial, hacen que la masa del petróleo forme una capa fina de un espesor aproximado  $\leq 0,1\text{mm}$ . En crudos o aceites más ligeros la velocidad de esparcimiento es mayor; la extensión del vertido, es el primer gran problema para detener el derrame y tiene lugar en las primeras horas. El movimiento de la mancha depende de las corrientes de agua y la fuerza del viento.

3.2. Evaporación: este es el proceso más importante que tiene lugar durante las primeras horas del derrame. Los primeros componentes en ser afectados son los más volátiles, llegando a evaporarse entre el 20 al 50% de la masa total del vertido. La velocidad de evaporación depende de la concentración de los componentes y su presión de vapor. Otros factores que influyen en la evaporación son la temperatura, la superficie de la capa de aceite, la velocidad del viento y la agitación del agua. A partir de la evaporación, las propiedades del petróleo cambian. El volumen se hace menor, al mismo tiempo que aumenta la viscosidad y la densidad.

3.3. Dispersión: las concentraciones de los hidrocarburos evolucionan de partes por millón a partes por billón, originando gotas de 0,01 a 1mm de diámetro, que pasan al seno del agua y pueden evolucionar por emulsión o por posteriores transformaciones fisicoquímicas o biológicas. Este proceso se ve favorecido por la agitación de las aguas.

3.4. Emulsión: después que ocurre dispersión, se forma una emulsión, mediante sistemas coloidales de un líquido disperso en otro. En el caso del agua y el petróleo hay dos posibles emulsiones, aceite en agua, y agua en aceite. La emulsión de aceite en agua es inestable, que con la presencia de agentes emulsionantes, partículas, y agitación continua, puede estabilizarse; sin embargo, es más importante la formación de emulsiones de agua en aceite, dando lugar a mezclas muy viscosas, como el conocido “mousse de chocolate” de color marrón, que contiene hasta un 80% de agua.

3.5. Disolución: la cantidad de total de petróleo que se disuelve es pequeña (1% aproximadamente), debido a que las fracciones más solubles son en su mayoría las que se evaporan con facilidad, dependiendo siempre de su composición.

3.6. Sedimentación: al ser evaporadas y disueltas las fracciones más ligeras de petróleo, el aumento de la densidad ocasiona el hundimiento de una parte del crudo, que pasa a formar parte de los sedimentos, siendo de gran toxicidad para los organismos de la zona bentónica.

3.7. Fotooxidación: en presencia de oxígeno molecular y de la luz solar, ocurre un proceso de oxidación de las especies hidrocarbonadas, especialmente los hidrocarburos aromáticos, originando grupos funcionales oxigenados (alcoholes,

cetonas, ácidos), en las zonas más superficiales del agua, incrementando la turbidez y produciendo un cambio de color en la masa de petróleo.

3.8. Biodegradación: comienza a la semana de ocurrir el vertido, aumentando su intensidad en las semanas posteriores. Este proceso ocurre por la acción de microorganismos, sobre las moléculas disueltas o dispersas, en la fase acuosa o en la interfase agua/hidrocarburo. En este proceso los organismos degradan vía enzimática las moléculas tipo n-alcános, seguida de los compuestos ramificados y por último los compuestos cíclicos. Los hidrocarburos aromáticos de más de dos anillos son los menos afectados por este proceso.

#### **4. Breas de playa**

Las breas de playa son masas compactas solidas o semisólidas meteorizadas que se forman a partir del material residual de un vertido de petróleo, que han sufrido una serie de transformaciones físico-químicas, este residuo junto a restos de arenas, algas, entre otros, forman conglomerados o grumos de alquitrán en la columna de agua, que son depositados en cualquier parte del mar y que incluso en algunos casos pueden hundirse hasta el fondo del océano debido a su gran densidad relativa. Estos conglomerados pueden desplazarse flotando por la superficie del océano o por el fondo marino hasta ser depositados finalmente en las playas.

Las breas de playas están presentes en todos los océanos del mundo y varían en tamaños y formas, Se ha calculado que en el mar de los Sargazos hay unas 86 000 toneladas de este material, debido a que las algas, en esa zona son muy abundantes, y quedan unidas al alquitrán. Según la UNEP, en el año 1996, el volumen de breas se encontraba entre 0,20 y 4.38 g/m lineal de costa en las playas.

#### **5. Composición del petróleo**

El petróleo es una mezcla compleja de compuestos de origen orgánico, constituido principalmente por los elementos hidrogeno y carbono, y cantidades variables de elementos como azufre, nitrógeno, y oxigeno que constituyen aproximadamente el 3% de la mayoría de los petróleos, así como otros elementos presentes en cantidades



traza, por ejemplo vanadio, níquel, hierro y calcio, entre otros, que se presentan en las fracciones de alto peso molecular, resinas y asfaltenos (Hunt, 1995) (Anexo 1).

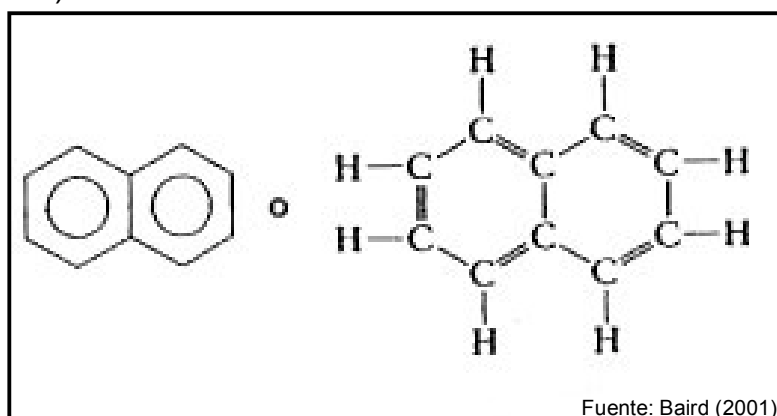
Basados en la solubilidad que tienen las fracciones constituyentes del petróleo, se pueden clasificar en: asfaltenos y maltenos.

Los asfaltenos corresponden a la fracción insoluble en *n*-alcanos livianos de poca polaridad y bajo peso molecular como *n*-hexano y *n*-heptano.

Los maltenos corresponden a la fracción soluble en *n*-alcanos livianos, constituida por los hidrocarburos saturados, los hidrocarburos aromáticos y las resinas. Los hidrocarburos saturados comprenden principalmente los *n*-alcanos entre  $C_1$ - $C_{40}$ , isoalcanos (isoprenoides), principalmente en el intervalo  $C_{16}$ - $C_{20}$  y los cicloalcanos (naftenos). Los hidrocarburos aromáticos, incluyen los compuestos monoaromáticos, poliaromáticos (nafteno-aromáticos), tiofenos (sulfuros aromáticos), y con nitrógeno como los índoles, carbazoles, etc. Las resinas poseen al igual que los asfaltenos arreglos estructurales de gran complejidad y de alto peso molecular constituidas por compuestos aromáticos y nafteno-aromáticos, unidos por cadenas alifáticas y átomos de N, S, y O.

### 5.1. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP's)

Son aquellos hidrocarburos análogos al benceno, que contienen varios anillos fusionados entre sí por medio del compartimiento de un par de átomos adyacentes, lo cual da lugar a anillos fusionados, siendo el naftaleno el ejemplo más simple  $C_{10}H_8$ . (Braid, 2001) (Figura 4)



**Figura 4.** Ejemplo más simple de la estructura de un poliaromático (naftaleno).

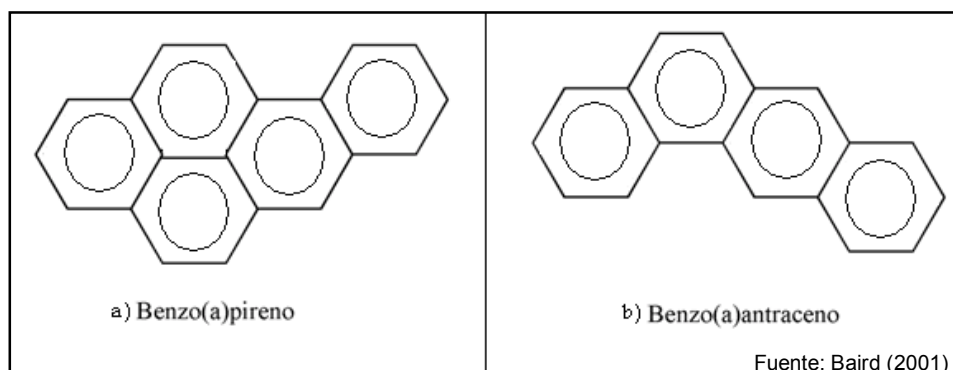
Los HAP's, son compuestos sólidos a temperatura ambiente, con puntos de fusión superiores a 100°C (exceptuando la serie de naftaleno y acenafteno).

Los HAP's son constituyentes naturales del petróleo y pueden conformar una fracción de hasta el 20 por ciento del total de los hidrocarburos. De igual manera ellos son generados por procesos de combustión incompleta a elevadas temperatura. Entre todos los hidrocarburos, esta familia de compuestos es considerada potencialmente la más tóxica, por su elevada aromaticidad, inusual estabilidad y geometría plana, lo que les proporciona una alta resistencia química. El número posible de HAP's es inmenso, existiendo una serie de miembros de esta familia que aparecen en el ambiente de manera frecuente. En el anexo 2 se presentan los HAP's de mayor impacto ambiental, propuestos por Orozco en 2003.

Los HAP's son incorporados en el ambiente acuático principalmente por precipitación húmeda y por vertidos de petróleo. Su persistencia en este ambiente, aumenta con el incremento del peso molecular y por regla general los hidrocarburos más persistentes son los de mayor capacidad de bioacumulación. Su poder bioacumulativo suele medirse en función de su carácter hidrofílico, ya que estos se acumulan en los tejidos grasos de algunos organismos vivos.

La vida media de los HAP's, en aguas claras expuestas a una fuerte radiación solar y con suficiente oxígeno disuelto, es menor a una hora. Sin embargo, al encontrarse adsorbidos en partículas o sedimentos, la velocidad de degradación se reduce, aumentando los valores de vida media a semanas incluso años. Este hecho es de gran relevancia ya que permite el contacto por largos periodos de tiempo entre los organismos y el compuesto orgánico, permitiendo así su acumulación y su posterior distribución en organismos superiores a través de la cadena trófica.

Diversos estudios han demostrado que estos compuestos juegan un papel importante en la devastación de las ballenas Beluga en el río St. Lawrence (Baird, 2001). Otros estudios han indicado que el benzo(a)pireno y el benzo(a)antraceno (figura 5), tienen la capacidad de producir efectos mutagénicos y carcinogénicos, en seres humanos (Orozco (2003); Gerlach (1981)). En el anexo 3 se muestran los niveles promedio de toxicidad de los HAP's sobre organismos acuáticos.



**Figura 5.** Estructura de a)benzo(a)pireno y b)benzo(a)antraceno

Los HAP's, no son sintetizados por organismos vivos. La gran mayoría de estos son el producto de transformaciones químicas complejas de compuestos biogénicos no aromáticos, naftenicos u olefinicos, durante la diagénesis y por reacciones de deshidrogenación durante la catagénesis.

## 6. Biomarcadores

Los marcadores biológicos, o biomarcadores, son moléculas fósiles, que se encuentran presentes en crudos, extracto de rocas (bitumen) y sedimentos, cuya estructura o esqueleto carbonado se puede asociar directamente con la de organismos vivos. Los biomarcadores incluyen n-alcanos, isoprenoides, terpenoides y esteroides. Estas moléculas son poco alteradas durante los proceso de diagénesis y catagénesis. Generalmente sufren pérdida de grupos funcionales, hidrogenación y aromatización, lo que permite que sean relacionadas de manera directa con las moléculas presentes en sus precursores biológicos.

Tres principales características permiten diferenciar los biomarcadores de otros compuestos: en primer lugar presentan en su estructura subunidades repetidas, que se conoce como unidad isoprenica presentes en todos los organismos vivos; en segundo lugar el compuesto original precursor del biomarcador puede ser común en varios organismos; y en tercer lugar presentan una gran estabilidad química durante la sedimentación y comienzo del soterramiento (Peters *et al.*, 2005).

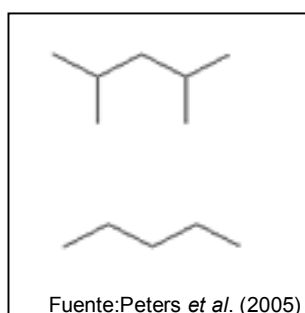
Existen numerosos trabajos sobre el uso de marcadores biológicos como herramientas geoquímicas para el estudio del tipo de materia orgánica, del ambiente depositacional,

del grado de madurez del crudo o roca fuente, y de las etapas postdepositacionales como lavado por agua y biodegradación (Tissot y Welte, 1984).

A continuación son descritos, algunos biomarcadores de interés en el presente trabajo:

6.1 *n*-alcanos: Los *n*-alcanos son hidrocarburos que son sintetizados por organismos, producto de la oxidación o reducción de los *n*-ácidos grasos o generados durante la maduración de la materia orgánica (Figura 6). El peso molecular de los *n*-alcanos dependerá del organismo precursor, donde *n*-alcanos de intervalo C<sub>25</sub>-C<sub>35</sub> o mayor peso molecular provienen de organismos terrestres y en el intervalo C<sub>15</sub>-C<sub>20</sub> son sintetizados por organismos marinos, por ello son excelentes indicadores de origen de materia orgánica.

Tissot y Welte (1984), señalan que los *n*-alcanos con un máximo de número de carbonos <C<sub>25</sub> indica aporte de materia orgánica marina, y un máximo con números de carbono >C<sub>25</sub> indica aporte de materia orgánica terrestre. Una distribución bimodal en análisis por CG es representativo de *n*-alcanos de materia orgánica mixta, pues tiene aporte de material de origen marino y terrestre. Cuando en el cromatograma se aprecia una predominancia de *n*-alcanos impares este es indicativo de materia orgánica marina y cuando la predominancia es par es indicativo de materia orgánica terrestre (Anexo 4).

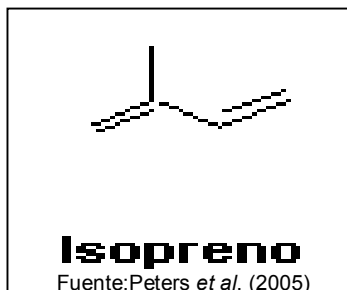


Fuente: Peters *et al.* (2005)  
**Figura 6.** Estructura de *n*-alcanos.

Su utilidad se ve limitada debido a los procesos de alteración térmica (madurez termal) y biodegradación.

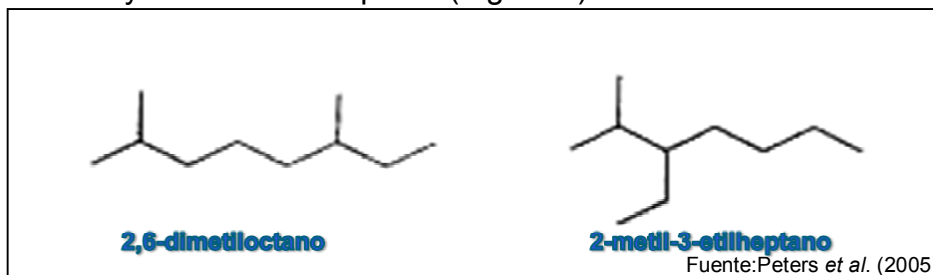
6.2. Isoprenoides: Generalmente el término isoprenoide está asociado a moléculas saturadas, acíclicas, ramificadas (Figura 7).

Los más comunes y mejor conocidos son pristano (2, 6, 10, 14 tetrametilpentadecano) y fitano (2, 6, 10, 14 tetrametilhexadecano), sin embargo estos se subdividen en monoterpanos, diterpanos, y triterpanos.



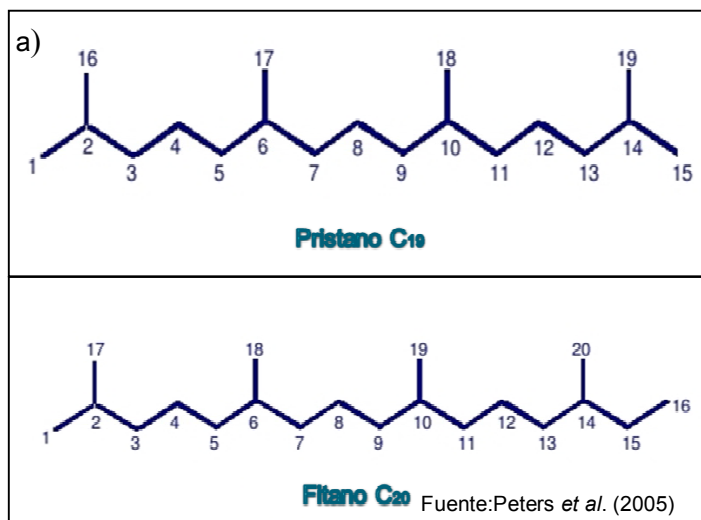
**Figura 7.** Unidad básica del isopreno.

6.2.1 Monoterpanos: Son marcadores biológicos saturados contruidos por dos unidades de isopreno unidas por las cadenas metil de sus extremos. Ejemplos de estos son 2,6-dimetiloctano y 2-metil-3-etilheptano (Figura 8).



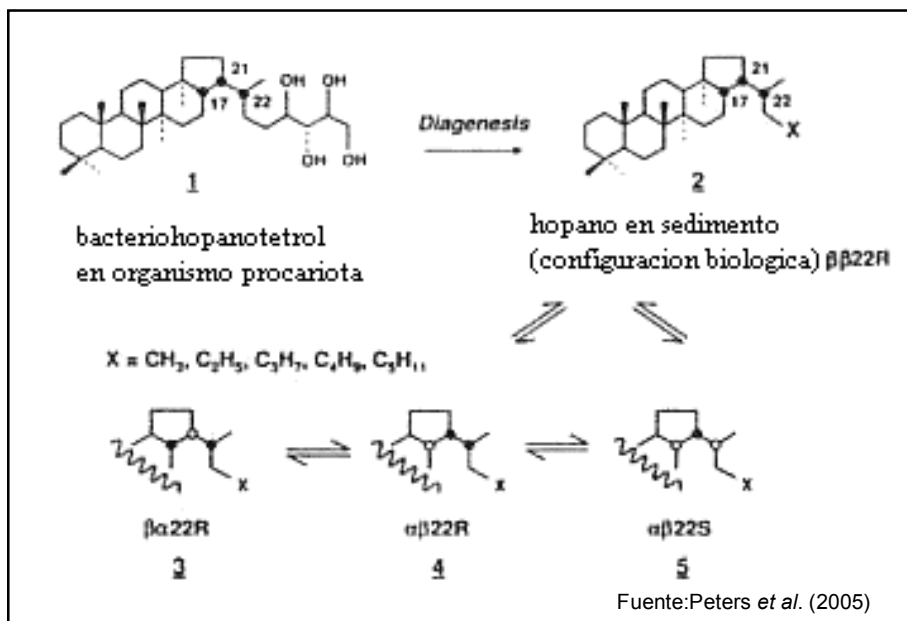
**Figura 8.** Estructura de dos monoterpanos.

6.2.2. Diterpanos: biomarcadores conformados por dos unidades de monoterpanos o por cuatro subunidades de isopreno. El fitol cadena de hidrocarburos en la clorofila presente en organismos fototróficos, y zooplancton, así como el tocoferol, se describen como fuente de pristano ( $C_{19}$ ) y fitano ( $C_{20}$ ) (Figura 9). Son perfectos indicadores redox del ambiente de formación de la roca fuente, posible litología de la roca.



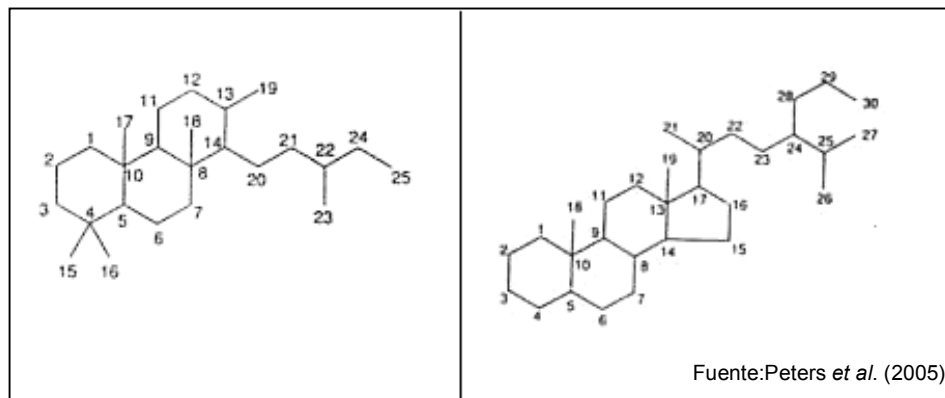
**Figura 9.** Estructura de diterpanos a)pristano y b)fitano.

6.3. Terpanos: Son los biomarcadores más comunes en la biosfera, constituidos por seis subunidades de isopreno, siendo las especies de cinco anillos las más comunes. Cuando el anillo E contiene cinco átomos de carbono se denominan hopanos. Estos se encuentran en el intervalo C<sub>25</sub>-C<sub>35</sub> átomos de carbono, y se forman a partir de su precursor biológico hopanobacteriotetrol (Figura 10), que se encuentra presente en las membranas de células procariontas (Ouirisson et al., 1982). Son biomarcadores alcanocíclicos, con intervalos de 3-6 anillos incluyendo los compuestos tricíclicos, tetracíclicos y pentacíclicos.



**Figura 10.** Bacteriohopanotetrol precursor de los hopanos

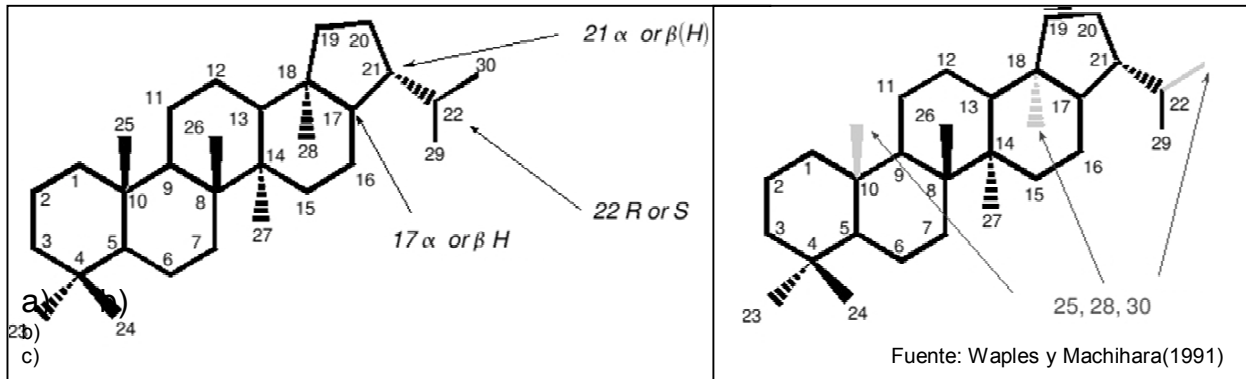
6.3.1 Terpanos tricíclicos y tetracíclicos: La mayoría se originan a partir de membranas lipídicas presentes en bacterias. Los terpanos tricíclicos son cadenas de isoprenoídes de C<sub>19</sub> a C<sub>54</sub>, estos se originan de a partir de un isoprenoíde de 30 átomos de carbono, como el triciclohexaprenol, que puede sustituir membranas en las procaríotas (materia orgánica marina). Los terpanos tetracíclicos se asocian a plantas superiores (materia orgánica terrestre), son resistentes a la maduración y a la biodegradación. En la figura 11 se pueden observar la estructura de las terpanos tricíclicos y tetracíclicos.



**Figura 11.** Estructura de terpanos tricíclicos y tetracíclicos

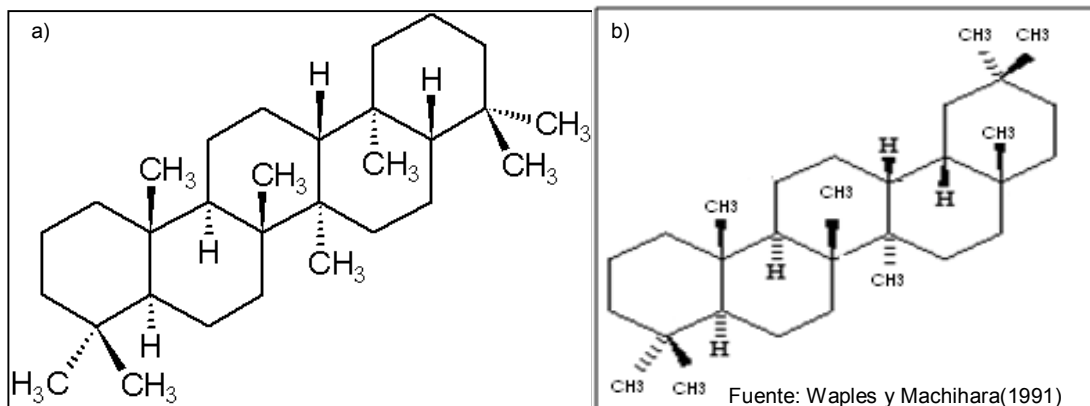
6.3.2 Terpanos pentacíclicos: provienen tanto de organismos procaríotas, bacterias, así como de plantas superiores. Los hopanos son aquellos que presentan un anillo E de 5 miembros, además de una cadena lateral, hasta de 35 átomos de carbono. El más prominente de estos son los queilantanos, y el 14-alkil-13metilpodocarpanos, el rango donde pueden encontrarse está entre C<sub>19</sub> y C<sub>54</sub>, estos están formados por tres anillos de seis miembros con una cadena lateral isoprenoíde, y se encuentran en las membranas de organismos celulares procaríotas. En el anexo 5 se indican las relaciones utilizadas a partir de los terpanos identificados en el ion m/z 191.

Se dividen en hopano y norhopanos; en los organismos vivos el isómero presente es el 17β(H),21β(H)hopanos 20R (denominados isómero biológico bacteriohopanotetrol C<sub>35</sub>). Los norhopanos u hopanos demetilados (25-norhopanos), se forman por la remoción microbial de un grupo metilo en la posición C-10 durante la biodegradación severa de los hopanos. (Figura 12)



**Figura 12.** Estructura de a)  $17\beta(H),21\beta(H)$ hopanos y b)  $25$ -norhopanos

Existen además una variedad de compuestos no-hopanoides como gammacerano, que proviene del tetrahimanol, asociado generalmente con ambiente de alta salinidad, tanto marinos como lacustrinos y oleananos ( $18\alpha(H)$ oleanano) (Figura 13) provenientes de las angiospermas (plantas con flores) de las plantas terrestres, que se utiliza como indicador de materia orgánica terrestre y de edad terciaria.

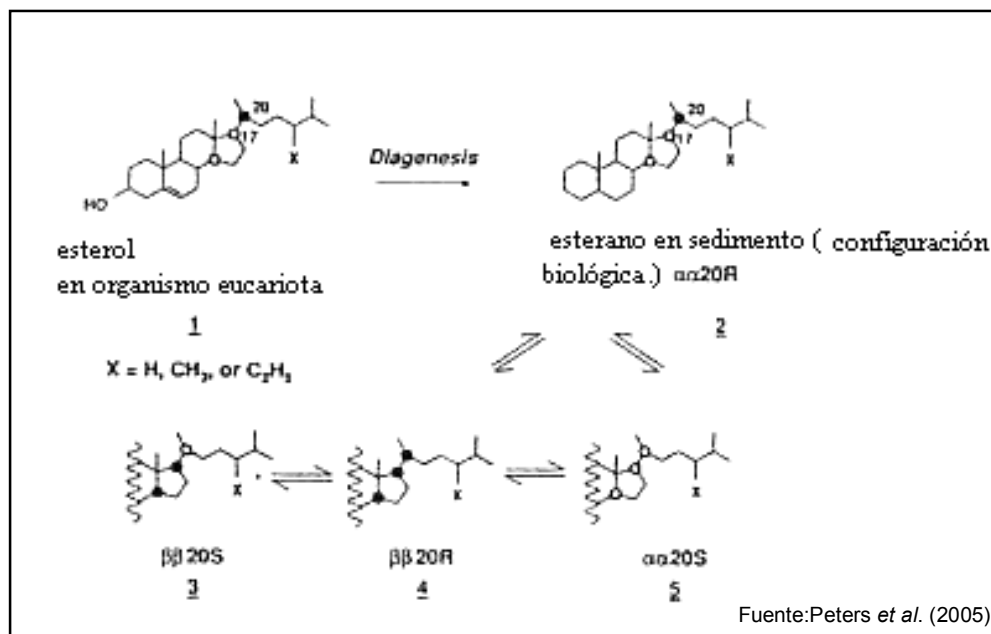


**Figura 13.** Estructura de a) Gammacerano y b)  $18\alpha(H)$ oleanano

Reflejan condiciones depositacionales del ambiente de formación de la roca fuente y el aporte de materia orgánica, también permiten definir las condiciones de madurez asociadas a la muestra.

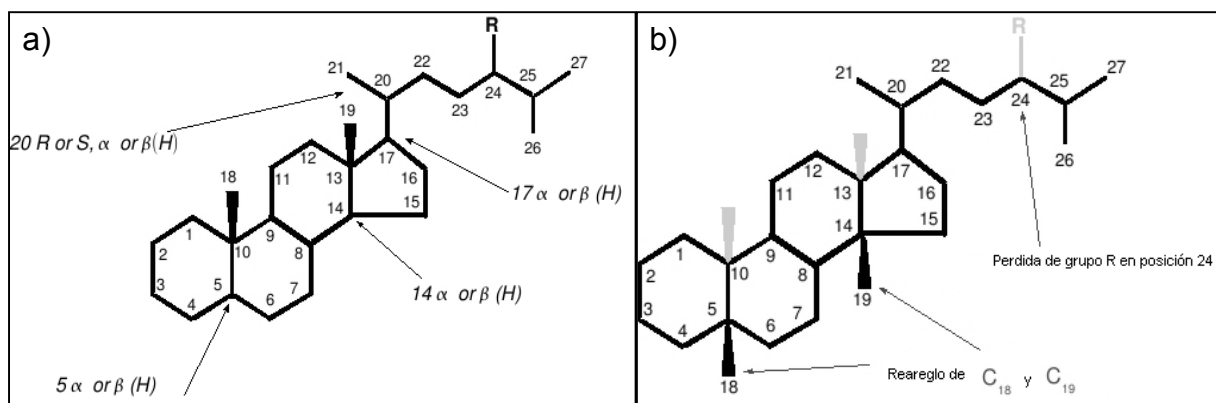


6.4. Esteranos; son marcadores biológicos presentes en sedimentos y petróleo, los más abundantes se encuentran en el intervalo C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub>. Esteroles con C<sub>27</sub> (Figura 14), átomos de carbono corresponden al colesterol, C<sub>28</sub> al ergosterol y C<sub>29</sub> al estigmasterol, ellos no se consideran terpenos debido a que no siguen la regla del isopreno, porque ocurre una oxidación y descarboxilación durante la ciclización del escualeno, eliminando los grupos metilos de la unidad de isopreno ubicadas en el C-4.



**Figura 14.** Formación de los esteranos a partir de su precursor el estero

Durante la diagénesis y la catagénesis, los esteroides producen esteroides rearrreglados (diasteroides), los cuales son reducidos a diasteroides, mediante una reacción catalizada por los sitios ácidos en minerales de arcillas. Estos compuestos difieren en que tienen grupos metil unidos al C-5 y C-14 en vez de átomos de hidrogeno. Este ocurre por migración de estos radicales alquílicos (CH<sub>3</sub>) a posiciones C-10 y C-13, durante la catálisis ácida. Debido a la conversión de esteroides a diasteroides, en presencia de minerales de arcillas se utilizan las relaciones diasteroides/esteroides como excelentes indicadores de fuentes siliciclasticas (Peters *et al.*, 2005).



Fuente: Waples y Machihara(1991)

**Figura 15.** Estructuras de a) esterano y b) diasterano

Se utilizan para inferir aporte de materia orgánica, diferenciar ambientes depositacionales de rocas fuente y crudos, considerando el dominio de un esterano respecto a otro, establecer etapas de madurez por no poseer pares de isómeros, se pueden hacer correlaciones crudo/roca fuente, mediante diagramas ternarios. Las diferentes relaciones utilizadas a partir de la identificación en el ion  $m/z$  217 se pueden ver en el anexo 6.

## 7. Marcadores Aromáticos

Una amplia variedad de compuestos no son considerados biomarcadores y están presentes en la fracción de hidrocarburos aromáticos del petróleo, proveen información invaluable para determinar grado de madurez del crudo y bitumen de una roca fuente (Radke, 1987). Su ocurrencia se debe a complejos procesos de transformación por aromatización de productos naftenicos y oleofenicos provenientes de precursores biológicos, estas transformaciones ocurren durante la diagénesis y la catagénesis; alterando la estructura original significativamente. Otros procesos como alquilación, dealquilación, isomerización y apertura de anillos, hacen difícil relacionar genéticamente los componentes aromáticos en el petróleo con precursores naturales.

Algunos marcadores aromáticos de interés en el presente estudio son:

7.1. Esteroides monoaromáticos: son marcadores aromáticos derivados de los esteroides, que tiene un solo anillo aromático (generalmente en el anillo C). Se presentan

en dos grupos  $C_{27}$ - $C_{29}$  (MA(II)) y  $C_{20}$ - $C_{21}$  (MA(I)). La madurez térmica causa un incremento en el grupo de (MA(I)) por ser más estable con el avance de la madurez, cambios en la fuente o en las condiciones de sedimentación pueden afectar las concentraciones de estos esteroides (Figura 16).

7.2. Esteroides triaromáticos: estos marcadores contienen tres anillos aromáticos fusionados y un anillo nafteno de cinco miembros, estos pueden originarse por aromatización y pérdida de un grupo metil ( $CH_3$ ) de esteroides monoaromáticos, por ejemplo el esteroide monoaromático  $C_{29}$ , se puede convertir en el esteroide triaromático (TA)  $C_{28}$  durante la madurez térmica, por la aromatización de los anillos A y B de la estructura, por la pérdida de un grupo metilo y seis átomos de hidrogeno. La relación entre estos esteroides es utilizada para medir madurez térmica, las características de estos esteroides pueden observarse en el anexo 7.

7.3. Fenantreno (F) y Metilfenantreno (MF): se derivan de esteroides y triterpenoides, son específicos de madurez ya que presentan cambios con el incremento de la misma. Al aumentar la madurez, se incrementa la concentración de los isómeros 2 y 3 ( $\beta$ ), como consecuencia de reacciones de rearrreglo que favorecen los isómeros energéticamente más estables, en lugar de las posiciones 1 y 9 ( $\alpha$ ) (Radke et al., 1982). Se ha demostrado que en etapas de madurez avanzada el índice de metilfenantreno (Anexo 7) presenta una correlación lineal con la reflectancia de la vitrinita media.

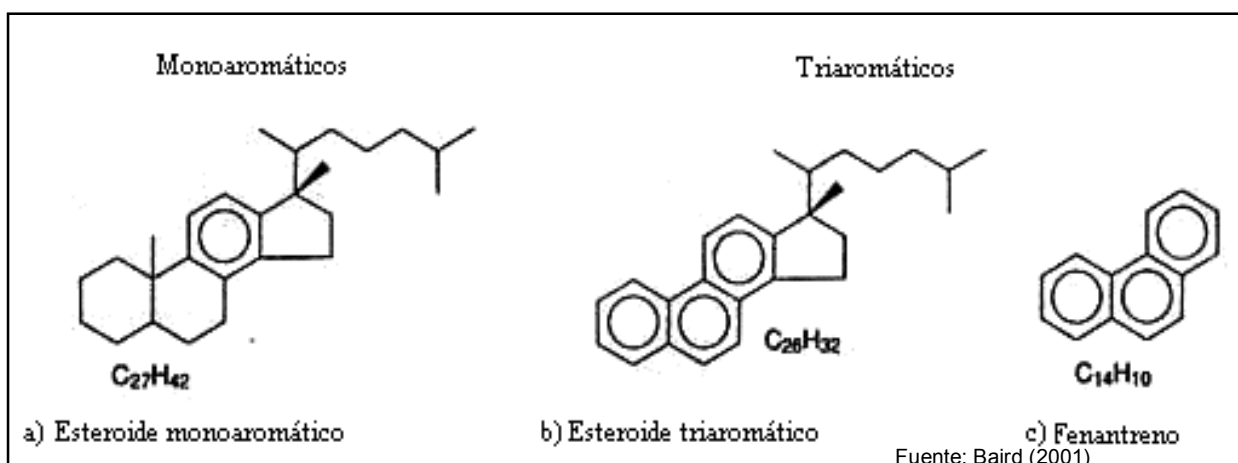


Figura 16. Algunos marcadores aromáticos

## **ANTECEDENTES**

El incremento significativo en el uso de combustibles fósiles por parte de la sociedad, y la falta de controles en la explotación y el transporte de los mismos, ha traído como consecuencia un aumento en la contaminación del medio marino por hidrocarburos. Con el desarrollo de nuevas técnicas de análisis químico tales como la cromatografía de gases (CG)- con detección de ionización a la llama (FID) y de emisión atómica (DEA), así como la cromatografía de gases acoplada a espectrometría masa (EM), se ha incrementado el número de estudios que emplean los patrones o huellas dactilares (fingerprint), para establecer el origen, tipo de materia orgánica, condiciones fisicoquímicas del ambiente de depositación y grado de alteración y de biodegradación en crudos. Esta herramienta ha sido de gran aplicación para caracterizar los hidrocarburos vertidos en sistemas acuáticos y evaluar las posibles fuentes de contaminación por estos compuestos.

A continuación se presentan los estudios internacionales más importantes relacionados con el tema. Estos trabajos señalan el desarrollo cronológico que han tenido las investigaciones en las últimas décadas relativas a las fuentes y daños por contaminación con hidrocarburos que ha sufrido el medio marino.

En el año 1979, miembros integrantes de Marine Pollution Monitoring Programme in the Caribbean (CARIPOL), dieron inicio a un programa de monitoreo de la contaminación de las aguas marinas en países del Caribe tales como: Costa Rica, Cuba, Trinidad y Tobago, Curazao, Las Antillas Holandesas, República Dominicana, México, y Venezuela, con el fin de dar seguimiento a la contaminación por petróleo. Para ello determinaron los niveles de contaminación por hidrocarburos en las costas y aguas marinas de estas regiones; este programa culminó en el año 1985. Los resultados indican que la concentración de hidrocarburos de petróleo disueltos/dispersos es generalmente baja en aguas costa afuera (offshore), y altos en las áreas costeras. La técnica de muestreo consistió en el trazado de un mallado por metro de playa. Cada una las muestras recolectadas fue pesada para relacionar la cantidad de hidrocarburos por metro de playa en términos de g/m, y de esta forma establecer aquellas con mayor índice de contaminación por hidrocarburos.

En Curazao y Bonaire, las más altas concentraciones de breas reportadas fue mayor en las zonas de barlovento con relación a las de sotavento.

Otros estudios relacionados con la cuantificación de breas en playas fueron los realizados por: Asuquo (1991), en Nigeria; Corbin *et al.* (1993), en el Caribe; Gabche *et al.* (1998), en Camerún; y Palacios *et al.* (2006), en Cuba. En ellos fueron establecidos valores de concentraciones de breas por metro de playas. Los autores coinciden en que las muestras presentan valores altamente variables, que dependen de la época del año, del tipo de muestreo, y de factores como el tráfico de tanqueros por la zona, el lavado de tanques de los buques, los derrames por perforación de petróleo, las operaciones de producción y las filtraciones o emanaciones naturales (menes de hidrocarburos).

Adicionalmente fueron discutidos otros factores que influyen en la depositación de las breas, tales como: la proximidad de la playa a las fuentes de petróleo, la dirección de los vientos, las corrientes, y el grado de exposición o protección de la playa, es decir el relieve de la misma.

El año 1999 marca el inicio de investigaciones que pretendían caracterizar las breas, aplicando moléculas orgánicas (biomarcadores), específicamente los compuestos *n*-alcanos, isoprenoides (fitano, pristano), esteranos y terpanos.

Entre los trabajos más relevantes en el uso o aplicación de biomarcadores destaca el de Barakat *et al.* (1999), quienes realizaron un estudio en breas recolectadas en las costas de Alejandría-Mediterráneo. Los resultados demostraron que los efectos químicos por evaporación y degradación, fueron evidentes por los cambios en el patrón de *n*-alcanos observado en la fracción de hidrocarburos saturados, variando considerablemente en cada una de las muestras. En general las muestras de consistencia pegajosa mostraron una distribución de *n*-alcanos en el rango de C<sub>14</sub>-C<sub>42</sub> (máximo en el rango de C<sub>20</sub>-C<sub>27</sub>), mientras que las muestras duras de breas mostraron una distribución de *n*-alcanos en el rango de C<sub>20</sub>-C<sub>42</sub> (máximo en C<sub>33</sub>). Sin embargo la presencia abundante de los *n*-alcanos >C<sub>20</sub> sugiere que las muestras fueron poco afectadas por los procesos de biodegradación.

La presencia de las series de los esteranos ( $C_{27}$ - $C_{29}$ ) y de los hopanos en las muestras indica que fueron poco alteradas por el proceso de biodegradación. Adicionalmente, la presencia de algunos terpanos específicos como el oleanano, y el gammacerano, permitieron establecer cuatro diferentes fuentes relacionados con el tipo de roca y el ambiente de depositación. Los autores concluyen que los marcadores biológicos (biomarcadores) son de gran la utilidad para definir el origen y las fuentes de contaminación.

Siguiendo esta línea de investigación, Zakaria *et al.* (2000), realizaron un estudio en siete (7) zonas de este a oeste en la costa de la Península de Malasia, en muestras de breas de playa, sedimentos marinos y mejillones. El análisis por Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Masa (CG/EM) indica que predominan los compuestos n-alcanos; la ausencia de una mezcla compleja no resuelta (UCM) indicó que el crudo sufrió poca alteración por procesos de meteorización y biodegradación, sugiriendo que las muestras tenían un tiempo de residencia corto en el mar antes de ser depositadas en la playa. Adicionalmente se observan señales intensas de  $17(\alpha)$ ,  $21\beta(H)$   $C_{29}$  y  $17(\alpha),21(\beta),C_{30}$ , hopanos con una progresión en escalera para los homohopanos con  $C_{31}$  y  $C_{35}$  átomos de carbono. Las diferencias observadas en la distribución de los hopanos  $C_{31}$ - $C_{35}$ , y variaciones en las intensidades de las señales  $C_{29}$  y  $C_{30}$  permitieron establecer diversas fuentes de origen.

Los resultados analíticos obtenidos de esta investigación, demostraron la utilidad de los biomarcadores y en especial de las relaciones  $C_{29}/C_{30}$ , y  $\sum C_{31}-C_{35}/C_{30}$ , como herramienta molecular para distinguir la fuente de petróleo en el ambiente marino estudiado.

A continuación se presentan los estudios que utilizan moléculas HAP's, junto a otros biomarcadores, para identificar las fuentes de contaminación por petróleo.

Ampliando las investigaciones sobre el origen de las breas, Zakaria *et al.* (2001), estudian la utilidad de hidrocarburos policíclicos aromáticos y hopanos en muestras provenientes de las costas de la Península de Malasia, para identificar de manera mas especifica las fuentes de la contaminación de petróleo.

En el estudio anterior fueron identificados un conjunto de HAP's de alto y bajo peso molecular, encontrándose que, los hidrocarburos aromáticos policíclicos más abundantes fueron los de alto peso molecular, como benzo[a]pyreno, benzo[e]pyreno, benzo[ghi]perylene. Los autores postulan un índice de meteorización, el cual está definido como la relación entre HAP's de bajo peso molecular (con anillos entre 2-4) y HAP's de alto peso molecular (con >4) ( $\sum \text{Bajo} / \sum \text{Alto-HAP's}$  ( $\sum B / \sum A\text{-HAP's}$ )). Los valores de las relaciones obtenidos para las muestras oscilan en el intervalo (0,23-8,57), lo que sugiere que las muestras han sufrido distintos grados de meteorización, siendo consistente con la data de *n*-alcanos, ya que estos presentan variaciones en las concentraciones, en el intervalo de C<sub>16</sub>-C<sub>26</sub> y el C<sub>27</sub>-C<sub>36</sub>, además de observarse la presencia de una mezcla compleja no resuelta (UCM), en breas con los mayores índices de meteorización.

Los resultados de la investigación indican que los marcadores moleculares y los HAP's, son una herramienta efectiva, en la caracterización química de estos materiales que permiten expandir los límites de comprensión sobre las posibles fuentes de contaminación por hidrocarburos en los ecosistemas marinos frágiles, fuente invaluable de recursos vivos y no vivos.

Un estudio más reciente, fue el realizado por Hegazi *et al.* (2004), en playas de las costas de Alejandría, con el fin de identificar biomarcadores para señalar fuente de origen e índice de meteorización de las breas, los datos obtenidos de esta investigación usando diferentes relaciones de hidrocarburos saturados y compuestos aromáticos como dimetilbenzotiofeno/fenantreno (DBT/F), y dimetilbenzotiofeno/trimetilbenzotiofeno (DMBT/TMBT) permitieron estimar cualitativamente el grado de meteorización que el petróleo ha sufrido desde el derrame, hasta su depositación en las playas, mientras que las evidencias geoquímica, tales como el tipo biomarcadores y compuestos heterocíclicos con S, permiten determinar satisfactoriamente el origen de los crudos en el ambiente marino. A partir de estos parámetros de meteorización utilizados, lograron establecer que la variabilidad en las relaciones estudiadas, indican diferentes fuentes de contaminación y diferentes grados de meteorización.

Chandrú *et al.* (2008), utilizan marcadores moleculares como alcanos, hopanos e hidrocarburos policíclicos aromáticos en breas de playas recolectadas en las costas de la Península de Malasia, para identificar las fuentes de la contaminación de petróleo. Las relaciones utilizadas  $C_{29}/C_{30}$ , Tm/Ts, oleanano/ $C_{30}$ , permitieron evidenciar diferentes niveles de meteorización y biodegradación.

Adicionalmente las señales correspondientes a compuestos poliaromáticos, tales como fenantrenos, alquilfenantrenos, antraceno, pireno, y dibenzoantraceno, muestran diferentes grados de alteración, lo que indica que los compuestos de bajo peso molecular (fenantrenos y antracenos) están prácticamente ausentes en todas las muestras, mientras que los de alto peso molecular (pireno y dibenzoantraceno) están en mayor proporción. Los autores concluyen que la remoción de biomarcadores de bajo peso molecular tanto de la fracción aromática como saturada está asociada a los procesos de meteorización tales como: evaporación, disolución y biodegradación, de igual manera explican que la fotooxidación es el proceso dominante de la degradación los HAP's en el medio ambiente, ya que estos son muy sensibles a la oxidación fotoquímica.

Otro aspecto importante a señalar es la gran preocupación de entender y comprender el destino de las breas a partir de los derrames de crudos en el ambiente marino, de cada uno de los autores dedicados a esta área de investigación, sugieren que se amplíen y ejecuten proyectos que permitan generar leyes o normativas que regulen de manera más eficaz los ambientes acuáticos susceptibles a contaminación por hidrocarburos, así como la de buscar futuras técnicas de remediación.

En Venezuela, son pocos o casi nulos los trabajos dedicados a ese tipo de investigación. El primer trabajo publicado en relación a la contaminación de hidrocarburos, fue realizado en el marco del programa de vigilancia y control de la contaminación marina CARIPOL, en cooperación con la UNEP y la organización para la agricultura y la alimentación (FAO).

Bermúdez (1989), publica un informe de los resultados obtenidos durante la ejecución de este proyecto de investigación. El área de estudio comprendió dos regiones: la región continental con una extensión de 2.625Km de costas marítimas, desde Punto



Castilletes en el Estado Zulia hasta el Golfo de Paria en el Estado Sucre; y la región insular, con una extensión de 180 Km, que corresponde a las Islas que conforman al Estado Nueva Esparta (Margarita, Coche, y Cubagua).

La región Continental fue dividida en tres sectores: Sector 1. Desde el Promontorio de Paria en el Estado Sucre hasta Cabo Codera en el Estado Miranda. Sector 2. Desde Cabo Codera hasta la población de Puente de Piedra en el Estado Falcón. Sector 3. Desde el istmo de los Médanos de Coro Estado Falcón hasta Castilletes en el Estado Zulia.

Las playas que presentaron el mayor contenido de breas ( superior a 100g/m de frente de playa (f/p)) fueron aquellas cercanas a la población de Macuro en el Estado Sucre (Sector 1), la población de Puerto Píritu en el Estado Anzoátegui (Sector 2), y la península de Paraguana en el Estado Falcón (Sector 3). En el resto de la región continental las concentraciones de breas fueron menores a 10g/m de frente de playa. En el Sector 1 la mayoría de las playas no presentaron breas.

Respecto a la zona insular solo un lugar de muestreo en la Isla de Margarita presentó valores superiores a los 10g/m (f/p), en el resto de la región los valores fueron muy bajos <1g/m (f/p) a excepción de una estación ubicada en la zona noreste de la isla de Cubagua.

Las dos estaciones que presentaron concentraciones mayores a los 100g/m (f/p) en el Sector 1 son zonas que están influenciadas por la actividad petrolera, una de ellas ubicadas en el Golfo de Paria en el Estado Sucre, debido en primer lugar a la cercanía de la salida de tanqueros provenientes de la ciudad de Caripito en el Estado Monagas y de la zona del Delta del Rio Orinoco, y en segundo lugar la influencia de la actividad petrolera desarrollada en la isla de Trinidad debido a que por la acción de las corrientes marinas (de circulación este-oeste) las breas pueden ser depositadas en las costas venezolanas. La otra estación está ubicada muy cerca de la ciudad de Puerto La Cruz en el Estado Anzoátegui, la cual presenta también una actividad considerable en relación a la movilización de tanqueros.

Los investigadores dedicados al estudio de los biomarcadores y los HAP's como herramienta para la caracterización de las breas de playa, concuerdan en que son

necesarios y muy eficaces, para inferir el origen de los contaminantes, el tipo de materia orgánica, las condiciones redox de sedimentación y el grado de meteorización de las muestras. Establecen la necesidad de implementar estrategias y técnicas que permitan evitar o controlar posibles vertidos en el futuro.

## METODOLOGÍA

Para realizar el presente estudio se aplico la siguiente metodología experimental:

1. Recolección de las muestras

2. Tratamiento de las muestras

2.1. Separación física

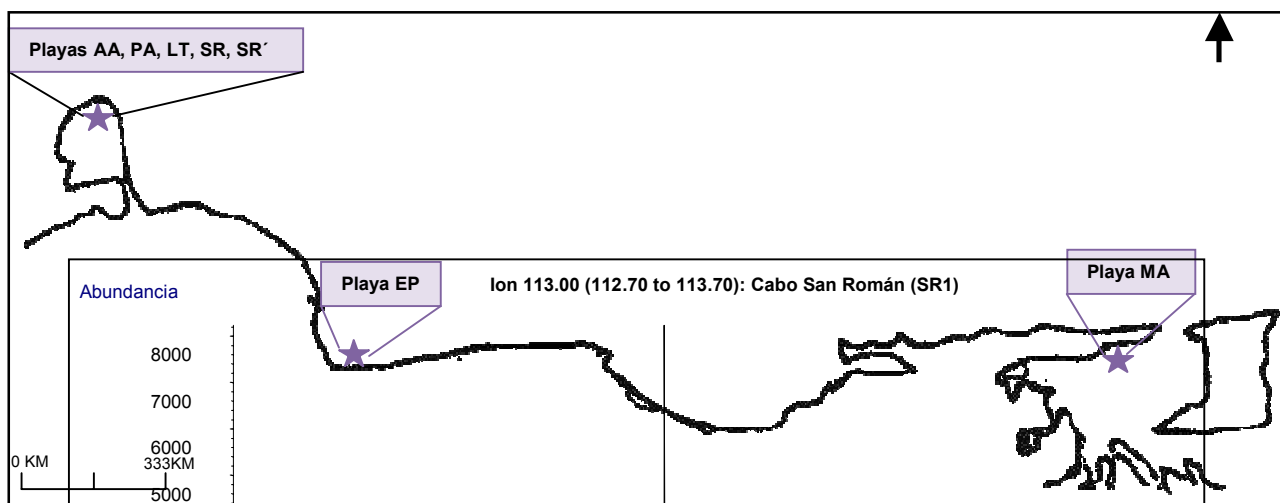
2.2. Separación química

3. Determinación de biomarcadores y HAP's, mediante

acoplada a Espectrometría de Masas (CG/EM)

Cromatografía de Gases

**1. Recolección de las muestras:** el muestreo fue realizado en 7 playas de la costa venezolana ubicadas en zonas diferentes (Figura17) (Anexo 8); se recolectaron 11 muestras, 2 muestras por playa a excepción de la playa de Los Taques, San Román, Macuro donde solo se recolectó 1 muestra por cada una (Anexo 9).



**Figura 17. Ubicación de las zonas de muestreo.**

Las muestras fueron recolectadas empleando guantes plásticos, y fueron envueltas en papel de aluminio (previamente pesado y tratado con acetona-*n*-hexano). Se almacenaron en bolsas herméticamente cerradas, dentro de una cava, para trasladarlas al laboratorio, donde fueron preservadas, en un refrigerador hasta la realización del tratamiento físico y químico.

## 2. Tratamiento de las muestras

2.1. Separación física: previo al análisis químico, empleando una espátula de acero inoxidable, fue extraído de las muestras todo residuo identificable a simple vista, como restos de algas, tallos, hojas, arenas, gravas.

2.2. Separación química: dos muestras (1 Macuro (MA1) y 1 Amuaicito (AA1)) fueron pesadas por triplicado de 0,5g-1,0g y respectivamente, ambas estuvieron en contacto con el solvente (diclorometano) durante cuatro horas, pasado el tiempo de disolución fueron filtradas por gravedad utilizando papel de filtro (con papel de tamaño de poro 0,5µm), para el resto de las muestras se peso una sola replica.

Una vez filtrado, el solvente fue evaporado en la campana durante toda la noche, para llevar a peso constante, y determinar el peso del extracto orgánico.

Este procedimiento permitió establecer que la cantidad necesaria de solvente (diclorometano) necesaria para la total disolución de la muestra se encontraba entre 15-30mL de acuerdo a las características físicas de cada una (Anexo 9).

Los maltenos y los asfaltenos del extracto orgánico se separaron mediante la precipitación de los últimos, con la adición de *n*-heptano (40:1 v/v), y agitación constante durante cuatro (4) horas. Para asegurar la precipitación de los asfaltenos, se dejó en reposo en el refrigerador durante aproximadamente 12 horas, filtrando por gravedad utilizando papel de filtro con un tamaño de poro de 0,5µm marca wattman N°42. El sólido obtenido (asfaltenos) fue lavado varias veces con pequeñas cantidades de *n*-heptano, para extraer los maltenos que pudieron quedar atrapados en él. La fracción de maltenos fue rotoevaporada y ambas fracciones fueron pesadas.

La técnica utilizada para la separación de los maltenos, para obtener las fracciones constituyentes (hidrocarburos saturados, aromáticos y resinas) fue la cromatografía de adsorción en columna, basado en el criterio de que con el uso de la técnica se obtienen valores de coeficiente de variación relativa menores al 10% ( Zakaria *et al.*, 2000).

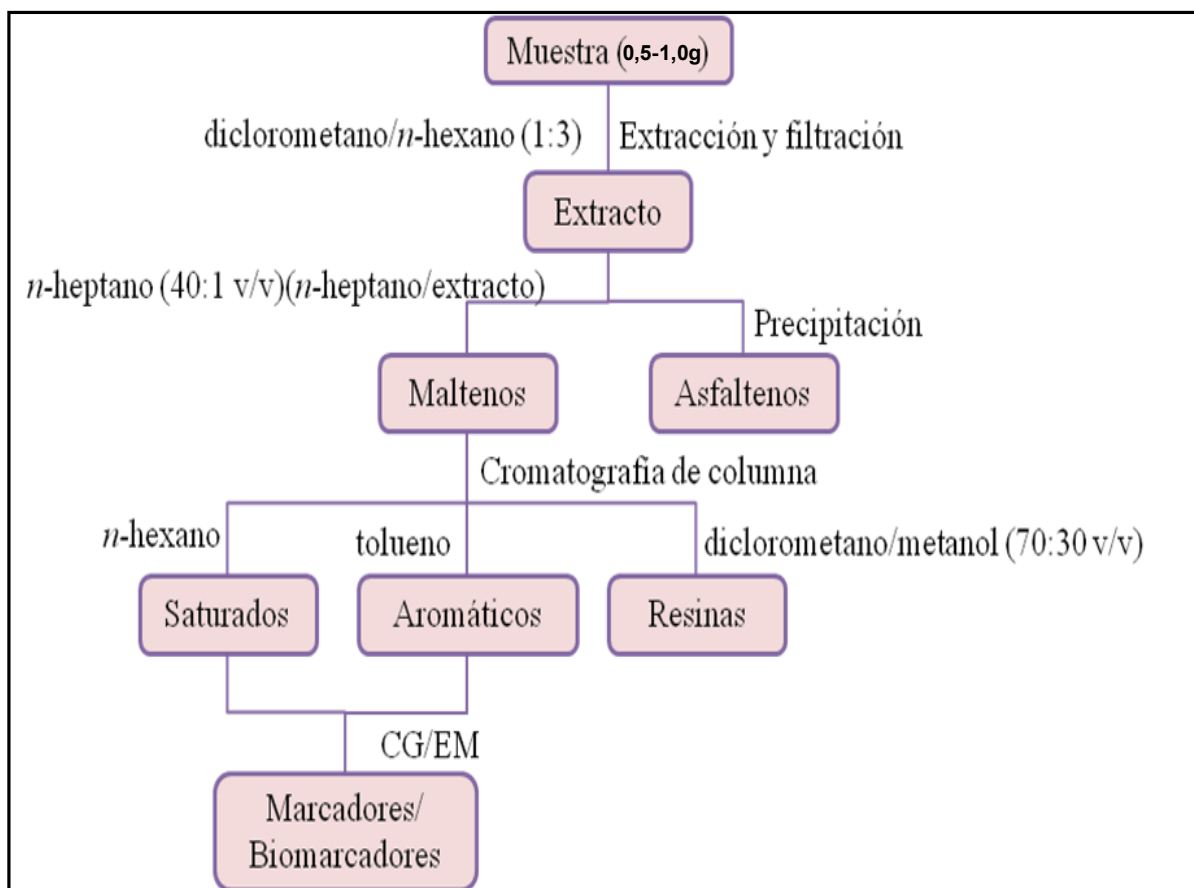
Una vez secos los maltenos se disolvieron en 2mL de *n*-Hexano, y se transfirieron a una columna cromatografica de (1cm, i.d X 10cm), la columna fue empacada con sílica gel (100-200 malla de Davison Chemical Corp previamente activada a 400°C por 4horas)

se preparó una mezcla suspendida de sílica gel utilizando 50g de sílica gel en 200mL de *n*-hexano. Para eluir la primera fracción, se utilizaron 30mL de *n*-Hexano; esta fracción corresponde a los *n*-alcanos. Para eluir la segunda fracción correspondiente a hidrocarburos aromáticos, se agregaron 60ml de tolueno; y para eluir la fracción de las resinas se utilizaron 20mL de diclorometano/metanol (70:30 v/v). La fracción de hidrocarburos aromáticos fue rotoevaporada a sequedad debido al alto punto de ebullición del tolueno y su presión de vapor (modificado de Zakaria *et al.*, 2000).

En viales previamente pesados, utilizando 1mL de diclorometano, fueron trasvasadas las fracciones obtenidas de saturados, aromáticos y resinas, el solvente se evaporó a sequedad y cada una de las fracciones fueron pesadas.

La separación física y química se realizó en 2 muestras por triplicado para evaluar la repetibilidad del método.

En la figura 18 se resume de manera esquemática la metodología experimental a utilizar para la separación y análisis químicos.



**Figura 18.** Esquema de la metodología experimental utilizada. (modificado de Zakaria et al.,2000)

**3) Determinación de biomarcadores y HAP's, mediante Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Masa (CG/EM):** el análisis mediante la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG/EM), se realizó utilizando un cromatógrafo de gases marca Agilent Technologies, acoplado a un espectrómetro de masas MS Agilent 5973 Network Mass Selective Detector. Primero se inyectaron las fracciones de hidrocarburos saturados, disueltos en 0,5mL de diclorometano, la cantidad de muestras inyectada en el cromatógrafo fue de 1µL, y se analizaron realizando un FULL SCAN (barrido completo) y SIM (selección de iones múltiples), obteniendo los fragmentogramas correspondientes a la fracción saturada presente en la muestra, obtenidos los cromatogramas de la fracción saturada.

Para el análisis de los compuestos aromáticos, las condiciones cromatográficas fueron modificadas de acuerdo a los valores reportados en la figura 19, inyectando 1  $\mu\text{L}$ , disuelto en diclorometano, obteniendo la fracción aromática presente en las mismas.

Utilizando el método SIM, se analizaron los fragmentogramas correspondientes a los iones  $m/z$  113,  $m/z$  412,  $m/z$  191,  $m/z$  217,  $m/z$  218 (para la fracción de hidrocarburos saturados) y  $m/z$  192,  $m/z$  178,  $m/z$  202,  $m/z$  253,  $m/z$  231 (para la fracción de hidrocarburos aromáticos y poliaromáticos). Una vez realizados los análisis, se procedió a realizar la integración de las áreas de cada uno de los picos identificados, para realizar relaciones como la relación pristano/fitano, el índice homohopano, el índice de esteranos, la relación de TA/MA entre otras, para evaluar madurez, biodegradación, tipo de materia orgánica, condiciones redox de las muestras.

A continuación se presentan las condiciones cromatográficas utilizadas para realizar el análisis de biomarcadores.

| CG/EM Agilent Technologies 6890N Network DCSytem/MS Agilent 5973 Network Mass Selective Detector |   |  |
|--|---|--|
| Inyector Modo: splitless   |   |  |
| Gas de arrastre: Helio   |   |  |
| Horno  | HC Saturados  | HC Aromaticos  |
|  | $T_0$ : 80°C por 4min.<br>Rampa de °T: 4°C/min hasta $T_{f1}$<br>$T_{f1}$ : 280°C<br>Rampa de °T: 1°C/min hasta $T_{f2}$<br>$T_{f2}$ : 310°C por 2min | $T_0$ : 50°C por 1min.<br>Rampa de °T: 3°C/min hasta $T_f$<br>$T_f$ : 310°C por 5min |
| Columna  | Longitud: 60m   | Longitud: 30m  |
| Diámetro interno: 0,25 $\mu\text{m}$   | Fase estacionaria: equivalente a 100% metilpolisiloxano   | Fase estacionaria: equivalente a 5%-fenil-metilpolisiloxano                          |
| Espesor: 0,25 $\mu$  |   |  |

**Figura 19.** Condiciones cromatográficas utilizadas para llevar a cabo el análisis de biomarcadores

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

A continuación serán presentados los resultados obtenidos en el presente estudio, junto a su discusión. Este apartado se estructura de la siguiente manera: separación del extracto orgánico (empleando diclorometano); proporción de maltenos y asfaltenos; porcentaje de las fracciones de hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos obtenidos a partir del procesamiento de las breas colectadas, y por último los biomarcadores y marcadores en las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos presentes en las breas.

### **1. Separación de extracto orgánico (con diclorometano)**

Basado en la bibliografía consultada se tomo como referencia la de Zakaria *et al.* (2000) para la optimización de la metodología empleada, los parámetros a considerar fueron la cantidad de solvente (diclorometano), la cantidad de muestra pesada y sus características (Anexo 9), y debido a los procesos de meteorización y degradación a la que han sido expuestos estos residuos de petróleo, que afectan de manera directa cada una de las diferentes fracciones que lo componen; fue necesario optimizar la metodología y establecer la cantidad de muestra a emplear en esta investigación.

En las tablas 1 y 2 se pueden observar los resultados obtenidos del procedimiento y se reportan los datos de desviación estándar y coeficiente de variación respectivamente, los valores obtenidos del coeficiente de variación (menores al 5%), confirma que el método tiene alta repetibilidad, e indica que las breas son homogéneas, por lo que cualquier porción que se tome de ella será representativa de la misma. Zakaria *et al.* (2001) y Chandrú *et al.* (2008), realizaron análisis por triplicado a una sola muestra de breas para verificar la reproducibilidad y la recuperación de todo el procedimiento. Los resultados para la desviación estándar relativa o coeficiente de variación fueron de 11-13% en ambos casos, señalando que los resultados son satisfactorios y reproducibles.



**Tabla 1. Composición de las diferentes fracciones de la muestra de Macuro (MA1)**

| Replica N°  | Muestra (g) | E.O*   | Asfaltenos | Maltenos | H.Saturados | H.Aromáticos | Resinas |
|-------------|-------------|--------|------------|----------|-------------|--------------|---------|
| MA1         | 0,4998      | 0,0734 | 0,0386     | 0,0322   | 0,0112      | 0,0078       | 0,0116  |
| MA2         | 0,4998      | 0,0712 | 0,0374     | 0,0313   | 0,0110      | 0,0077       | 0,0113  |
| MA3         | 0,5000      | 0,0700 | 0,0371     | 0,0307   | 0,0106      | 0,0075       | 0,0111  |
| Promedio MA | 0,4999      | 0,0715 | 0,0377     | 0,0314   | 0,0109      | 0,0077       | 0,0113  |
| Desv S      | 0,0001      | 0,0017 | 0,0008     | 0,0008   | 0,0003      | 0,0002       | 0,0003  |
| CV(%)       | 0,02        | 2,38   | 2,12       | 2,55     | 2,75        | 2,60         | 2,65    |

\*EO=extracto orgánico

**Tabla 2. Composición de las diferentes fracciones de la breca de Amuaicito (AA1)**

| Replica N°   | Muestra (g) | E.O*   | Asfaltenos | Maltenos | H.Saturados | H.Aromáticos | Resinas |
|--------------|-------------|--------|------------|----------|-------------|--------------|---------|
| AA1          | 1,0056      | 0,0475 | 0,0199     | 0,0258   | 0,0052      | 0,0098       | 0,0099  |
| AA2          | 1,0073      | 0,0501 | 0,0209     | 0,0270   | 0,0055      | 0,0102       | 0,0102  |
| AA3          | 1,0082      | 0,0510 | 0,0216     | 0,0273   | 0,0054      | 0,0103       | 0,0104  |
| Promedio *AA | 1,0070      | 0,0495 | 0,0208     | 0,0267   | 0,0054      | 0,0101       | 0,0102  |
| Desv S       | 0,0013      | 0,0018 | 0,0009     | 0,0008   | 0,0002      | 0,0003       | 0,0003  |
| CV(%)        | 0,13        | 3,64   | 4,33       | 3,00     | 3,70        | 2,97         | 2,94    |

A continuación se presenta los porcentajes (%) de extracto orgánico obtenido a partir de la extracción con diclorometano para cada una de las muestras (Tabla 3).

**Tabla 3. Proporción de extracto orgánico de las breas de las 7 playas de estudio**

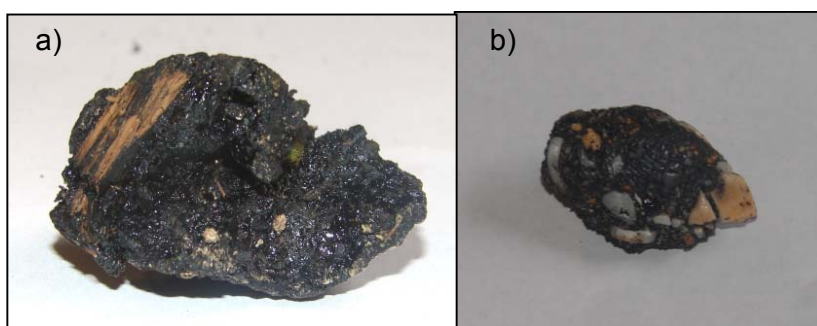
| Nombre playa              | ID   | Muestra (g) | E.O    | %E.O      |
|---------------------------|------|-------------|--------|-----------|
| El Palito muestra 1       | EP1  | 0,9847      | 0,0598 | <b>6</b>  |
| El Palito muestra 2       | EP2  | 2,0814      | 0,3132 | <b>15</b> |
| Playón-Amuay muestra 1    | PA1  | 0,5069      | 0,1477 | <b>29</b> |
| Playón-Amuay muestra 2    | PA2  | 0,5221      | 0,0690 | <b>13</b> |
| Cabo San Román muestra 1  | SR1  | 0,5090      | 0,1104 | <b>22</b> |
| San Román Este muestra 1  | SR`1 | 0,1408      | 0,0565 | <b>40</b> |
| San Román Este muestra 2  | SR`2 | 0,1789      | 0,0526 | <b>29</b> |
| Los Taques muestra 1      | LT1  | 0,4726      | 0,0639 | <b>14</b> |
| Amuaicito-Amuay muestra 1 | *AA1 | 1,0070      | 0,0495 | <b>5</b>  |
| Amuaicito-Amuay muestra 2 | AA2  | 0,5351      | 0,0460 | <b>9</b>  |
| Macuro muestra 1          | *M1  | 0,4999      | 0,0715 | <b>14</b> |

\*muestras realizadas por triplicado

El contenido de extracto orgánico varía entre 5-40% en cada una de las breas dependiendo de las características físicas como textura, color, dureza, y el contenido de gravas, arenas, y conchas. En el anexo 9 se detallan cada una de las características físicas de las breas.

La heterogeneidad entre las breas estudiadas en términos del contenido de gravas, arenas, conchas, influye de manera significativa en la distribución de la materia orgánica. En la figura 20 se observa la imagen de la brea de cabo San Román SR1(a) y el Palito EP1 (b). La muestra SR1 presenta las siguientes características físicas: poco contenido de arenas, conchas y otros residuos, mayor dureza y consistencia menos pegajosa. Por el contrario la muestra EP1 presenta mayor contenido de rocas, arenas y residuos, menor dureza y consistencia muy pegajosa (Anexo 9).

Esto se corrobora experimentalmente debido a que las muestras como AA1 y EP1 presentaron valores de extracto orgánico de 5 y 6% respectivamente y mayor contenido de residuos sólidos, en contraste con muestras como SR1 cuyo valor de extracto orgánico obtenido fue de 40% y la cantidad de residuos sólidos fue menor, por lo que es muy importante tomar en cuenta las características físicas de las breas al realizar el muestreo.



**Figura 20.** Breas a) playa cabo San Román 1 (SR1) b) playa Amaucito-Amuay (AA1)

## 2. Proporción de maltenos y asfaltenos

En la tabla 4 se señalan los porcentajes (%) de maltenos. Estos resultados varían entre 41% y 95%, los valores extremos corresponden a las muestras EP1 y SR'1.

**Tabla 4.** *Proporción de maltenos y asfaltenos*

| ID       | Maltenos | Asfaltenos | % Maltenos | % Asfaltenos |
|----------|----------|------------|------------|--------------|
| EP1      | 0,0567   | 0,0027     | <b>95</b>  | <b>5</b>     |
| EP2      | 0,1776   | 0,1321     | <b>57</b>  | <b>43</b>    |
| PA1      | 0,0692   | 0,0772     | <b>47</b>  | <b>53</b>    |
| PA2      | 0,0357   | 0,0312     | <b>53</b>  | <b>47</b>    |
| SR1      | 0,0580   | 0,0517     | <b>53</b>  | <b>47</b>    |
| SR'1     | 0,0230   | 0,0326     | <b>41</b>  | <b>59</b>    |
| SR'2     | 0,0273   | 0,0251     | <b>52</b>  | <b>48</b>    |
| LT1      | 0,0259   | 0,0364     | <b>42</b>  | <b>58</b>    |
| *AA1     | 0,0208   | 0,0267     | <b>44</b>  | <b>56</b>    |
| AA2      | 0,0302   | 0,0147     | <b>67</b>  | <b>33</b>    |
| *M1      | 0,0377   | 0,0314     | <b>55</b>  | <b>45</b>    |
| Promedio |          |            | 50         | 48           |
| DS       |          |            | 8          | 8            |

\* Promedio y desviación estándar de las muestras sin tomar en cuenta el valor de EP1

En términos generales, los resultados (a excepción de la muestra EP1), presentan un valor promedio entre  $50 \pm 8$  en el porcentaje de maltenos y de  $48 \pm 8$  para asfaltenos. Los elevados valores del % de asfaltenos permiten sugerir de manera preliminar que las breas se encuentran alteradas (meteorización), este punto será discutido a profundidad en la sección posterior.

### 3. Porcentaje de las fracciones de hidrocarburos saturados, aromáticos y resinas+asfaltenos (SARA)

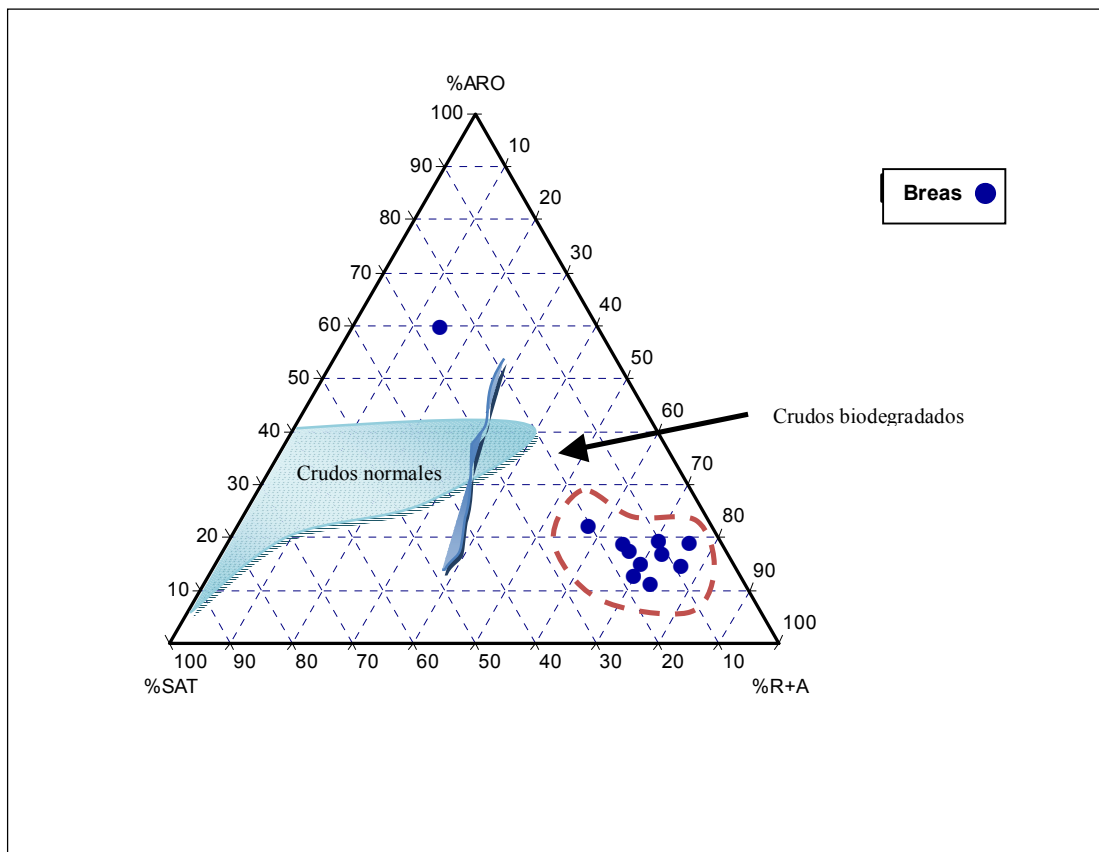
A continuación se presentan los resultados obtenidos a partir de la cromatografía de columna de los maltenos. Estos valores son variables, la proporción de hidrocarburos saturados se encuentra entre 11% y 36%, la correspondiente a la fracción de hidrocarburos aromáticos esta en el orden de 20% y 62%, y las resinas+asfaltenos entre 14% y 77%. (Tabla 5).

**Tabla 5.** Proporción de las fracciones de H.S, H.A y R

| ID   | H. Saturados | H. Aromáticos | Res+asf | %<br>H. Saturados | %<br>H. Aromáticos | %<br>Res+asf |
|------|--------------|---------------|---------|-------------------|--------------------|--------------|
| EP1  | 0,0154       | 0,0354        | 0,0086  | 25,93             | 59,60              | 14,48        |
| EP2  | 0,0483       | 0,0346        | 0,2246  | 15,71             | 11,25              | 73,04        |
| PA1  | 0,0077       | 0,0275        | 0,1103  | 5,29              | 18,90              | 75,81        |
| PA2  | 0,0109       | 0,0122        | 0,0429  | 16,52             | 18,48              | 65,00        |
| SR1  | 0,0097       | 0,0156        | 0,0827  | 8,98              | 14,44              | 76,57        |
| SR'1 | 0,0060       | 0,0091        | 0,0395  | 10,99             | 16,67              | 72,34        |
| SR'2 | 0,0079       | 0,0076        | 0,0358  | 15,40             | 14,81              | 69,79        |
| LT1  | 0,0114       | 0,0122        | 0,0473  | 16,08             | 17,21              | 66,71        |
| *AA1 | 0,0054       | 0,0101        | 0,0255  | 10,31             | 19,27              | 70,42        |
| AA2  | 0,0091       | 0,0098        | 0,0086  | 20,50             | 22,07              | 57,43        |
| *M1  | 0,0109       | 0,0077        | 0,2246  | 17,78             | 12,56              | 69,66        |

En la figura 21 se muestra un diagrama ternario a partir de la composición SARA en cada muestra analizada. Los valores promedios para hidrocarburos saturados oscilan en 15%, de los hidrocarburos aromáticos en 20% y 65% para las resinas +asfaltenos. Los valores promedio para crudos normales no biodegradados reportados por Tissot y Welte (1984) se encuentran entre 60-80% en compuestos saturados, 20-40% en aromáticos y 15-30% de resinas + asfaltenos. Al graficar los valores obtenidos en el presente trabajo se observa que se ubican entre 58-76%, para las fracciones (resinas+asfaltenos), apartándose de la región de crudos normales con lo que sugiere que las muestras se encuentran alteradas. Debido a que los compuestos polares o de mayor resistencia a la degradación se enriquecen relativamente con respecto a aquellos

de menor peso molecular, modificando de esta manera la composición SARA inicial del crudo que originan las breas, permitiendo clasificarlas como muestras degradadas.



**Figura 21.** Diagrama ternario de las fracciones de h. saturados, h. aromáticos y resinas+asfaltenos de las breas analizadas. Modificado de Tissot y Welte (1984).

La variabilidad en la composición SARA se observa de igual manera en el estudio de Barakat *et al.* (1999), en el cual se reportan valores para los hidrocarburos saturados entre 40- 72%, para hidrocarburos aromáticos 11-26% y 9-27% para NSO. Los autores señalan que las cantidades varían entre las muestras, y que estas se encuentran enriquecidas mayormente en compuestos polares, sugiriendo que estas diferencias significativas se deben a que poseen diferentes niveles de alteración. Al ubicar estos valores en el diagrama ternario de Tissot y Welte (1984), se puede observar gran similitud con los resultados obtenidos en el presente estudio, lo que permite sugerir diferentes grados de degradación debido a procesos de meteorización.

## **4. Biomarcadores presentes en la fracción de hidrocarburos saturados y marcadores aromáticos**

### 4.1. Meteorización (biodegradación)

En esta sección se discutirán los resultados obtenidos de las relaciones de biomarcadores, con el fin de establecer el grado de degradación de las breas por procesos de meteorización, en especial biodegradación por ser el proceso de mayor importancia en la alteración de los hidrocarburos saturados.

#### 4.1.1. *n*-alcanos e isoprenoides

Los fragmentogramas del ión 113 corresponden a la distribución de *n*-alcanos en el intervalo C<sub>15</sub>-C<sub>35</sub> (anexos 10-12), en donde puede apreciarse que algunas muestras presentan variaciones en las intensidades de las señales medidas, debido a los efectos de evaporación y biodegradación.

Los resultados obtenidos se discutirán en función del grado de degradación, utilizando diversos parámetros como la alteración de los *n*-alcanos e isoprenoides, la presencia de una mezcla compleja no resuelta (UCM) y variaciones en la relación pristano/*n*C<sub>17</sub> y fitano/*n*C<sub>18</sub>. La tabla 6 resume los valores para cada una de estas relaciones. A partir de estos resultados, las breas fueron clasificadas en 3 grupos: el grupo I correspondiente a las breas AA2, EP1, EP2 y LT1, no alteradas o poco alteradas, el grupo II incluye las breas AA1, MA1, PA2, SR'1 y SR'2, medianamente alteradas y finalmente el grupo III breas PA1, y SR1, con mayor grado de alteración.

**Tabla 6.** *Parámetros geoquímicos y de meteorización basados en la distribución de n-alcanos e isoprenoides, para degradación de las muestras.*

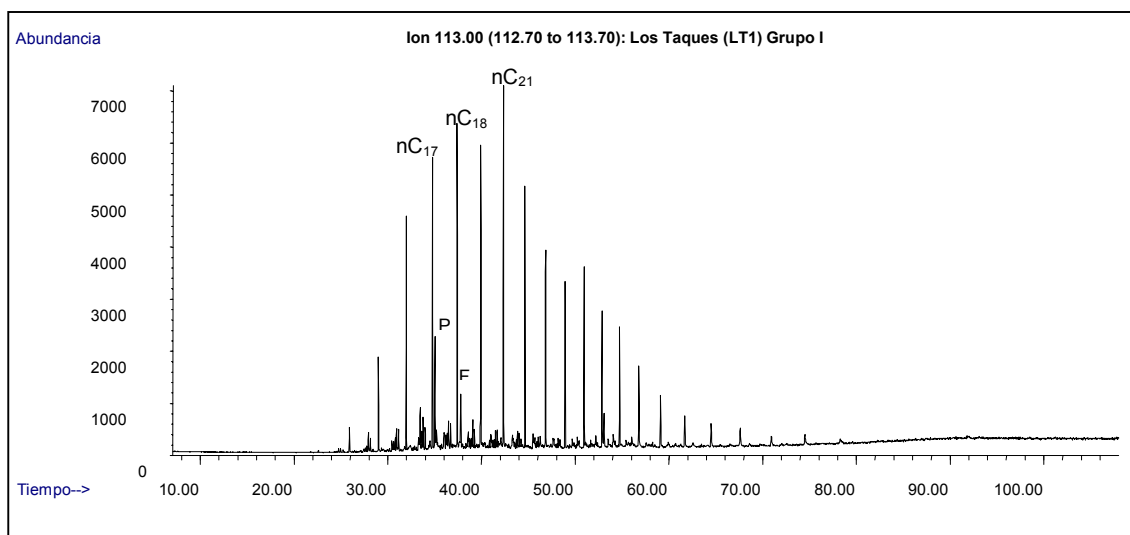
| RELACIONES |      |                    |                    |      |                                  |
|------------|------|--------------------|--------------------|------|----------------------------------|
| Grupo      | ID   | P/nC <sub>17</sub> | F/nC <sub>18</sub> | UCM  | C <sub>15</sub> -C <sub>17</sub> |
| I          | AA2  | 0,67               | 0,29               | Aus  | ++++                             |
|            | EP1  | 2,92               | 1,86               | Aus  | ++++                             |
|            | EP2  | 2,39               | 2,06               | Aus  | ++++                             |
|            | LT1  | 0,42               | 0,16               | Aus  | ++++                             |
| II         | AA1  | 1,54               | 1,17               | ++++ | Aus                              |
|            | MA1  | 1,10               | 1,54               | ++++ | ++++                             |
|            | PA2  | n.d                | n.d                | ++++ | Aus                              |
|            | SR'1 | 3,27               | 1,98               | ++++ | Aus                              |
|            | SR'2 | 1,33               | 0,81               | ++++ | ++++                             |
| III        | PA1  | 1,93               | 5,47               | ++++ | Aus                              |
|            | SR1  | 1,25               | 1,06               | ++++ | ++++                             |

**Aus: Ausencia**  
**++++: Presencia**  
**n.d. No Detectado**

Grupo I (AA2, EP1, EP2, LT1)

En la figura 22 y el anexo 10, se observan los fragmentogramas de este grupo de breas, cuyas señales intensas y claras de *n*-alcanos entre C<sub>15</sub>-C<sub>35</sub> así como de los isoprenoides (pristano y fitano), y la ausencia de UCM, permite indicar que las muestras no están degradadas o su grado de alteración es leve entre 1 y 2 de acuerdo a la escala de Peters *et al.* (2005)

Los resultados obtenidos en la investigación de Hegazi *et al.* (2004) muestran una variabilidad en las series homólogas de *n*-alcanos en el rango de *n*-C<sub>14</sub> y *n*-C<sub>35</sub> con máximos alrededor de *n*-C<sub>16</sub> y *n*-C<sub>20</sub>; los isoprenoides más abundantes presentes son pristano y fitano esto sugiere que las breas presentan bajo grado de alteración. Las breas del grupo I muestran resultados similares a los obtenidos por Wang *et al.* (1995) lo que confirma la poca alteración de las breas estudiadas.



**Figura 22.** Fragmentograma ion 113 característico de la muestra del grupo I de la playa Los Taques (LT1)

Las relaciones pristano/ $nC_{17}$  ( $P/nC_{17}$ ) y fitano/ $nC_{18}$  ( $F/nC_{18}$ ) fueron empleadas para evaluar el efecto de la biodegradación sobre las moléculas tipo  $n$ -alcanos e isoprenoides.

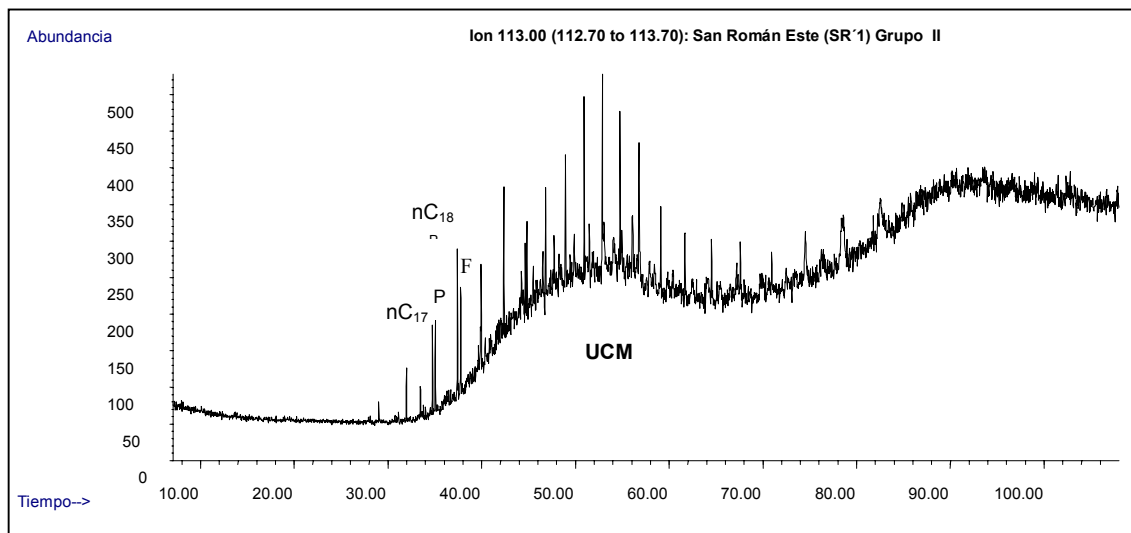
En la tabla 6 se aprecia que las muestras del grupo I (EP1 y EP2) tienen valores mayores a 1 de las relaciones  $P/nC_{17}$  y  $F/nC_{18}$ , mientras que las muestras AA2 y LT1, presentan las mismas relaciones menores a 1. Este hecho refleja que las breas se encuentran alteradas de manera diferencial posiblemente asociadas por procesos de volatilización de los  $n$ -alcanos de menor peso molecular.

#### Grupo II (AA1, MA1, PA2, SR'1, SR'2)

En la figura 23 y anexo 11 se muestran los fragmentogramas correspondientes a este grupo de breas, donde se observa disminución de las señales de  $n$ -alcanos  $<nC_{17}$  e isoprenoides (pristano y fitano), al igual que un aumento significativo de la UCM. La identificación  $n$ -alcanos entre  $C_{17}$ - $C_{35}$  e isoprenoides como pristano y fitano permite clasificar este grupo de breas como ligeramente biodegradadas, entre los niveles 2-3 de la escala propuesta por Peters *et al.* (2005).

En general los valores de las relaciones  $P/nC_{17}$  y  $F/nC_{18}$  (Tabla 6) son mayores a 1, lo que indica que los  $n$ -alcanos han sido preferencialmente removidos en relación a los isoprenoides, este hecho sugiere que las muestras están siendo afectadas por biodegradación bacteriana (Hegazi *et al.*, 2004)



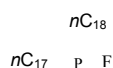


**Figura 23.** Fragmentograma ion 113 característico de las muestras del grupo II de la playa de San Román Este (SR1)

### Grupo III (PA1, SR1)

En este grupo de breas las señales de *n*-alcanos entre (C<sub>15</sub>-C<sub>35</sub>) y los hidrocarburos pristano y fitano presentes en los fragmentogramas son poco abundantes, clasificándolas como el grupo con mayor grado de alteración (Anexo 12).

En la figura 24 de la muestra SR1 se puede apreciar baja intensidad de las señales pristano y fitano así como de los hidrocarburos *n*-alcanos. Estos resultados establecen que las breas sean clasificadas según la escala de degradación de Peters *et al.* (2005) en un rango de 3-4, correspondiente a una biodegradación mayor.



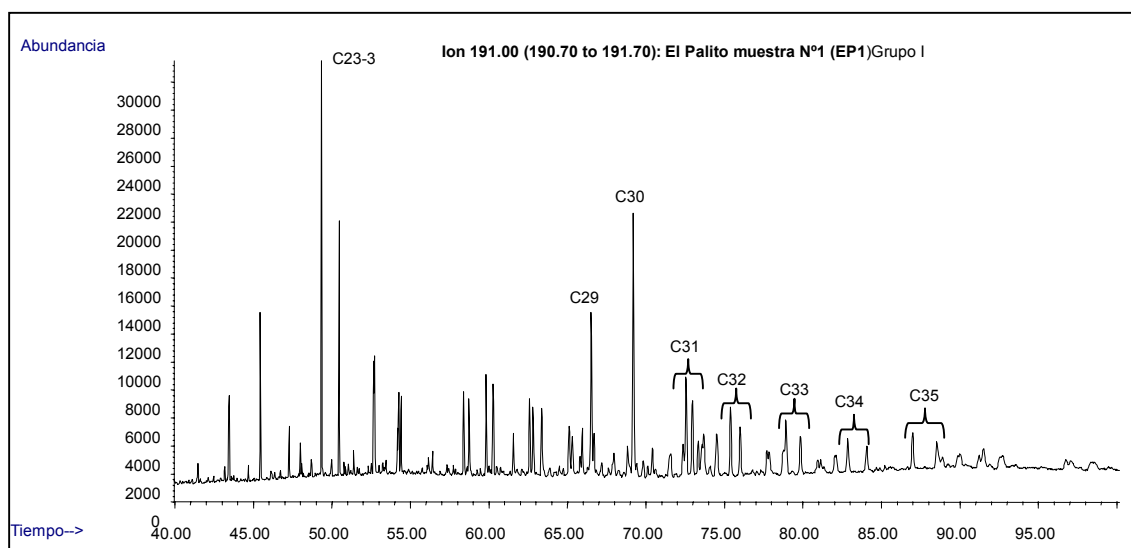
**Figura 24.** Fragmentograma ion 113 característico de las muestras del grupo III de la playa de San Román (SR1)

#### 4.1.2. Terpanos tricíclicos y hopanos (meteorización-biodegradación)

Marcadores biológicos tipo terpanos y esteranos han sido utilizados por ser útiles en estudios de contaminación en ambientes marinos por derivados de petróleo debido a su gran estabilidad hacia la degradación térmica y microbial. Por tal motivo en el presente trabajo se realiza un estudio detallado sobre la composición de estos en las breas de estudio.

Grupo I (AA2, EP1, EP2, LT1)

En el fragmentograma m/z 191 se indican las señales correspondientes para los compuestos terpanos tricíclicos y pentacíclicos debidamente identificadas (Figura 25) (Anexo 13).



**Figura 25.** Fragmentograma ion 191 característico de las muestras del grupo I de la playa de El Palito (EP1)

Las señales de los compuestos tricíclicos entre C<sub>19</sub>-C<sub>26</sub> son claras e intensas, con máximo en C<sub>23-3</sub>, este patrón es similar para cada una de las muestras, esto sugiere que estos compuestos no están alterados por meteorización.

La relación de dos terpanos (C<sub>26-3</sub>/C<sub>24-4</sub>), constituye una herramienta adicional que corrobora el grado de alteración en términos de biodegradación. Los valores obtenidos son reportados en la tabla 7, estos se encuentran entre 0,10-0,71. En contraste con los resultados reportados por Barakat *et al.* (1999) (entre 2,0-2,2), quienes concluyen que

valores de esta magnitud son indicativos de alta biodegradación, esto permite indicar que las breas analizadas están poco alteradas.

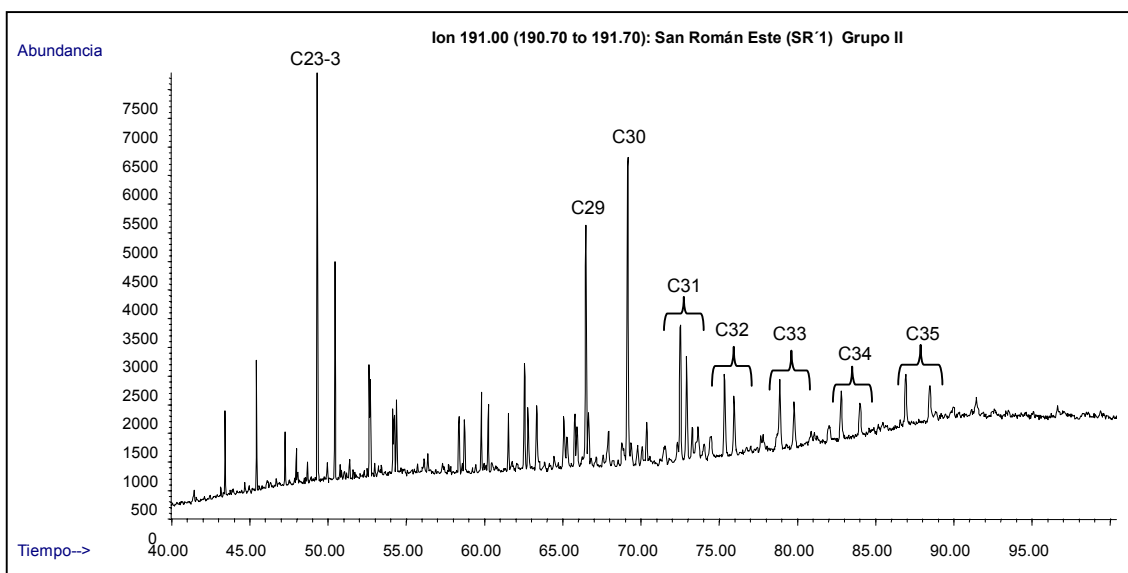
**Tabla 7.** *Parámetros calculados para la degradación de hopanos presentes en el ion 191, para las breas.*

|       |         | RELACIONES          |
|-------|---------|---------------------|
| Grupo | Muestra | $C_{26-3}/C_{24-4}$ |
| I     | AA2     | 0,40                |
|       | EP1     | 0,10                |
|       | EP2     | 0,30                |
|       | LT1     | 0,40                |
| II    | AA1     | 0,10                |
|       | MA1     | 0,40                |
|       | PA2     | 0,20                |
|       | SR´1    | 0,30                |
|       | SR´2    | 0,30                |
| III   | PA1     | 0,50                |
|       | SR1     | 0,71                |

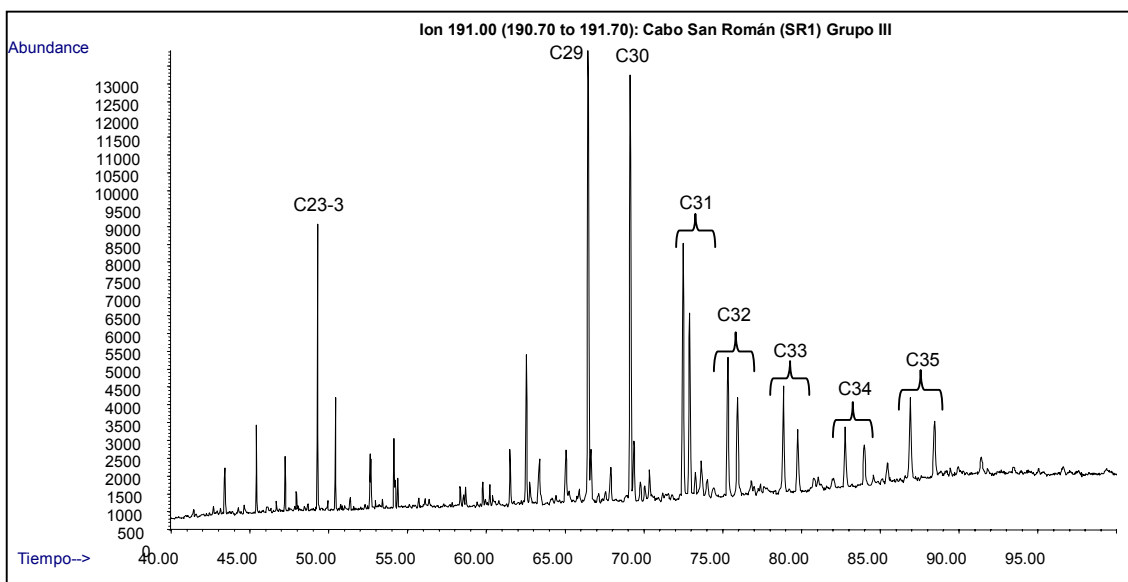
En relación a la distribución de los compuestos terpanos pentacíclicos (Anexo 13), se observa que es similar para cada una de las muestras, con predominancia de las señales asociadas a  $C_{29}$  norhopano y  $C_{30}$  hopano, al igual que de los dobletes correspondientes a la serie de los hopanos homólogos (homopanos)  $C_{31}-C_{35}$ , estos resultados confirman poco efecto de la biodegradación en este tipo de moléculas.

Grupo II (AA1, MA1, PA2, SR´1, SR´2) y Grupo III (PA1, SR1)

Los fragmentogramas de  $m/z$  191 son mostrados en las figuras 26 y 27 (Anexos 14-15) que corresponden al grupo II y III respectivamente, en ellos se identifican señales claras e intensas de compuestos tricíclicos ( $C_{19}-C_{26}$ ) similares para cada una de las muestras, mostrando máximos en  $C_{23-3}$ , al igual que las perteneciente al grupo I. Por lo que se considera que en el presente estudio los terpanos tricíclicos y pentacíclicos no están alterados de manera significativa por biodegradación.



**Figura 26.** Fragmentograma ion 191 característico de las muestras del grupo II de la playa Este Cabo San Román Este (SR1)



**Figura 27.** Fragmentograma ion 191 característico de las muestras del grupo III playa Cabo San Román (SR1)

El patrón de señales de los terpanos pentacíclicos es similar entre las muestras, con predominancia de las señales asociadas a C<sub>29</sub> norhopano y C<sub>30</sub> hopano, de igual manera el patrón de los dobletes correspondientes a la serie de los hopanos homólogos (homopanos) C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub>, fortalece la interpretación para este grupo de breas al sugerir que se encuentran moderadamente biodegradadas.

#### 4.1.3. Esteranos ( $C_{27}$ - $C_{29}$ ) (Meteorización- biodegradación)

Ha sido reportado por Peters *et al.* (2005) que la alteración microbial promueve la degradación de los esteranos regulares y  $4\alpha$ -metilesteranos ocurre una vez removidos por completo los *n*-alcanos  $C_{15}$ - $C_{20}$  e isoprenoides (pristano y fitano) y hopanos (dependiendo del ambiente), de manera similar tanto para el petróleo como para las breas.

A continuación se discutirán los resultados obtenidos para cada grupo de muestras.

##### Grupo I (AA2, EP1, EP2, LT1)

En el fragmentograma 217 se observó que el patrón de señales para los esteranos es similar en todas las breas, con señales intensas para los compuestos  $\alpha C_{27}$ ,  $\alpha C_{28}$ , y  $\alpha C_{29}$ , donde la tendencia es que las señales es que  $C_{27}$  es aproximadamente igual a  $C_{29}$ . La muestra LT1 (Figura 28) es la única que presenta una distribución diferente, con señales disminuidas de  $\alpha C_{27}$  en relación a  $\alpha C_{29}$ , lo que puede estar asociado a efectos de biodegradación, sin embargo este punto será discutido posteriormente en el apartado de materia orgánica. Conjuntamente se identifican las señales de los  $14\alpha(H),17\alpha(H)$ -colestano ( $C_{27}$ - $C_{29}$ ) (20R) (Ver anexo 16), esto permite sugerir que estos compuestos están poco biodegradados de acuerdo a Barakat *et al.* (2000).

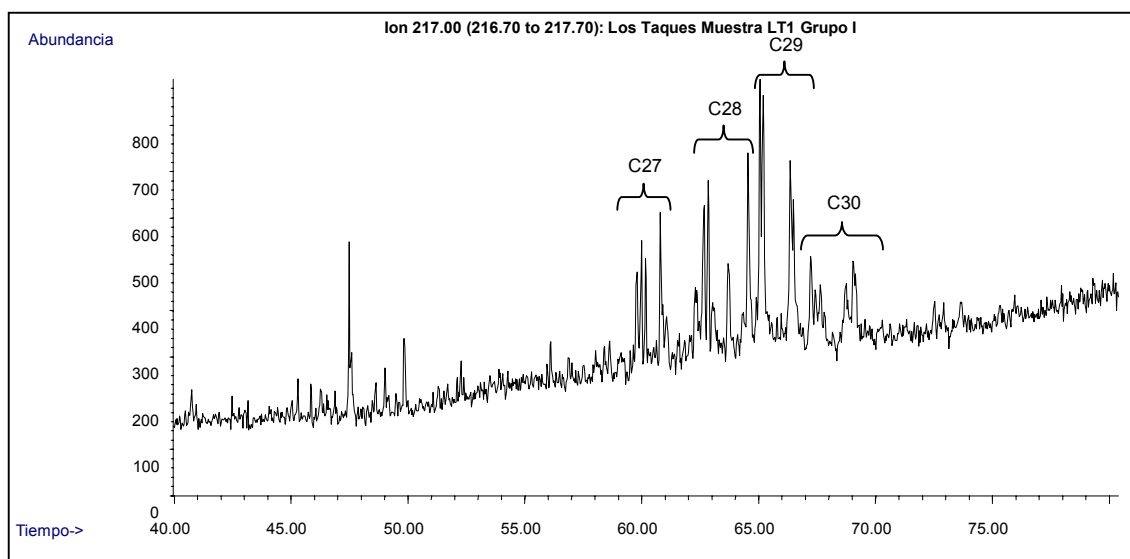
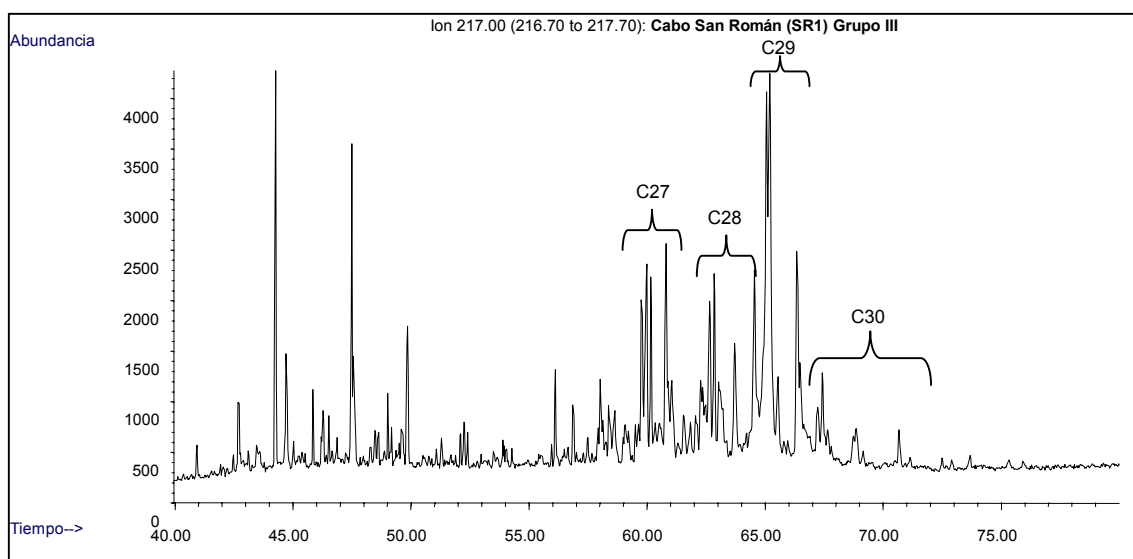


Figura 28. Fragmentograma ion 217 de las muestras del grupo I playa Los Taques (LT1)

Grupo II (AA1, MA1, PA2, SR'1, SR'2) y Grupo III (PA1, SR1)

Se observa una distribución similar de los esteranos ( $C_{27}$ - $C_{29}$ ) para ambos grupos de breas, donde  $C_{27}$  es aproximadamente igual a  $C_{29}$  (Figura 29). En las muestras PA1, PA2, SR1 y SR'2 (Anexos 17-18) se observa una disminución de las señales  $\alpha C_{27}$  en relación a  $\alpha C_{29}$ , que será explicado con más detalle en la sección de materia orgánica. De igual manera la presencia de las señales de los compuestos  $14\alpha(H),17\alpha(H)$ -colestano ( $C_{27}$ - $C_{29}$ ) (20R) (ver anexos 17 y 18), permite sugerir que las muestras están poco biodegradadas, debido a que estos son muy susceptibles a la biodegradación (Barakat *et al.*, 2001).



**Figura 29.** Fragmentograma ion 217 de las breas del grupo III playa Cabo San Román (SR1)

## 4.2. Tipo de materia orgánica

A continuación se discutirán los parámetros geoquímicos utilizados que permiten inferir el tipo de materia orgánica asociada al crudo que dio origen a las breas. Los parámetros a considerar fueron: distribución de *n*-alcanos, la presencia de los terpenoides tricíclicos de la serie de los queilantanos, terpanos tricíclicos C<sub>24-4</sub>, esteranos regulares C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub> y la presencia de oleanano.

### 4.2.1. *n*-alcanos e isoprenoides

Diversos parámetros como: el tipo de distribución (unimodal o bimodal) de *n*-alcanos en el intervalo C<sub>15</sub>-C<sub>35</sub> (Anexos 10-12), relaciones de isoprenoides P/F, obtenidos a partir de los fragmentogramas del ión 113, son utilizados para sugerir el tipo de materia orgánica.

#### Grupo I (AA2, EP1, EP2, LT1)

Los patrones de distribución de los *n*-alcanos junto a la relaciones P/F, dependen de las asociaciones de organismos que pueden caracterizar un tipo ambiente y su composición tiene una distribución única de *n*-alcanos.

En este conjunto de breas no degradadas, se observa una distribución de *n*-alcanos unimodal (Anexo 10), con señales máximas de *n*-alcanos entre C<sub>17</sub> y C<sub>25</sub>, y una disminución progresiva de los *n*-alcanos de mayor peso molecular, lo que permite sugerir el crudo proviene de una roca constituida mayoritariamente por materia orgánica predominantemente marina.

#### Grupo II (AA1, MA1, PA2, SR´1 y SR´2) y grupo III (PA1 y SR1)

Los cromatogramas para este conjunto de muestras presentan una distribución bimodal en contraste con las breas del grupo I. Este patrón está asociado al efecto de la biodegradación, que hace que las bacterias degraden preferencialmente *n*-alcanos de bajo peso molecular generando como consecuencia un patrón bimodal en las muestras más alteradas. Debido a esto no se realizaron discusiones a partir de *n*-alcanos e isoprenoides. Solamente se tomaran en cuenta para efectos de la discusión del tipo de materia orgánica, las relaciones de terpanos y esteranos, ya que estos hidrocarburos no

se encuentran alterados por procesos de biodegradación como se demostró en la sección anterior.

#### 4.2.2. Terpanos tricíclicos y hopanos

Para indicar el tipo de materia orgánica asociada a las breas, a partir de los compuestos conocidos como terpanos, fueron utilizados las siguientes relaciones:  $C_{24-4}/C_{23-3}$ ,  $\sum C_{31-35}/C_{30}$ ,  $C_{29}/C_{30}$  y oleanano/ $C_{30}$  respectivamente.

Grupo I (AA2, EP1, EP2, LT1) II (AA1, MA1, PA2, SR'1, SR'2) y III (PA1, SR1)

En la tabla 8 se resumen los valores de la relación de terpanos tricíclicos y tetracíclicos utilizados para corroborar el aporte de materia orgánica asociado a las breas. Los resultados obtenidos para el grupo I oscilan entre 0,14 y 0,22, esto indica que el tipo de materia orgánica asociado a este grupo de muestra es predominantemente marino, debido a que según la literatura los terpenoides tricíclicos se han encontrado en algas tipos procariotas de origen marino (Peters *et al.*, 2005).

**Tabla 8.** Relaciones de terpanos del ion 191, y oleanano del ion 412 utilizadas para sugerir el tipo de materia orgánica asociada a las breas.

| Grupo | Muestra | RELACIÓN            |                         |                 |                |
|-------|---------|---------------------|-------------------------|-----------------|----------------|
|       |         | $C_{24-4}/C_{23-3}$ | $\sum C_{31-35}/C_{30}$ | $C_{29}/C_{30}$ | OLEA/ $C_{30}$ |
| I     | AA2     | 0,14                | 3,50                    | 0,74            | 0,23           |
|       | EP1     | 0,23                | 2,32                    | 0,56            | 0,13           |
|       | EP2     | 0,22                | 2,80                    | 0,62            | 0,38           |
|       | LT1     | 0,17                | 2,75                    | 0,60            | 0,34           |
| II    | AA1     | 0,12                | 3,57                    | 0,77            | 0,24           |
|       | MA1     | 0,37                | 2,12                    | 0,53            | n.d            |
|       | PA2     | 0,14                | 3,23                    | 0,66            | 0,36           |
|       | SR'1    | 0,17                | 2,62                    | 0,70            | 0,45           |
|       | SR'2    | 0,17                | 2,49                    | 0,71            | 0,53           |
| III   | PA1     | 0,10                | 3,12                    | 0,70            | 0,26           |
|       | SR1     | 0,11                | 2,98                    | 1,00            | n.d            |

n.d. No Detectado



Las abundancia de señales de  $C_{23-3}$  en relación a  $C_{24-4}$  en las breas analizadas por Barakat *et al.* (1999) confirman la presencia de material algal de origen marino. Este hecho permitió a los investigadores asociar las breas a crudos de origen marino.

En relación a los compuestos terpanos pentacíclicos (Anexos 13-15) se observa una distribución similar en cada una de las muestras, donde se ilustra la predominancia de las señales asociadas a los compuestos  $C_{29}$  norhopano y  $C_{30}$  hopano. Las relaciones de  $\sum C_{31-35}/C_{30}$ , correspondiente a la serie homóloga de los hopanos, permiten sugerir un ambiente de sedimentación típico de ambientes marinos. De igual manera en este estudio la relación  $C_{29}/C_{30}$  cuyos valores son mayores a 0,6, permiten sugerir que las breas se encuentran asociadas a ambientes marinos.

Por otra parte la presencia de oleanano (Anexos 19-21) en la mayoría de las muestras y con relación oleanano/ $C_{30}$  entre 0,13-0,38 (Tabla 8) confirman que el tipo de materia orgánico asociado a las breas es mixto, debido a que el oleanano es un constituyente principal de plantas superiores. En MA1 y SR1 no se detectaron señales de oleanano, lo que sugiere que provienen de crudos con predominancia de materia orgánica marina.

Barakat *et al.* (1999); Zakaria *et al.* (2001) y Chandrú *et al.* (2008) utilizan la relación de oleanano/ $C_{30}$  y en todas las breas obtiene valores entre 0,04-0,21, señalando que cantidades variables de esta relación es indicativo de presencia de plantas superiores depositadas en sedimentos de edad terciario-cretácico superior.

En este orden de ideas algunos investigadores han determinado relaciones de terpanos tricíclicos, tetracíclicos y pentacíclicos en crudos y bitumen provenientes de las cuencas occidental, oriental y Barinas-Apure de Venezuela (Cassani *et al.* (1988); Taludkar *et al.* (1987);, Alberdi *et al.* (2001); Tocco *et al.* (1998), Galarraga *et al.* (2008), Lopez *et al.* (1998)) a fin de determinar el origen y tipo de materia orgánica en las diferentes cuencas. En general los resultados obtenidos por estos investigadores son comparables con los de las breas analizadas en el presente estudio. Para cada una de las relaciones empleadas ( $C_{23-3}/C_{24-4}$ ,  $C_{29}/C_{30}$  e IH) se encontraron valores promedios similares a los mostrados en la tabla 8. Sin embargo, en estos trabajos se reportan cantidades variables de oleanano/ $C_{30}$ , tanto en crudos como en bitumen extraído de las rocas

analizadas. En el presente trabajo se determinó que la relación oleanano/C<sub>30</sub>, fue en promedio de 18%, cercano a los valores reportados para crudos de las diferentes cuencas petrolíferas de Venezuela. Este hecho permite sugerir que las breas probablemente provienen de crudos autóctonos asociados a rocas terciarias constituidas por materia orgánica terrestre.

#### 4.2.3. Esteranos (C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub>)

La distribución y abundancia de los esteranos regulares, identificados en el ión m/z 217, permiten obtener información acerca del tipo de materia orgánica asociado a las breas.

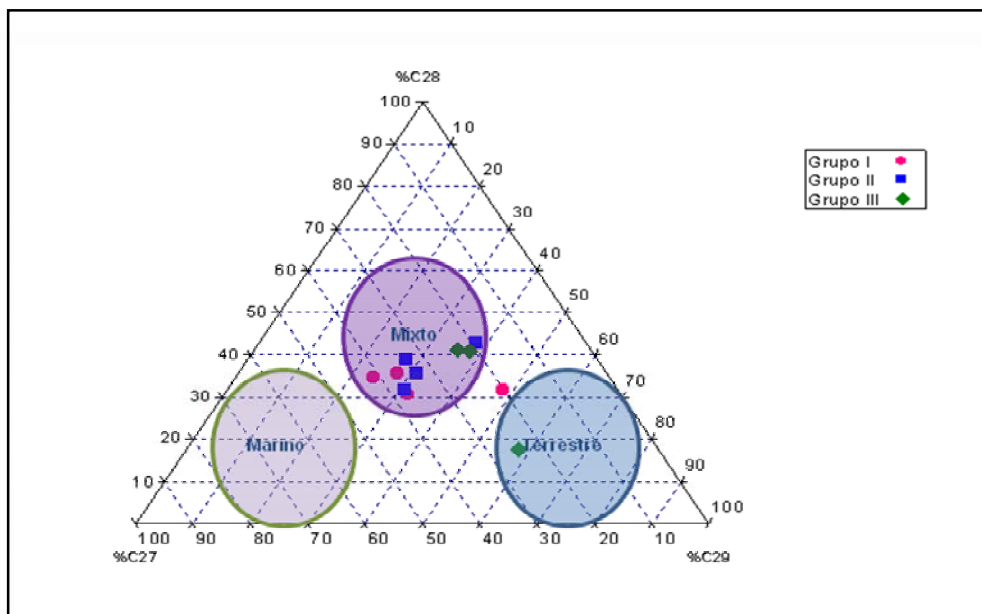
Grupo I (AA2, EP1, EP2, LT1), II (AA1, MA1, PA2, SR'1, SR'2) y III (PA1, SR1)

Los esteranos de 27 y 28 átomos de carbono son encontrados en los sedimentos, que se derivan de organismos acuáticos autóctonos, como el zooplancton y el fitoplancton, mientras que los homólogos de 29 átomos de carbono se encuentran asociados a plantas superiores; sin embargo de acuerdo a Peters et al. (2005) la abundancia de compuestos de 29 átomos de carbono puede estar asociado a algas marrones marinas.

A partir de la distribución de los esteranos regulares ( $\alpha$ C<sub>27</sub> similar a  $\alpha$ C<sub>29</sub>) (Figura 30) se muestra que las breas se encuentran ubicadas en la zona de materia orgánica mixta. Por otro lado los valores mayores a 1 para la relación de  $\sum C_{30}/\alpha C_{29}$  (Tabla 9), corrobora que el tipo de materia orgánica es mixta. A excepción de las breas de los LT1 y SR1 que muestran una abundancia relativa del esterano  $\alpha$ C<sub>29</sub> mayor que el  $\alpha$ C<sub>27</sub>. Esta aparente discrepancia se explica por el hecho de que las algas marrones de origen marino sintetizan preferencialmente esteranos de 29 átomos de carbón (Tissot y Welte, 1984).

**Tabla 9.** Relación de Esteranos, del ion 217, para sugerir el tipo de materia orgánica de las breas.

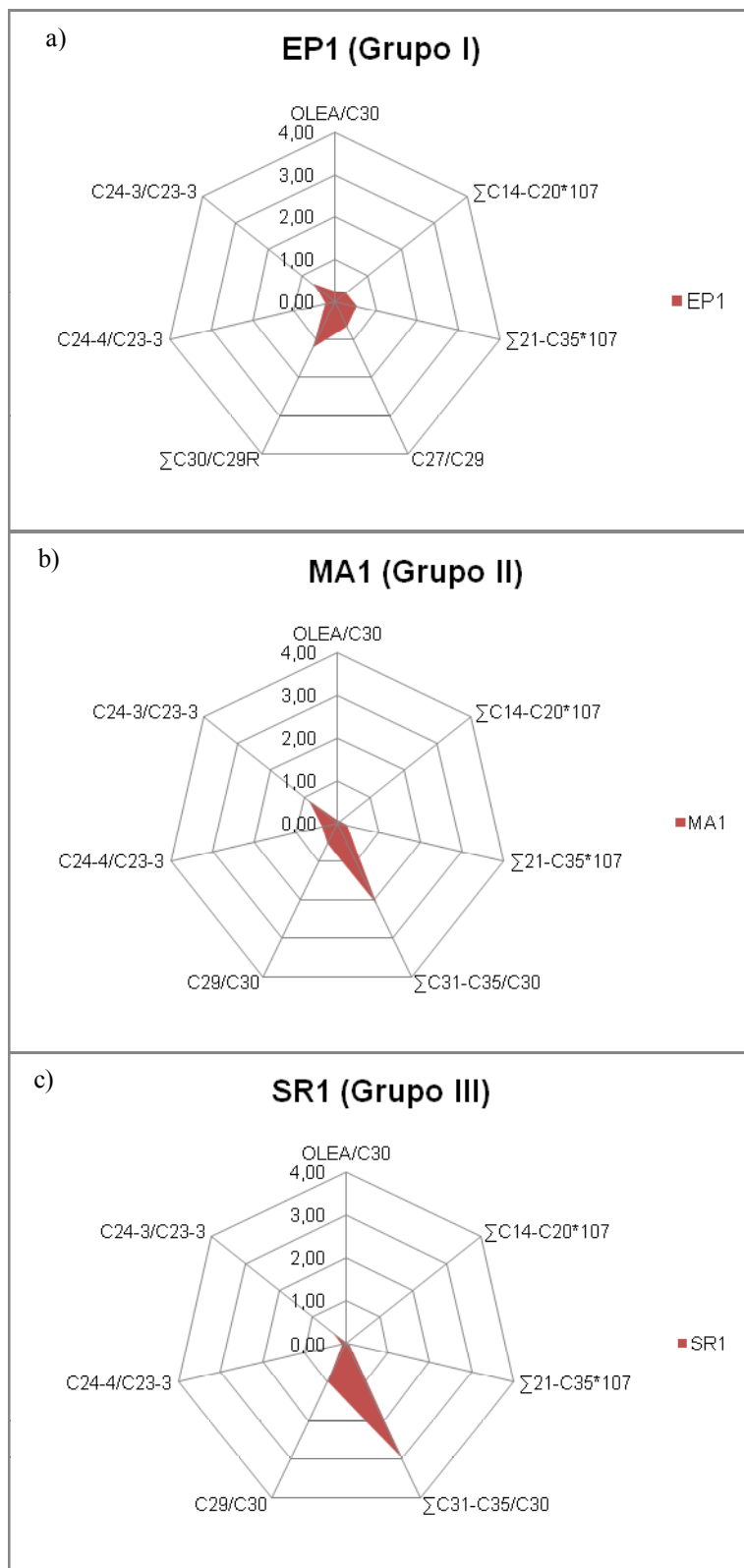
| RELACIÓN |         |                         |
|----------|---------|-------------------------|
| Grupo    | Muestra | $\Sigma C_{30}/C_{29}R$ |
| I        | AA2     | 2,33                    |
|          | EP1     | 2,83                    |
|          | EP2     | 0,92                    |
|          | LT1     | 4,74                    |
| II       | AA1     | 2,42                    |
|          | MA1     | 2,79                    |
|          | PA2     | 2,81                    |
|          | SR'1    | 3,91                    |
|          | SR'2    | 3,70                    |
| III      | PA1     | 4,50                    |
|          | SR1     | 3,48                    |



**Figura 30.** Diagrama de abundancia relativa entre los esteranos homólogos para las breas.

Con la finalidad de visualizar diferencias y semejanzas entre cada grupo de breas se realizaron diagramas estrellas (Anexos 22, 25 y 28), donde los vértices representan las relaciones específicas que determinan el tipo de materia orgánica. La figura 31a muestra la silueta generada, para el grupo I de breas las cuales presentan un patrón similar entre ellas, lo que sugiere un origen o fuente en común.

En la figura 31 b y c se observa que las breas de los grupos II y III, presentan siluetas similares entre sí respectivamente. Al comparar las siluetas generadas entre los diferentes grupos de breas podemos notar pequeñas diferencias asociadas a los procesos de biodegradación, tal como la relación  $\sum C_{14}-C_{20} \cdot 10^7$  la cual decrece para las muestras de acuerdo al orden de degradación.



**Figura 31.** Diagramas de estrella de parámetros utilizados para indicar tipo de materia orgánica a) Grupo I b) Grupo II y c) Grupo III.

### 4.3. Madurez térmica

En esta sección se discutirán las relaciones utilizadas que permiten evaluar el grado de madurez térmica en los crudos que dieron origen a estas breas.

La discusión se realizara englobando todas las muestras debido a que en las secciones previas los marcadores biológicos como esteranos y hopanos no están alterados por biodegradación.

#### 4.3.1. *n*-alcanos e isoprenoides

Para evidenciar la madurez térmica en cada una de las muestras, fueron calculados diferentes parámetros (ver tabla 10) como: el CPI (definido como la relación de número de carbono impares/numero de carbonos pares), utilizando las ecuaciones (1) de acuerdo Brey y Evans y (2) de acuerdo a Phillippi.

**Tabla 10.** *Parámetros geoquímicos basados en la distribución de n-alcanos e isoprenoides para indicar madurez térmica.*

| Grupo | ID   | RELACIONES |      |      |      |
|-------|------|------------|------|------|------|
|       |      | CPI        | CPI2 | OEP  | OEP2 |
| I     | AA2  | 1,06       | 0,93 | 1,07 | 1,03 |
|       | EP1  | 1,05       | 1,07 | 1,09 | 0,96 |
|       | EP2  | 1,00       | 1,15 | 0,95 | 1,04 |
|       | LT1  | 0,89       | 0,96 | 0,93 | 0,94 |
| II    | AA1  | 1,91       | 1,31 | 1,22 | 1,44 |
|       | MA1  | 1,01       | 1,01 | 0,99 | 1,06 |
|       | PA2  | 1,01       | 0,97 | 0,97 | 1,01 |
|       | SR'1 | 0,92       | 0,74 | 1,47 | 0,74 |
|       | SR'2 | 1,16       | 1,44 | 1,09 | 1,09 |
| III   | PA1  | 1,37       | 0,00 | 1,12 | 0,00 |
|       | SR1  | 0,21       | 0,84 | 0,96 | 0,10 |

En la tabla 10 se muestran los valores de los índices de CPI y OEP calculados, y en ella se aprecia que las relaciones están cercanas a la unidad, indicando que estas muestras provienen de crudos que han alcanzado suficiente madurez termal, a excepción de las muestras del grupo III, quienes presentaron variabilidad en el grado de biodegradación por lo que el valor pudiera estar afectado significativamente.

Al comparar los resultados de este trabajo, con Hegazi *et al.* (2004) quienes reportan valores similares a las breas analizadas en este estudio (relaciones cercanas a la unidad), indican que las breas provienen de crudos térmicamente maduros.

En estudios regionales realizados por Cassani *et al.* (1988); Taludkar *et al.* (1987); Alberdi *et al.* (2001); Tocco *et al.* (1998); Galarraga *et al.*, 2008); Lopez *et al.* (1998) en las Cuencas Occidental, Oriental y Barinas-Apure se reportan valores de CPI y OEP entre 0,97- 1,06, valores muy similares a los obtenidos en las breas analizadas en este estudio. Estas relaciones permiten suponer que las breas bajo estudio provengan de crudos pertenecientes a algunas de estas cuencas petrolíferas.

#### 4.3.2. Terpanos pentacíclicos

Para confirmar la madurez térmica en las breas bajo estudio se utilizaron biomarcadores que en previas secciones se demostró que están poco afectados por los procesos de biodegradación. Las relaciones de isomerización de los hopanos (22S/22S+22R), y la relación de C<sub>27</sub>17 $\alpha$ -22,29,30-trisnorhopano (Tm) y el C<sub>27</sub>18 $\alpha$ -22,29,30-trisnorhopano (Ts) se ilustran en la tabla 11.

**Tabla 11.** *Parámetros utilizados para inferir la madurez térmica de las breas, calculada a partir de los terpanos presentes en los iones 191.*

| Grupo | Muestra | Relaciones |   |
|-------|---------|------------|---|
|       |         | TS/(TS+TM) | C <sub>32</sub> S/C <sub>32</sub> (22S+22R) |
| I     | AA2     | 0,23       | 0,58  |
|       | EP1     | 0,37       | 0,58  |
|       | EP2     | 0,35       | 0,58  |
|       | LT1     | 0,32       | 0,55  |
| II    | AA1     | 0,16       | 0,58  |
|       | MA1     | 0,30       | 0,58  |
|       | PA2     | 0,31       | 0,58  |
|       | SR'1    | 0,35       | 0,58  |
|       | SR'2    | 0,37       | 0,57  |
| III   | PA1     | 0,19       | 0,60  |
|       | SR1     | 0,29       | 0,60  |

A partir de los resultados obtenidos de TS/(TS+TM) (0,16-0,37) se puede sugerir que las muestras se encuentran en una temprana etapa de madurez, o en inicio de ventana de petróleo.

Tocco *et al.* (1999) reportan valores de la relación TS/(TS+TM) entre 0,25-0,64, lo que sugiere que la madurez en la cuenca occidental está asociada con rocas fuentes en fase temprana de generación y expulsión de hidrocarburos. Sin embargo los autores explican que esta relación puede estar afectada por las características litológicas de la roca fuente. En dicho estudio se señalan que las rocas fuentes presentaron ser mayoritariamente de tipo carbonático.

Con respecto a la relación de  $C_{32}S/C_{32}$  (22S+22R), los resultados se encuentran entre (0,55-0,60). Estos valores muestran que los epímeros se encuentran fuera del equilibrio isomérico. Peters *et al.*, 2005 proponen que valores entre **0,57-0,62**, han alcanzado o superado la etapa de principal generación de crudo, por lo que se infiere que el crudo que da origen a las breas ha alcanzado suficiente madurez térmica.

Los valores para la relación  $C_{32}S/C_{32}$  (22S+22R) reportados por Cassani *et al.* (1988); Taludkar *et al.* (1987); Alberdi *et al.* (2001); Tocco *et al.* (1998); Galarraga *et al.* (2008); Lopez *et al.* (1998) en los estudios de las Cuencas Occidental, Oriental y Barinas-Apure de Venezuela encuentran valores entre (0,40-0,60), son comparables con los obtenidos en el presente estudio, esto de nuevo corrobora que las breas son originadas de crudos térmicamente maduros.



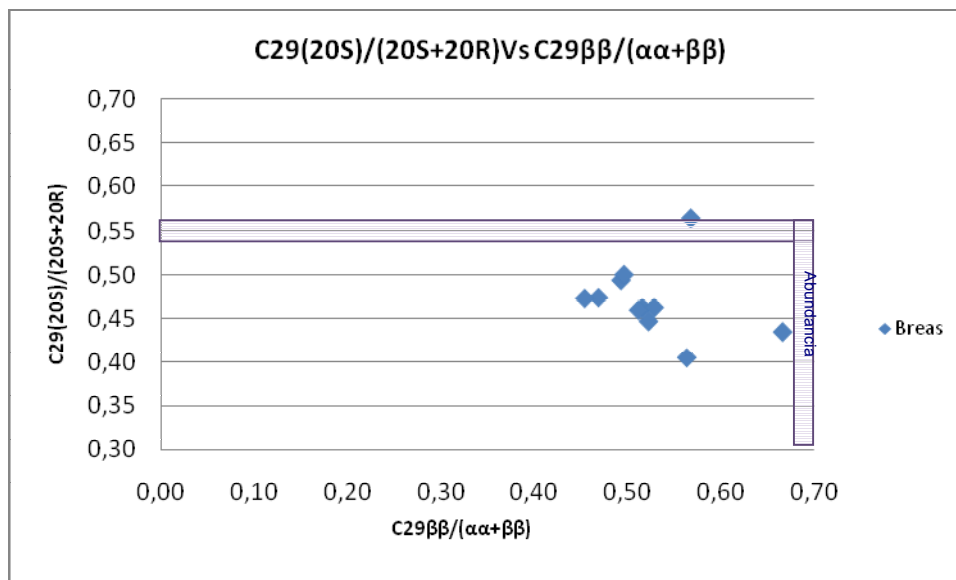
### 4.3.3. Esteranos (C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub>)

De manera análoga se utilizaron las relaciones  $C_{29}((20S)/(20S+20R))$  y  $C_{29}((\beta\beta)/(\alpha\alpha+\beta\beta))$  para estimar el grado de madurez de las muestras. En la tabla 12 se resumen los resultados obtenidos para estas relaciones.

**Tabla 12.** *Parámetros utilizados para inferir la madurez térmica calculada a partir de los esteranos presentes en los iones 217.*

| Grupo | Muestra | $C_{29}(20S)/(20S+20R)$ | $C_{29}(\beta\beta)/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ |
|-------|---------|-------------------------|--|
| I     | AA2     | 0,41                    | 0,51   |
|       | EP1     | 0,47                    | 0,57   |
|       | EP2     | 0,56                    | 0,55   |
|       | LT1     | 0,45                    | 0,52   |
| II    | AA1     | 0,46                    | 0,57   |
|       | MA1     | 0,47                    | 0,45   |
|       | PA2     | 0,46                    | 0,51   |
|       | SR´1    | 0,46                    | 0,56   |
|       | SR´2    | 0,50                    | 0,56   |
| III   | PA1     | 0,49                    | 0,59   |
|       | SR1     | 0,44                    | 0,52   |

Los resultados muestran que las relaciones de  $C_{29}\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$  y  $C_{29}(20S)/(20S+20R)$  oscilan entre 0,45-0,59 y 0,41-0,56 respectivamente, lo que indica que se encuentran en etapa inicial de generación de petróleo. Para confirmar estos resultados se realizó un grafico (Figura 32) entre ambos parámetros, donde se puede observar que la mayor parte de las muestras caen por debajo del equilibrio para el índice de isomerización óptica y del intervalo de equilibrio de isomerización conformacional, indicando que las muestras están asociadas a crudos de madurez temprana (finales de diagénesis-principios de catagénesis).



**Figura 32.** Grafico de los parámetros de madurez térmica a partir de la correlación de la isomerización de los esteranos.

Al comparar los valores de las relaciones  $C_{29}(\beta\beta)/(\alpha\alpha+\beta\beta)$  y  $C_{29}(20S)/(20S+20R)$  obtenidas con los de crudos analizados en la cuenca Occidental, Oriental y Barinas-Apure por Cassani *et al.* (1988); Taludkar *et al.* (1987); Alberdi *et al.* (2001); Tocco *et al.* (1998); Galarraga *et al.* (2008); Lopez *et al.* (1998) se nota que tanto las breas como los crudos se agrupan por debajo de los límites de epimerización de los esteranos analizados.

#### 4.3.4. Compuestos triaromáticos

La ventaja en la aplicación de esteroides triaromáticos, para evaluar madurez térmica se debe a que estas moléculas son más resistentes a los procesos de degradación y a la conversión de los homólogos de cadena larga a esteroides triaromáticos de cadena corta durante el incremento de la madurez térmica.

La tabla 13, resume los valores de la relación TA(1) y TA(2), en ella se asientan que los valores obtenidos no superan el 44%, lo que indica que las muestras son térmicamente poco maduras. Este hecho coincide con los parámetros utilizados tales como la relación C-22(S+R) hopano, y C-20(S+R) esteranos que muestran que las breas han alcanzado inicio de ventana de petróleo.

**Tabla 13.** Relaciones de esteroides triaromáticos presentes en las breas.

| Grupo | ID   | TA(I)/TA(I)+TA(II)(1) | TA(I)/TA(I)+TA(II)(2) |
|-------|------|-----------------------|-----------------------|
| I     | AA2  | 28                    | 15                    |
|       | EP1  | 37                    | 37                    |
|       | EP2  | 39                    | 31                    |
|       | LT1  | 12                    | 9                     |
| II    | AA1  | 22                    | 12                    |
|       | MA1  | 18                    | 7                     |
|       | PA2  | 24                    | 10                    |
|       | SR'1 | 31                    | 18                    |
|       | SR'2 | n.d                   | n.d                   |
| III   | PA1  | 22                    | 9                     |
|       | SR1  | 30                    | 13                    |

n.d. no determinado

Algunos investigadores han reportado relaciones de TA(I)/TA(I)+TA(II) en crudo y bitumen pertenecientes a la cuenca de Barinas-Apure y Occidente(1) y (2). Los valores obtenidos por López *et al.* (1998), para muestras provenientes de los campos Caipe, Silvestre, Sinco, Silvan y Palmita señalan un alto grado de madurez térmica. Este hecho nos sugiere que los crudos de estos campos en particular no están asociados con el origen de las breas. Al contrario las relaciones calculadas por Tocco *et al.* (1999) en la Cuenca Occidental, apuntan a que las breas en este estudio estén genéticamente asociadas a crudos provenientes de la cuenca de occidente.

#### 4.3.5. Metilfenantreno y Reflectancia calculada

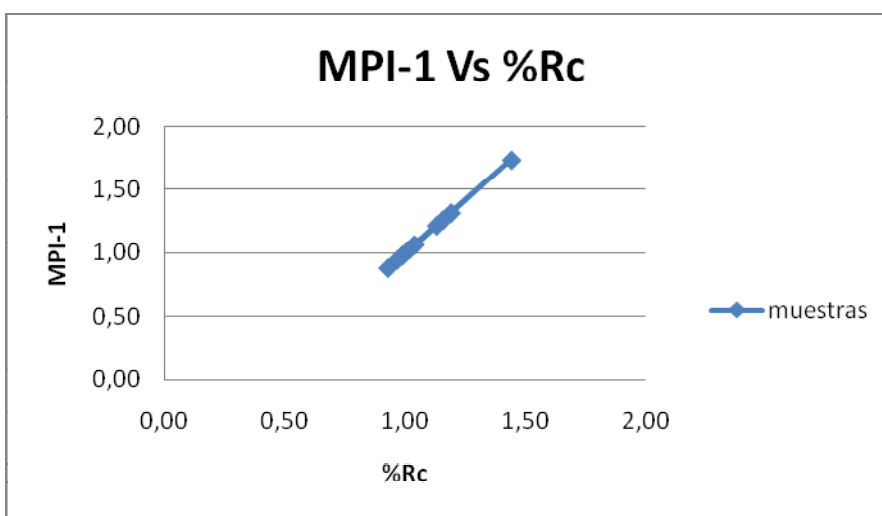
Otro parámetro utilizado para corroborar la madurez térmica de los marcadores es el índice de metilfenantreno (IMF) propuesto por Radke (1987), y la Reflectancia calculada de la vitrinita (Rc).

Los valores de IMF y Rc se reportan en la tabla 14, las muestras analizadas presentan índice de metilfenantreno relativamente altos con promedio entre 0,88-1,74, por lo que la Rc está entre 0,99-1,44. Los resultados de estos cálculos indican que los crudos precursores de las breas son térmicamente maduros.

**Tabla 14.** *Parámetros para sugerir madurez térmica de las muestras.*

| Grupo | ID   | MPI-1 | Rc   |
|-------|------|-------|------|
| I     | AA2  | 1,32  | 1,19 |
|       | EP1  | 1,22  | 1,13 |
|       | EP2  | 1,27  | 1,16 |
|       | LT1  | 1,06  | 1,04 |
| II    | AA1  | 0,99  | 0,99 |
|       | MA1  | 0,98  | 0,99 |
|       | PA2  | 1,74  | 1,44 |
|       | SR'1 | 0,88  | 0,93 |
|       | SR'2 | 1,03  | 1,02 |
| III   | PA1  | 1,07  | 1,04 |
|       | SR1  | 0,95  | 0,97 |

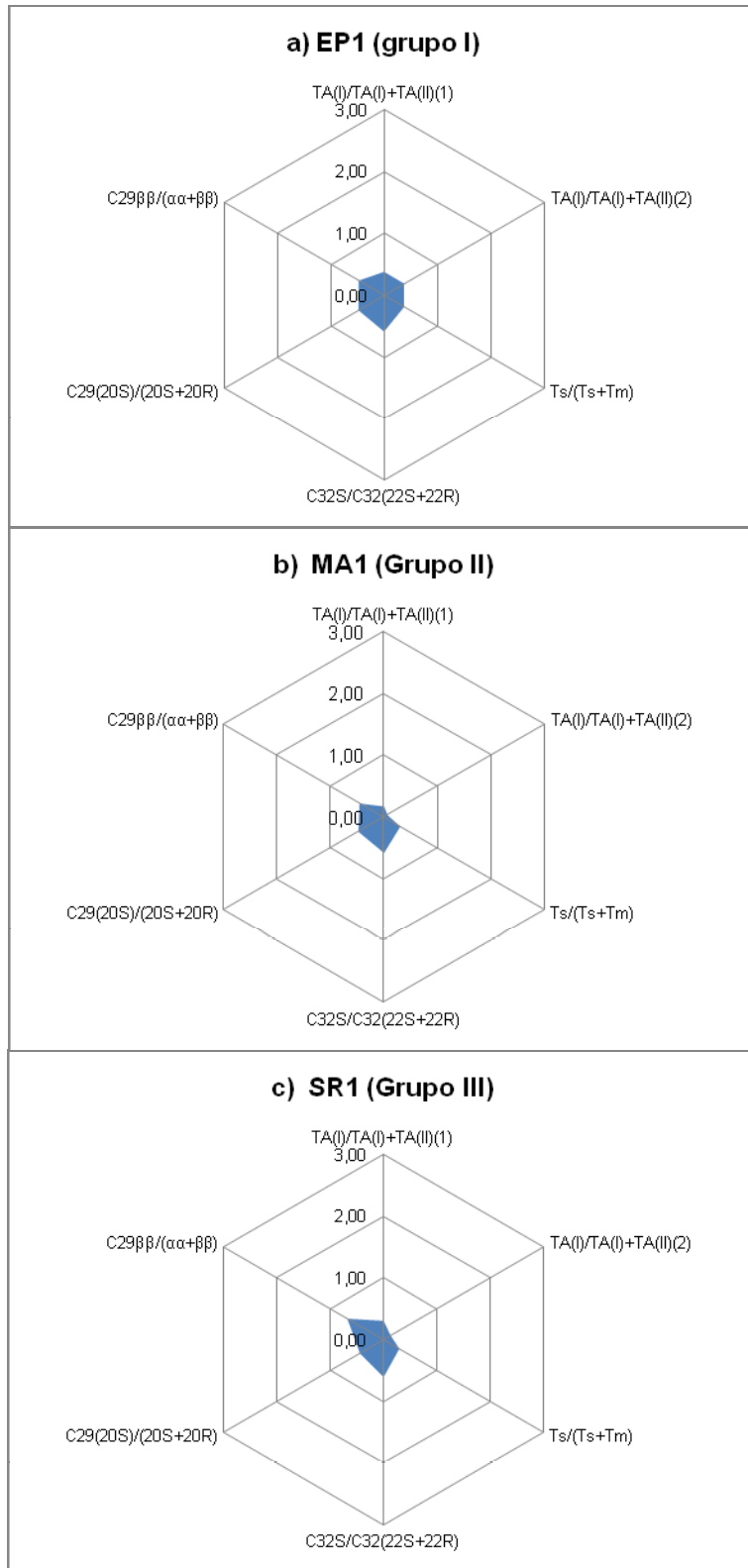
Al realizar una grafica de IMF Vs Rc (Figura 33) se observa una relación lineal en el intervalo de 0,6% y 1,32%, lo que demuestra que las breas son originadas de crudos maduros. No obstante las otras variables utilizadas para evaluar madurez térmica revelan que las breas se originan de crudos en etapas tempranas de madurez. Esta aparente discrepancia la explicamos tomando en cuenta el trabajo de Cassani *et al.* (1988), donde los autores reportan que el IMF y Rc no son útiles cuando se miden o calculan en crudos provenientes de rocas de tipo carbonaticas o margas. En el capítulo de características litológicas y fisicoquímicas, se presentaran evidencias que apoyan lo propuesto por Cassani *et al.* (1988).



**Figura 33.** *Reflectancia de vitrinita calculada a partir de la relación MPI-1 para las breas.*

Cassani et al. (1988), sugiere que debido a cambios en la litología, los valores para la relación de MP-1 suelen ser anómalos, para rocas carbonáticas las relaciones de MPI-1 fueron mucho menores que los valores obtenidos a partir de la interpretación de otros parámetros utilizados.

A continuación se muestran diagramas de estrellas (Figura 34) (Anexos 23, 26 y 29) realizadas a partir de las relaciones entre biomarcadores específicos de madurez térmica, con la finalidad de observar las diferencias entre los grupos de breas analizadas. Como puede notarse en las muestras del grupo I y II, se generan siluetas o patrones similares, contrario a las muestras provenientes del grupo III cuyo patrón es marcadamente diferente. Estos resultados sugieren que las breas probablemente son originadas por crudos con diferentes grados de madurez térmica, no obstante las diferencias en el patrón observado en las breas del grupo III con relación a los otros grupos se deba a que estas se encuentran afectadas significativamente por procesos de biodegradación tal y como ha sido demostrado en las secciones anteriores.



**Figura 34.** Diagramas estrella para indicar madurez térmica a) Grupo I b) Grupo II y c) Grupo III

#### 4.4. Condiciones paleoambientales (condiciones redox, ambiente de sedimentación)

En este apartado serán discutidas las relaciones específicas que definen las condiciones paleoambientales (redox y la litología de la roca fuente) que dieron origen a los crudos.

##### 4.4.1. *n*-alcanos e isoprenoides

Las condiciones de sedimentación de la materia orgánica fueron evaluadas a través de los biomarcadores presentes en los fragmentogramas del ion 113. En la tabla 15 se resumen los valores de la relación P/F obtenida para todas las breas.

**Tabla 15.** Relación P/F utilizada para sugerir condiciones paleoambientales de sedimentación.

|       |      | RELACIONES |
|-------|------|------------|
| Grupo | ID   | P/F        |
| I     | AA2  | 1,23       |
|       | EP1  | 1,42       |
|       | EP2  | 1,65       |
|       | LT1  | 2,11       |
| II    | AA1  | 0,62       |
|       | MA1  | 0,58       |
|       | PA2  | 0,23       |
|       | SR'1 | 0,57       |
|       | SR'2 | 1,12       |
| III   | PA1  | 0,46       |
|       | SR1  | 0,38       |

Grupo I (AA2, EP1, EP2, LT1)

En este grupo de muestras se observa que la relación de P/F está entre 1,23- 2,11, lo que indica que las condiciones de depositación de la materia orgánica fueron subóxicas. En estudios previos realizados por Hegazi *et al.* (2004) en muestras de breas reportan valores para la relación P/F mayores a 1, sugiriendo que valores cercanos o mayores a la unidad están asociados a condiciones de depositación suboxicas.

Los valores de la relación P/F obtenida en crudos analizados en las Cuencas Occidental, Oriental y Barinas-Apure por Cassani *et al.* (1988); Taludkar *et al.* (1987); Alberdi *et al.* (2001); Tocco *et al.* (1998); Galarraga *et al.* (2008); Lopez *et al.* (1998) se encuentran entre 0,89-2,71 estos resultados son comparables con los obtenidos para

las muestras analizadas, por lo que se podría sugerir que las breas están asociadas a los crudos provenientes de Cuencas Venezolanas.

Grupo II (AA1, MA1, PA2, SR'1, SR'2) y III (PA1, SR1)

En estos grupos de muestras los isoprenoides se encuentran degradados, por ello no se realizaron interpretaciones de la relación P/F y solo se utilizaron las relaciones de terpanos y esteranos.

#### 4.4.2. Terpanos tricíclicos y pentacíclicos

A partir de las abundancias relativas de los biomarcadores presentes en el ion 191, como terpanos tricíclicos de 23 y 24 átomos de carbono, C<sub>29</sub>norhopano, C<sub>30</sub>hopano, y la distribución de homopanos de 31 a 35 átomos de carbono, se determinan relaciones que permiten sugerir las condiciones redox y el ambiente de sedimentación asociados a las breas (Tabla 16).

**Tabla 16.** Relaciones de terpanos para sugerir condiciones paleoambientales

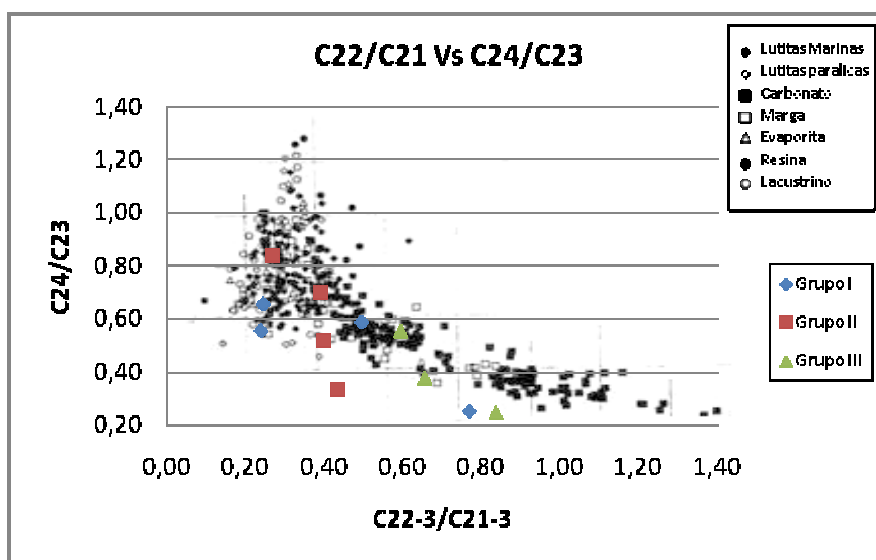
|       |      | RELACIONES                           |                                      |                                   |                                       |                                  |  |
|-------|------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|--|
| Grupo | ID   | C <sub>24-3</sub> /C <sub>23-3</sub> | C <sub>26-3</sub> /C <sub>25-3</sub> | C <sub>31R</sub> /C <sub>30</sub> | ΣC <sub>31-C35</sub> /C <sub>35</sub> | C <sub>29</sub> /C <sub>30</sub> | (IH=C <sub>35</sub> S/C <sub>34</sub> S) |
| I     | AA2  | 0,25                                 | 0,33                                 | 0,50                              | 6,41                                  | 0,74                             | 1,43                                     |
|       | EP1  | 0,65                                 | 0,14                                 | 0,28                              | 6,42                                  | 0,56                             | 1,10                                     |
|       | EP2  | 0,55                                 | 0,84                                 | 0,35                              | 6,55                                  | 0,62                             | 1,09                                     |
|       | LT1  | 0,59                                 | 2,27                                 | 0,51                              | 6,15                                  | 0,57                             | 0,93                                     |
| II    | AA1  | 0,33                                 | 0,14                                 | 0,53                              | 13,62                                 | 0,77                             | 1,40                                     |
|       | MA1  | 0,84                                 | 0,78                                 | 0,30                              | 8,67                                  | 0,53                             | 0,80                                     |
|       | PA2  | 0,55                                 | 0,29                                 | 0,46                              | 6,57                                  | 0,66                             | 1,23                                     |
|       | SR'1 | 0,52                                 | 1,10                                 | 0,37                              | 10,24                                 | 0,70                             | 1,12                                     |
|       | SR'2 | 0,70                                 | 0,76                                 | 0,42                              | 6,61                                  | 0,71                             | 1,12                                     |
| III   | PA1  | 0,25                                 | 0,43                                 | 0,54                              | 6,63                                  | 0,70                             | 1,20                                     |
|       | SR1  | 0,38                                 | 2,29                                 | 0,48                              | 9,37                                  | 1,00                             | 1,50                                     |



Grupo I (AA2, EP1, EP2, LT1) Grupo II (AA1, MA1, PA2, SR'1, SR'2) y Grupo III (PA1, SR1)

La presencia del compuesto terpano tricíclico de 23 átomos de carbono ha sido reportada proveniente de organismos procarióticos algal marino para los crudos. Los valores menores a 1 en la relación de terpanos tricíclicos como  $C_{24-3}/C_{23-3}$  (0,25-0,65) para este grupo de muestras sugieren que las breas están asociadas a un ambiente de sedimentación marino (Tissot y Welte, 1984; Killips y Killips, 1993).

En la figura 35 están representados (puntos blancos y negros) una serie de crudos a nivel mundial, reportados por Peters *et al.* (2005). Sobre esta grafica las muestras analizadas en el presente estudio son destacadas en color. Los resultados indican que la mayoría de las breas estudiadas se encuentran asociadas a las zonas de rocas tipo carbonatos o margas.



**Figura 35.** Relaciones de terpanos tricíclicos, para definir tipo de roca fuente, asociada a las breas de los grupos I, II y III. Modificado de Peters *et al.* (2005)

Otra relación utilizada para evaluar el tipo de roca fuente fue  $C_{29}/C_{30}$  hopanos. Los análisis muestran relaciones entre 0,56-1,00, esto señala que este conjunto de breas está asociado a crudos originados a partir de una roca fuente tipo lutitas marinas a margas.

De igual manera el índice homopano (IH) ha sido utilizado para corroborar las condiciones paleoambientales de sedimentación. En la tabla 16 se observan valores entre 0,80-1,50 para el conjunto de breas analizadas. Este resultado demuestra mayor abundancia del homopano de 35 átomos de carbono en relación a C<sub>34</sub> homopanos, que se evidencia con una distribución en V en los fragmentogramas 191. La figura 36 ilustra el patrón de Homopanos para el conjunto de muestras analizadas. En la mayoría de las breas se observa un patrón en V lo que indica que están asociadas a crudos originados en ambientes reductores probablemente de rocas carbonáticas o margas (Peters *et al.*, 2005). En contraste las breas LT1, MA1 y SR'1 presentan un patrón en escalera lo que sugiere condiciones subóxicas asociadas a rocas tipo siliciclásticas. Resultados similares han sido reportados por numerosos investigadores quienes indican que una oxidación parcial de la cadena lateral del *bacteriohopanetretol*, genera una disminución en la abundancia de los homohopanos de 35 a 33 átomos de carbono produciendo el patrón en escalera antes mencionado.

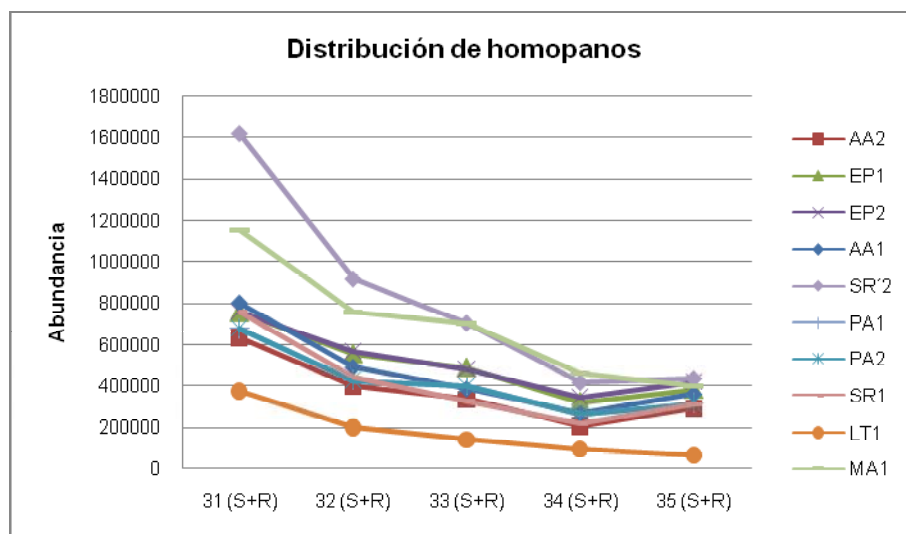


Figura 36. Distribución de homopanos de las breas

Una herramienta adicional para corroborar si los crudos provienen de facies carbonáticas marinas o silicilásticas marinas es la representación entre las relaciones  $IH=C_{35}S/C_{34}S$  Vs  $C_{29}/C_{30}$  ilustrada en la figura 37. Los resultados muestran que la mayoría de las breas se agrupan en la facies carbonáticas marina. A excepción de las muestras EP2, EP1, LT1 y MA1 que se asocian entre facies siliciclasticas marinas.

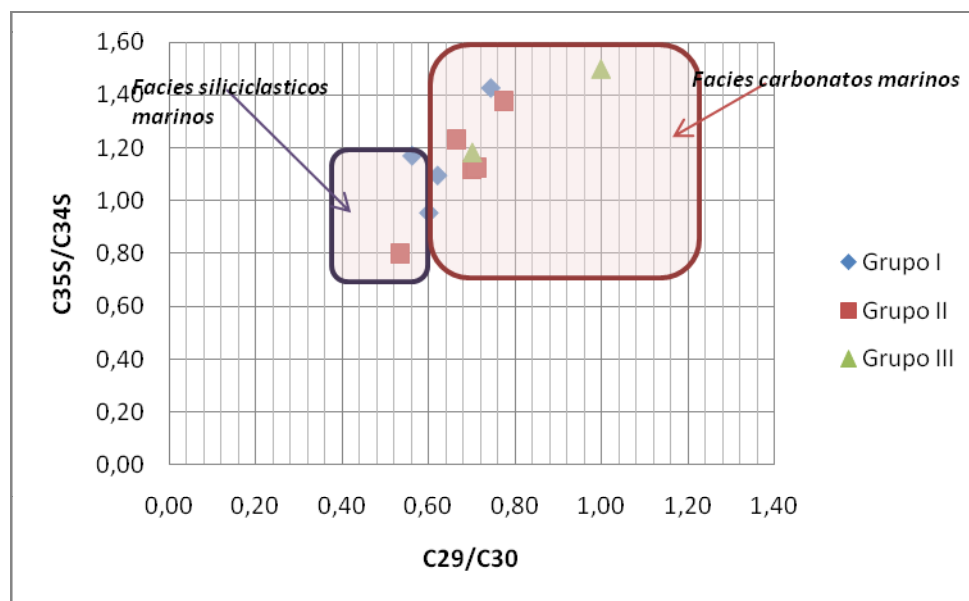


Figura 37. Relación del IH Vs C29/C30 para indicar facies de roca fuentes asociadas a las breas

#### 4.4.2.1. Gammacerano

En los fragmentogramas m/z 412 (Anexos 19-21) se observó la presencia del compuesto pentacíclico gammacerano, permitió establecer la relación del índice de gammacerano ( $IG = \text{gammacerano}/C_{30}$ )

Grupo I (AA2, EP1, EP2, LT1), Grupo II (AA1, MA1, PA2, SR'1, SR'2) y Grupo III (PA1, SR1):

La relación de gammacerano/ $C_{30}$  es un parámetro utilizado como diagnóstico de rocas fuentes tipo carbonatos o evaporitas, además sirve para diagnosticar estratificación en la columna de agua por salinidad y condiciones reductoras en el ambiente depositacional (Peters *et al.*, 2005).

En la tabla 17 se presentan los valores obtenidos para la relación gammacerano/ $C_{30}$  que oscilan entre 0,02-0,20. Estos son muy poco significativos, por ser menores a 0,25,

valor umbral de la relación reportado en la literatura para indicar un ambiente evaporítico reductor (Peters *et al.*, 2005; Tissot y Welte, 1984)

**Tabla 17.** Relación Gammacerano/C30 para indicar condiciones de salinidad las breas

|       |         | RELACIONES |
|-------|---------|------------|
| Grupo | Muestra | GAM/C30    |
| I     | AA2     | 0,06       |
|       | EP1     | 0,09       |
|       | EP2     | 0,09       |
|       | LT1     | 0,10       |
| II    | AA1     | 0,06       |
|       | MA1     | 0,16       |
|       | PA2     | 0,06       |
|       | SR´1    | 0,05       |
|       | SR´2    | 0,07       |
| III   | PA1     | 0,07       |
|       | SR1     | 0,02       |

En los trabajos revisados a nivel nacional no se reporta la presencia del compuesto gammacerano, a excepción del trabajo publicado por Alberdi *et al.* (2001). Los autores identifican señales importantes de gammacerano en crudos biodegradados del campo Costa Bolívar Cuenca Occidental de Venezuela.

Al examinar en más detalle los datos obtenidos del presente trabajo, observamos que solamente la muestra de brea de Macuro (MA1), Estado Sucre presenta una relación significativa en términos del índice de gammacerano (0,16) discriminándola del resto de las muestras, lo que sugiere que la brea de Macuro presenta un origen o fuente diferente al de las breas ubicadas en la península de Paraguana.

#### 4.4.3. Esteranos (C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub>)

La relación de diasteranos/esteranos, ha sido utilizada por muchos investigadores entre ellos Tissot y Welte (1984) para sugerir la litología de la roca fuente, debido a que en presencia de arcillas los sitios activos de estas rearreglan las estructuras de los esteranos regulares  $\alpha\alpha$  formando los diasteranos con configuración  $\alpha\beta$  y  $\beta\alpha$ , conversión que se favorece por condiciones óxicas y acídicas en el ambiente de sedimentación durante la diagénesis.

**Tabla 18.** Relación de C<sub>27</sub>D/C<sub>27</sub>E para sugerir tipo de roca fuente.

| RELACIONES |      |           |
|------------|------|-----------|
| Grupo      | ID   | C27D/C27E |
| I          | AA2  | 0,19      |
|            | EP1  | 0,25      |
|            | EP2  | 0,22      |
|            | LT1  | 0,14      |
| II         | AA1  | 0,12      |
|            | MA1  | 0,13      |
|            | PA2  | 0,15      |
|            | SR'1 | 0,15      |
|            | SR'2 | 0,21      |
| III        | PA1  | 0,09      |
|            | SR1  | 0,11      |

Grupo I (AA2, EP1, EP2, LT1), II (AA1, MA1, PA2, SR'1, SR'2) y III (PA1, SR1):

En la tabla 18, se muestran los resultados de la determinación de la relación para cada una de las muestras, en todos los casos los valores fueron menores a 1 (0,09-0,25). Los resultados reflejan el carácter carbonático predominante en las muestras.

A fin de visualizar las diferencias o semejanzas entre las breas con relación a las condiciones de sedimentación se realizaron diagramas estrella, en los que se graficaron un conjunto de relaciones específicas indicadoras de las condiciones paleoambientales (Figura 38) (Anexos 24, 27 y 30).

Para cada grupo se generan figuras similares entre sí, mientras que las breas de grupos diferentes muestran diferencias en las siluetas generadas. Lo que permite sugerir que las breas pertenecientes a un mismo grupo tienen condiciones de sedimentación semejantes, mientras que para grupo de breas se evidencian diferencias en cuanto a las condiciones de sedimentación. Las sutiles diferencias observadas para el conjunto de muestras analizadas probablemente se deban a que relaciones como P/F, están alteradas por los procesos de biodegradación, modificando la figura generada.

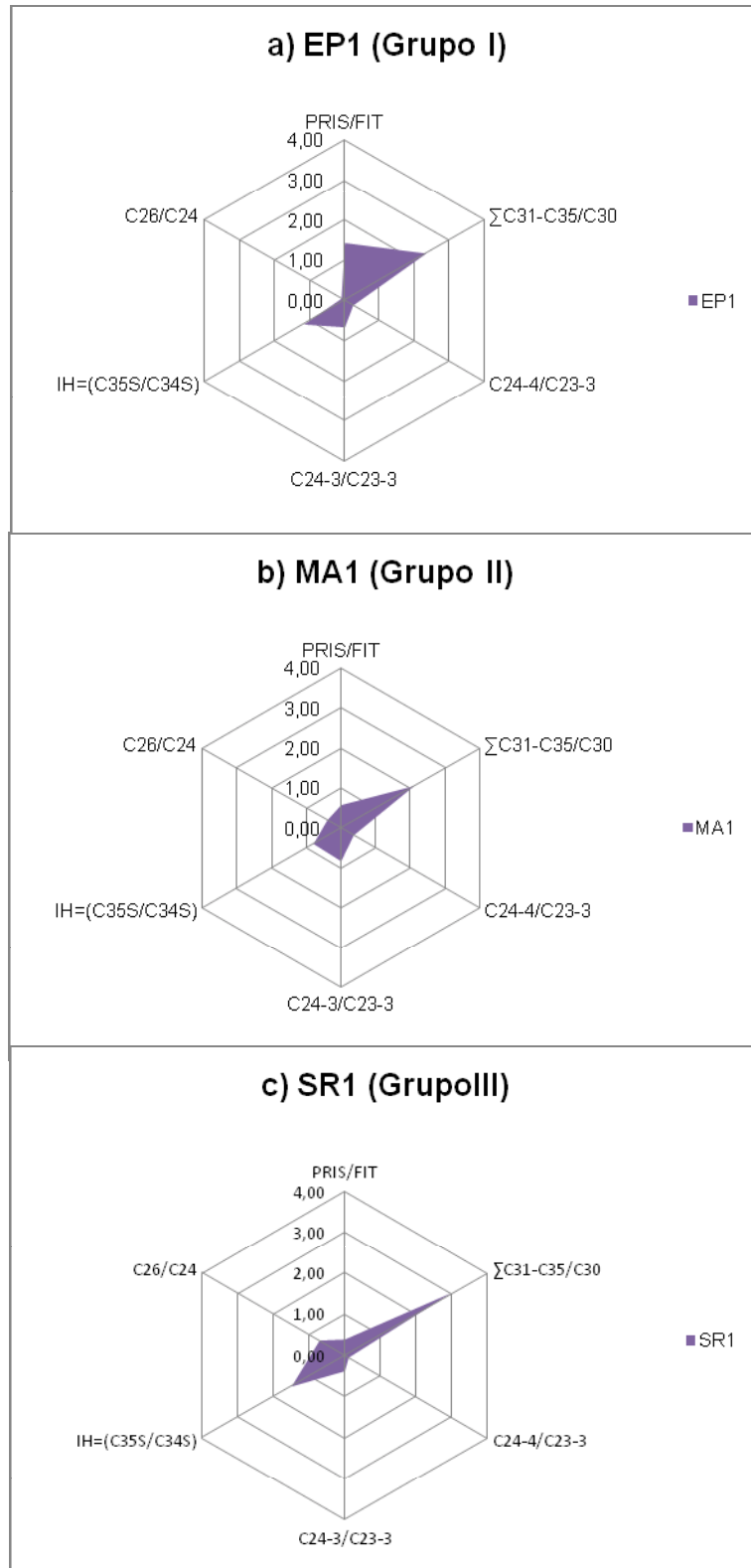


Figura 38. Diagramas estrella para condiciones paleoambientales a) Grupo I b) Grupo II y c) Grupo III

## 5. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP's)

La fracción aromática constituye una fracción intermedia del petróleo y presenta por su aromaticidad mayor resistencia a los procesos de degradación (Kennicutt, 1988; Rowland et al., 1986).

Dentro de los ambientes acuáticos los HAP's sufren una serie de procesos físicos, químicos y biológicos, tales como: evaporación, oxidación fotoquímica, degradación microbiana, dispersión y disolución en el agua. En el caso de un derrame de petróleo estos hidrocarburos se asocian fácilmente con la materia particulada y finalmente se depositan en el sedimento. A través del agua, de los sedimentos o del material suspendido, los organismos marinos son expuestos a los HAP's, acumulándolos en altas concentraciones debido a su carácter lipofílico.

En la figura 39 se pueden observar los cromatogramas de las muestras representativas de los 3 grupos de breas (EP1, MA1 y SR1). En las dos primeras identifican señales intensas y claras de algunos compuestos aromáticos de mediano y alto peso molecular, mediante la comparación de los tiempos de retención y los espectros masa del patrón sw-43 de aromáticos utilizados en el Instituto de Ciencias de La Tierra. Entre los compuestos que se lograron identificar se sugieren pireno, fluoranteno, dibenzotiofeno, fenantreno, y criseno.

La presencia parcial de los HAP's en las muestras del grupo II y la ausencia de señales para las muestras del grupo III se deben al efecto de la biodegradación, solubilización y probablemente fotooxidación de estos hidrocarburos. Hegazi *et al.* (2004) señalan que los compuestos aromáticos son buenos indicadores de alteración (meteorización), debido a que los HAP's son muy susceptibles a la oxidación fotoquímica.

De igual manera en el estudio realizado por Chandrú *et al.* (2008), indica que los compuestos de bajo peso molecular como fenantrenos y antracenos están prácticamente ausentes en todas las muestras analizadas por ellos, mientras que los de alto peso molecular como pireno y dibenzoantraceno están en mayor proporción. Lo que corrobora lo anteriormente expuesto.



**Tabla 20.** *Relación propuesta para inferir el grado de meteorización de las breas.*

| Grupo | Muestra | MF/C |
|-------|---------|------|
| I     | AA2     | 1,59 |
|       | EP1     | 5,19 |
|       | EP2     | 5,06 |
|       | LT1     | 2,86 |
| II    | AA1     | 1,20 |
|       | MA1     | 3,58 |
|       | PA2     | 1,00 |
|       | SR´1    | 0,25 |
|       | SR´2    | 0,00 |
| III   | PA1     | 1,41 |
|       | SR1     | 2,03 |

En el presente estudio se propone la relación Metilfenantreno/Criseno (MF/C) para inferir el grado de meteorización. En la tabla 20 se muestran los resultados obtenidos para la relación propuesta entre 0,00-5,19, estos valores corroboran que las breas con mayor relación son aquellas con menor grado de alteración y son las muestras con señales más claras e intensas en los cromatogramas, que dan prueba del grado de meteorización diferencial que tienen estos hidrocarburos en las breas donde se identificaron.

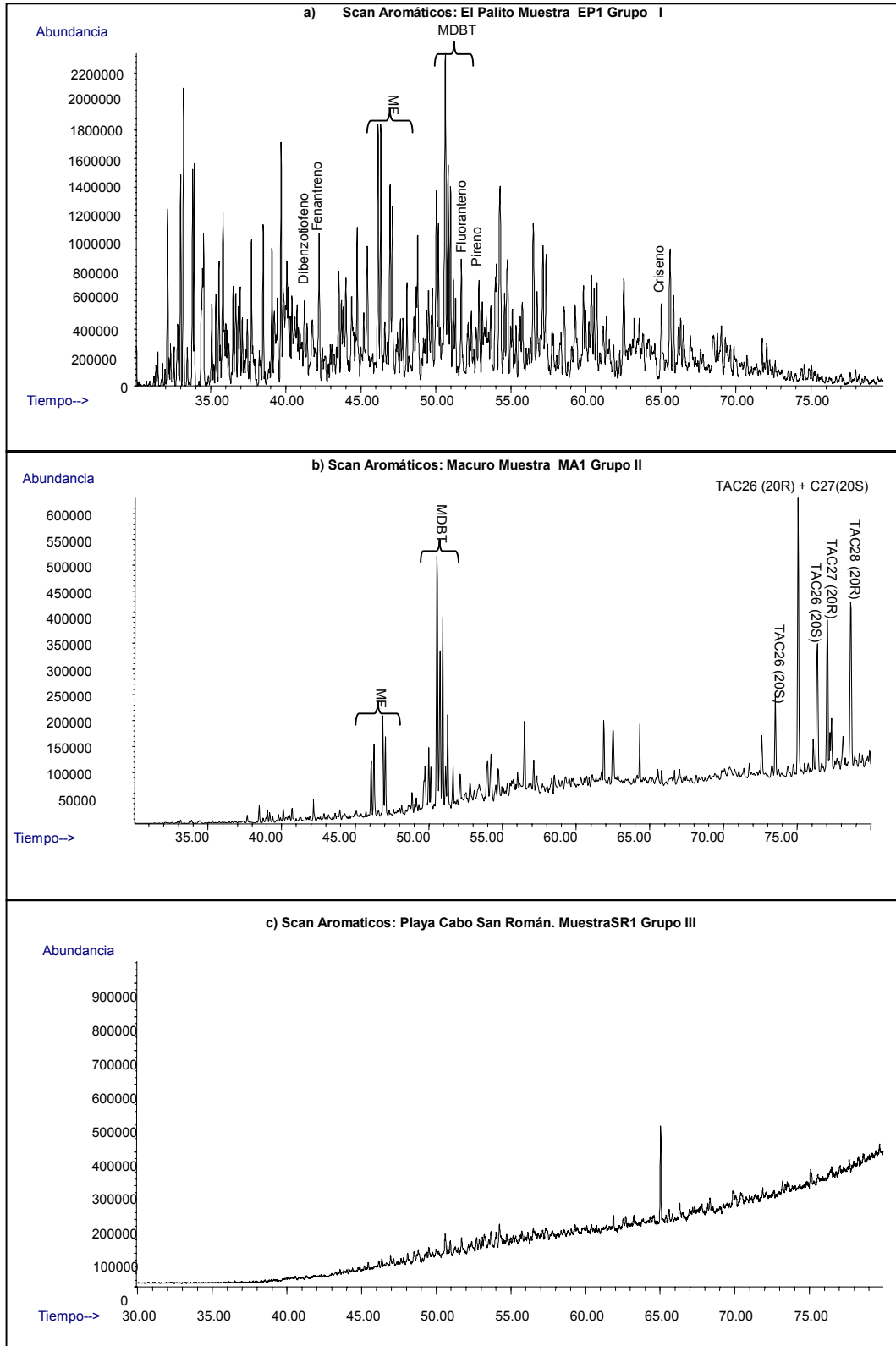


Figura 39. Cromatogramas de las breas con señales de hidrocarburos aromáticos a) grupo I b) grupo II c) grupo III

## ***Integración de los resultados***

La revisión bibliográfica realizada para conocer los antecedentes relativos al estudio de las breas, destaca como los investigadores enfatizan la utilidad de los marcadores biológicos, para evaluar la procedencia y el grado de meteorización que ellas presentan. Por ejemplo, Barakat *et al.* (1990); Zakaria *et al.* (2000) y Hegazi *et al.* (2004) basan sus investigaciones particularmente en la aplicación de las relaciones específicas entre biomarcadores (como por ejemplo  $C_{23-3}/C_{24-4}$ ;  $C_{26-3}/C_{24-4}$ ; índice de oleanano) para definir la procedencia de estos residuos pesados presentes en ciertas playas. Otros investigadores han postulado que los compuestos HAP's son poco eficientes en la determinación de las fuentes de estos hidrocarburos pesados y solo en algunas publicaciones se han utilizado como herramienta que ayuda a establecer el grado de alteración (meteorización) que presentan (Zakaria *et al.*, 2001, Hegazi *et al.*, 2004, Chandrú *et al.*, 2008).

En cuanto al origen de estos residuos o breas, se han postulado diferentes causas o fuentes. En primer lugar podemos nombrar las fuentes asociadas a derrames de petróleo ya sean relacionadas con operaciones de refinerías o por carga o descarga de combustibles en las terminales de dichas refinerías. En segundo lugar otra fuente importante son aquellas relacionadas a operaciones de exploración y explotación de petróleo en plataformas marinas o áreas cerca de ellas en tierra, así como las provenientes de rupturas de oleoductos que transportan crudos en zonas marinas.

En tercer lugar se especifica como fuente importante los derrames intencionales que llevan a cabo los navíos o tanqueros durante sus operaciones de deslastre y lavado de tanques de almacenamiento, en aguas cercanas a las costas durante sus travesías alrededor del mundo, así como también los derrames accidentales de tanqueros que vierten grandes toneladas de crudo al medio marino y eventualmente a las costas, los casos del Exxon Valdez en Alaska y el Prestige en España son ejemplo de ello.

Por último se encuentran los derrames naturales o menes presentes en piso oceánico que impregnan zonas costeras con residuos de hidrocarburos, debido a los patrones de corrientes marinas y mareas.

Es claro que en todos los casos, los hidrocarburos presentes en el crudo o derivados de este son los responsables de la composición de moléculas orgánicas presentes en las breas de playa. Con respecto a este punto se evidencia que el tipo y distribución de biomarcadores y de compuestos HAP's definen de manera parcial el tipo y composición de las breas de playa. Las características químicas serán determinadas de manera definitiva por los procesos de meteorización a las que hayan sido sometidas.

En el presente trabajo, además de realizar el análisis detallado de los biomarcadores y compuestos HAP's, se realizó una revisión teórica o bibliográfica, para comparar las características composicionales de los crudos provenientes de las diferentes cuencas petrolíferas del país, a fin de establecer correlaciones positivas o negativas que ayuden a inferir de forma más precisa el origen de las breas bajo estudio.

En general podemos citar a nivel nacional los trabajos de Cassani *et al.* (1988); Taludkar *et al.* (1987); Alberdi *et al.* (2001); Tocco *et al.* (1998); Galarraga *et al.* (2008), Lopez *et al.* (1998), que ilustran las características o "fingerprints" de estas moléculas tanto en crudos como en bitúmenes asociadas a las rocas madre que dieron origen a esos crudos.

Al realizar una comparación más detallada entre las bases de datos publicadas y los resultados obtenidos, podemos sin duda alguna inferir que hay similitudes muy importantes entre los estudios realizados a los crudos de las diferentes cuencas petrolíferas del país y las breas del presente estudio, tales como la presencia o no del compuesto 18 $\alpha$ (H)oleanano, relaciones P/F mayores o menores a la unidad, patrones en V de la serie homopano C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub> y de los compuestos metildibenzotiofeno, que permiten correlacionar las breas de este trabajo de investigación con los crudos procedentes de las cuencas de Maracaibo, Barinas-Apure, Oriente y Falcón.

Específicamente podemos asociar algunas de las muestras estudiadas en Falcón (LT1) con los crudos procedentes de Barinas-Apure, Oriente y Falcón; basándonos en la presencia del compuesto 18 $\alpha$ (H)oleanano, relaciones P/F >1,0, predominio relativo del esterano  $\alpha$ C<sub>29</sub> sobre el esterano  $\alpha$ C<sub>27</sub>, relativa alta concentración de

diasterano, así como también de los patrones en escalera tanto para la serie de homopano C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub> y de los compuestos metildibenzotiofenos.

De manera análoga pueden observarse características bastantes similares entre los crudos occidentales y algunas breas analizadas en Falcón (SR1) y Sucre (MA1). Esto último se infiere por las correlaciones positivas que hay entre breas y crudos de la cuenca de Maracaibo. Estas correlaciones se fundamentan en la ausencia del compuesto 18 $\alpha$ (H)oleanano, el predominio de las señales de compuestos C<sub>23-3</sub>, C<sub>29</sub> y C<sub>30</sub> hopano, predominio de esteranos  $\alpha$ C<sub>27</sub> sobre  $\alpha$ C<sub>29</sub>, además de los patrones en forma de V para la serie C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub> homopano y de los compuestos metildibenzotiofenos. Todas estas características hacen pensar que muy probablemente las breas bajo estudio tengan un origen autóctono, es decir son derivadas de crudos procedentes de algunas cuencas petrolíferas del país.

En el estudio realizado en la península de Paraguana estado Falcón y en las playas cercanas a la refinería de El Palito (AA1, AA2, PA1, PA2, EP1, EP2), se observó una correlación positiva en términos de las relaciones de biomarcadores como C<sub>27</sub>>C<sub>29</sub>, presencia de esteranos C<sub>30</sub>, presencia de oleanano, C<sub>24-4</sub>/C<sub>23-3</sub> <1.

Por otro lado las muestras presentes a lo largo de la costa Este de la Península de Paraguana y las presentes en el extremo Norte de la Península, Cabo San Román (SR'1 y SR'2) muestran una composición algo diferente con predominio de  $\alpha$ C<sub>29</sub> con relación a  $\alpha$ C<sub>27</sub>, relación P/F variable, presencia de esteranos C<sub>30</sub> y relación de C<sub>24-4</sub>/C<sub>23-3</sub><1, lo que sugiere que estas breas tengan un origen mixto, es decir multi-origen, resultado de mezclas de crudos provenientes de las refinerías o posiblemente por hidrocarburos procedentes de deslastre que realizan los tanqueros en sus rutas muy cercanas al norte de la Península de Paraguana, arrastrándolas a las costas de Paraguana en su extremo Norte.

En relación con lo anteriormente señalado es difícil de evaluar con precisión la procedencia de los deslastres de estos navíos, debido a que no se tiene conocimiento sobre la composición química de los hidrocarburos de estos combustibles. No obstante algunas consideraciones pueden realizarse; por ejemplo en relación al tipo de combustible se conoce que los más utilizados son el **heavy**

**fuel oil 2,3 y 6 o Bunker C** y en la literatura hay datos específicos reportados, en cuanto a sus características químicas y físicas. Algunas de ellas son: baja solubilidad en agua, alta viscosidad y adherencia, presencia de compuestos complejos de mediano a alto peso molecular enriquecidos en fracción diesel y compuestos aromáticos, también el contenido de n-alcános es bajo <14% y los n-alcános presentes esta en el rango C<sub>30</sub>-C<sub>40</sub>, con máximos en C<sub>30</sub>, además no presentan señales de isoprenoides pristano y fitano (Wang *et al.*, 1995).

Basado en las características de los combustibles mencionados anteriormente, podemos descartar la posibilidad de contaminación proveniente por este tipo de fuente, ya que en las breas analizadas se obtienen características químicas muy diferentes a las relacionadas con **heavy fuel oil 2,3 y 6 o Bunker C**.

Los resultados obtenidos en la zona de estudio, al oriente del país, específicamente en playa Macuro al Sur del estado Sucre revelan que existen otras posibilidades en cuanto al origen de las breas provenientes de esas playas. La composición molecular de las muestras presenta algunas diferencias importantes en relación a las encontradas en Falcón. Podemos observar que las breas de Macuro, muestran señales claras y relativamente intensas del compuesto gammacerano, un terpano pentacíclico de 30 átomos de carbono que prácticamente se encuentra ausente en los crudos y extracto de rocas provenientes de las diferentes provincias petrolíferas del país, además de mostrar un patrón de terpanos tricíclicos C<sub>20</sub>-C<sub>26</sub> muy diferente al resto de las muestras analizadas, con una relación de terpanos tricíclicos/esteranos regulares <1,0,  $IH=C_{35}S/C_{34}S < 1$ , por lo que es posible que estas breas tengan un origen diferente.

En trabajos recientes Alberdi *et al.* (2001) (tomado de Peters *et al.*, 2005) observan que algunos crudos pesados altamente biodegradados provenientes de los Campos Bolívar, Cuenca de Maracaibo presentan un incremento relativo del gammacerano el cual no habría sido observado previamente en algún crudo venezolano. Este hecho podría sugerir que las breas de Macuro provienen de crudos severamente biodegradados del occidente del país. No obstante los resultados de este trabajo

muestran la presencia de *n*-alcanos entre C<sub>17</sub>-C<sub>35</sub> y de isoprenoides pristano y fitano, descartando un origen único para las breas de Macuro.

Con la información obtenida hasta el presente solo podemos hacer inferencias sobre el origen de las breas de Macuro. Algunas de las hipótesis que se plantean son:

- ✓ Las breas se originan de derrames de hidrocarburos provenientes de deslastres de navíos que entran y salen del Golfo de Paria.
- ✓ Derrames producidos en operaciones del muelle de Pedernales.
- ✓ Múltiples operaciones de exploración y explotación que se están llevando a cabo en la plataforma Deltaica.
- ✓ Finalmente las breas se originan de menes submarinos ubicados al Sur-Oeste de la Isla Trinidad-Tobago que pudieran por las direcciones de las corrientes submarinas y los patrones de vientos y mareas (Anexo 34), arrastrar estos hidrocarburos a las playas al Sur del estado Sucre.

En este sentido, Bermúdez *et al.* (1998), mencionan en su trabajo bajo el marco de CARIPOL, altas concentraciones de breas a lo largo de la línea de playa al Sur del estado Sucre y los autores indican que los menes de Trinidad-Tobago pueden ser la fuente principal en la formación de las breas presentes en playa Macuro.

En resumen es difícil, con los datos generados y la información publicada, definir de manera precisa las fuentes de contaminación para las breas bajo estudio. Los resultados publicados y las observaciones realizadas en este estudio indican que múltiples fuentes participan en la formación de las breas.

## **CONCLUSIONES**

- ✓ Las breas estudiadas presentan varios grados de alteración, determinados a partir de sus características físicas, la intensidad de señales de *n*-alcanos y compuestos aromáticos policíclicos, al igual que la presencia o ausencia de UCM.
- ✓ El nivel de degradación de las breas permitió dividir las en 3 grupos, el grupo I con una meteorización leve, grupo II con una degradación media y el grupo III de mayor alteración.
- ✓ Entre los procesos de degradación, pueden ser mencionados la biodegradación y la volatilización.
- ✓ Los biomarcadores tipo esteranos y hopanos fueron identificados en todas las muestras analizadas, por lo que estos compuestos parecen estar poco o no alterados por procesos de meteorización.
- ✓ Las relaciones de diferentes biomarcadores y marcadores permitieron establecer que el aporte de materia orgánica asociado a las breas es mixto con predominancia marina, preservadas bajo condiciones anóxicas, en rocas fuentes de facies carbonáticas, a excepción de las muestras LT1 y MA1 cuyos resultados están asociados a facies siliciclasticas.
- ✓ Con respecto a la madurez térmica, los resultados sugieren que todas las muestras son térmicamente maduras encontrándose en ventana de generación de petróleo.
- ✓ Las correlaciones positivas a partir de la revisión bibliográfica de estudios geoquímicos en cuencas petrolíferas de Venezuela y los datos generados permiten sugerir que el origen de las breas puede ser crudos autóctonos provenientes de las cuencas de Occidente, Barinas-Apure y Oriente.
- ✓ Las características geoquímicas y las ubicación geográfica de las breas estudiadas en la costa Occidente del país permiten sugerir fuentes de contaminación antrópica, entre ellas: operaciones de refinerías accidentales e intencionales, carga-descarga de combustibles en las terminales o muelles, derrames intencionales o accidentales que llevan a cabo los navíos o tanqueros durante sus operaciones de deslastre y lavado de tanques de almacenamiento. Sin embargo a partir de las diferencias



observadas en los parámetros geoquímicos calculados para la muestra MA1 de playa Macuro en el Sur del Estado Sucre, en la costa de Oriente, se propone un origen natural asociado a menes provenientes del piso oceánico del Sur-Oeste de la provincia de Trinidad y Tobago.

## **RECOMENDACIONES**

1. Desarrollar estudios donde la recolección de las muestras se realice con una periodicidad mensual, para estimar la cantidad de breas acumuladas por metro de playa y evaluar variaciones temporales en relación a los parámetros geoquímicos (biomarcadores) así como el grado de meteorización.
2. Determinar las concentraciones de los elementos V y Ni de manera de calcular la relación V/Ni para establecer las condiciones paleoambientales relacionadas a las breas y compararlas con los valores reportados para crudo.
3. Realizar pirolisis de asfaltenos en las breas cuya degradación no permitió la interpretación de los parámetros geoquímicos, con el fin sugerir las fuentes de origen de manera certera.

## **REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS**

Alberdi, M., Moldowan, J., Peters, E., Dahl, J. 2001. Stereoselective biodegradation of tricyclic terpanes in heavy oils from the Bolivar Coastal Fields, Venezuela. *Organic Geochemistry*. 32. Pp.181-191.

Asuquo, Emile. 1991. Tar balls on Ibeno-Okposo beach of South-east Nigeria. *Marine Pollution Bulletin*. 22. Pp.150-151.

Baird, C. 2001. *Química ambiental*. Reverte. España. 622p

Barakat, A.O., Mostafa, A.R., Rullkotter, J. and Hegazi, A.R. 1999. Application of multimolecular marker approach to fingerprint petroleum pollution in the marine. *Marine Pollution Bulletin*. 38. Pp.535-544.

Bermúdez, R.D. 1989. Cuantificación de los residuos de alquitrán ("Tar balls") en las playas de la costa venezolana. *Ambiente*. 1-2. Pp. 12-14.

Blumer, M. Manfred, E. 1972. The source identification of marine hydrocarbons by gas chromatography. *Environmental Pollution*. 3. Pp. 179-194

Cassani, F., Gallando, O., Taludkar, S., Vallejos, C., Ehrmann, U. 1988. Methylphenantrene maturity index of marine source rock extracts and crude oil from the Maracaibo Basin. *Advances in Organic Geochemistry*. 13. Pp. 73-80.

Chandru, K., Zakaria, M., Azadeh, S., Safari, M., Bahry, P., Mohamed, C. 2008. Characterización of alkanes, hopanes, and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tar balls collected from the East Coast of Peninsular Malaysia. *Marine Pollution bulletin*. 56. Pp. 950-962.

Clark, R.B., Frid, C., Attril, M. 1997. *Marine Pollution*. Claredon Press. Oxford. 161p

Corbin C.J., Singh J.C., Ibiebele D.D. 1993. Tar balls survey of six Eastern Caribbean Countries. *Marine Pollution Bulletin*. 26. Pp. 482-486.

Galarraga F., Reategui, K., Martinez, A., Martínez, M., Llamas, J., Márquez, G. 2008. V/Ni ratio as a parameter in palaeoenvironmental characterisation of nonmature medium-crude oils from several Latin American basins. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 61. Pp. 9-14.

Gabche, C.E., Folack, J., Yongbi, G.C.1998. Tar ball levels on some beaches in Cameroon. *Marine Pollution Bulletin*. 36. Pp 535-539.

Gerard, K.1999. *Ingeniería ambiental. Fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión*. McGrawHill. España. 409p.

Gerlach, S. 1981. *Marine Pollution. Diagnosis and Therapy*. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg. New York. 320p.

Hegazi, A.H., Andersson J.T., Abu-Elheit M.A., El-Gayar M.Sh. 2004. Source diagnostic and weathering indicators of tar balls utilizing acyclic, polycyclic and S-heterocyclic components. *Chemosphere*. 55. Pp. 1053-1065.

Hunt, J.M.1995. *Petroleum Geochemistry and geology*. W.H.Freeman and company. New York. 743p.

Killops, S.D. Killops, V.J. 1993. *An introduction to organic geochemistry*. John wiley & Sons. Nueva York. 393p.

Lopez, L., Lo Monaco, S., Richardson, M. 1998. Use of molecular parameters and trace elements in oil-oil correlation studies, Barinas sub-basin, Venezuela. *Organic geochemistry*. 29. Pp.613-629.

Mackenzie, A., Hoffman, C., Maxwell, J. 1988. Molecular parameters of maturation in the toarcian shales, Paris Basin France-III. Changes in aromatics steroids hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 45. Pp.1345-1355.

Méndez, J.B. 2006. *Petrología. Ambientes sedimentarios*. PDVSA. INTEVEP. Facultad de Ciencias. UCV.306p

Orozco, C.B., Serrano, A.P., Delgado, M.N., Vidal, F.R. 2003. *Contaminación ambiental. Una visión desde la química*. Thomsom. España. 678p.

Ourisson G., Albrecht P., Rohmer M. (1982). Predictive microbial biochemistry, from molecular fossils to procaryotic membranes. *Trends in biochemical sciences*. 7. Pp. 236-239.

Palacios, F., Ruiz F., Beltrán J., Miranda A. 2006. Contaminación por desechos marinos y bolas de alquitrán en las playas cubanas. Experiencias y resultados. Memorias del XV Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales. Guadalajara, México, Mayo 2006.

Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M. 2005. The biomarker Guide. Biomarkers and Isotopes in petroleum exploration and earth history. Segunda Edición. Cambridge University Press. Cambridge. 1 y 2. 1155p.

Prim, L.E. Libro electrónico de Ciencias de la tierra y del medio ambiente. 1998 Ed. Teide. Disponible en: <http://www.tecnun.es/Asignaturas/ecologia/Hipertexto/07Energ/120PetrolGas.htm>. [consultado: 07/10/2009 07:30p.m]

Radke, M., Willsch H., Leythaeuser D., Teichmüller M. 1982. Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 46. Pp.1831-1848.

Radke. M. 1987. Organic geochemistry of aromatic hydrocarbon. *Advances in petroleum geochemistry*. 2. Pp.141-202.

Taludkar, S., Gallando, O., Ruggiero, A. 1987. Generation and migration of oil in the Maturin Subbasin, Eastern Venezuelan Basin. *Advances in organic geochemistry*. 13. Pp.537-547.

Tarbuck, E.J.; Lutgens, F. K. 2001. *Ciencias de la tierra. Una introducción a la geología física*. 638 p.

Tissot, B.P.; Welte, D.H. 1984. *Petroleum formation and occurrence*. Springer-verlag. Nueva York. 2da Edicion. 669p.

Tocco, R., Margarita, A. 1999. Geochemical study of Misoa Formation crude oils, Centro Lago Field, Lake Maracaibo, Western Venezuelan Basin. *Marine and petroleum geology*. 16. Pp.135-150.

UNEP. 1996. *State of the Marine and Coastal Environment in the Mediterranean Region*. MAP. Technical Report. Series No. 100. UNEP, Atenas. Disponible en: [http://www.unepmap.org/index.php/index.php?module=library&mode=pub&s\\_keywords=&s\\_title=&s\\_year=&s\\_category=&id=&page=24&s\\_descriptors=Coastal%20area%20management&s\\_type=&s\\_author=&s\\_final=&s\\_mnumber=&s\\_sort=&action=results&page=22](http://www.unepmap.org/index.php/index.php?module=library&mode=pub&s_keywords=&s_title=&s_year=&s_category=&id=&page=24&s_descriptors=Coastal%20area%20management&s_type=&s_author=&s_final=&s_mnumber=&s_sort=&action=results&page=22). [consultado: 07/10/2009 7:35p.m]

Wang, Z., Fingas, M., Serghy, G. 1994. Study of 22-year-old arrow oil samples using biomarker compounds by GC/MS. *Environmental science and technology*. 28. Pp.1733-1746.

Wang, Z., Fingas, M., Serghy, G. 1995. Chemical characterization of crude oil residue from an Artic beach by GC/MS and GC/FID. *Environmental science and technology*. 29. Pp. 2622-2631.

Waples D., Machihara, T. 1991. Biomarkers for geologists. AAPG Methods in exploration series, N°9.135p.

Zakaria, M.P., Horinouchi A., Tsutsumi S., Takada H., Tanabe S., Ismail A. 2000. Oil pollution in Straits of Malacca, Malaysia: application of molecular markers for source identification. Environment Science and Technology. 34. Pp.1189-1196.

Zakaria, M.P., Okuda T., Takada H. 2001. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH's) and hopanes in Stranded tar balls on the coast of Peninsular Malaysia: applications of biomarkers for identifying sources of oil pollution. Marine Pollution Bulletin. 42. Pp.1357-1366.

## ANEXOS

### Anexo 1. Constituyentes predominantes en el petróleo.

| Hidrocarburo                            | Formula                         | % Peso Máximo en petróleo |
|---|---------------------------------|---------------------------|
| <i>Parafinas Normales</i>               |                                 |                           |
| Pentano                                 | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>  | 3,2                       |
| Hexano                                  | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>  | 2,6                       |
| Heptano                                 | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>  | 2,5                       |
| Octano                                  | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>  | 2,0                       |
| Nonano                                  | C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>  | 1,8                       |
| Decano                                  | C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> | 1,8                       |
| <i>Parafinas de Cadenas Ramificadas</i> |                                 |                           |
| 2-metilpentano                          | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>  | 1,2                       |
| 3-metilpentano                          | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>  | 0,9                       |
| 2-metilhexano                           | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>  | 1,1                       |
| 3-metilhexano                           | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>  | 0,9                       |
| 2-metilhexano                           | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>  | 1,0                       |
| Pristano (isoprenoide)                  | C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> | 1,1                       |
| <i>Cicloparafinas (naftenos)</i>        |                                 |                           |
| Metilciclopentano                       | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>  | 2,4                       |
| Ciclohexano                             | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>  | 1,4                       |
| Metilciclohexano                        | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>  | 2,8                       |
| 1,2-dimetilciclopentano                 | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>  | 1,2                       |
| 1,3-dimetilciclopentano                 | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>  | 1,0                       |
| 1,3-dimetilciclohexano                  | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>  | 0,9                       |
| <i>Aromáticos</i>                       |                                 |                           |
| Benceno                                 | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>   | 1,0                       |
| Tolueno                                 | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>   | 1,8                       |
| Etilbenceno                             | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>  | 1,6                       |
| m-xileno                                | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>  | 1,0                       |

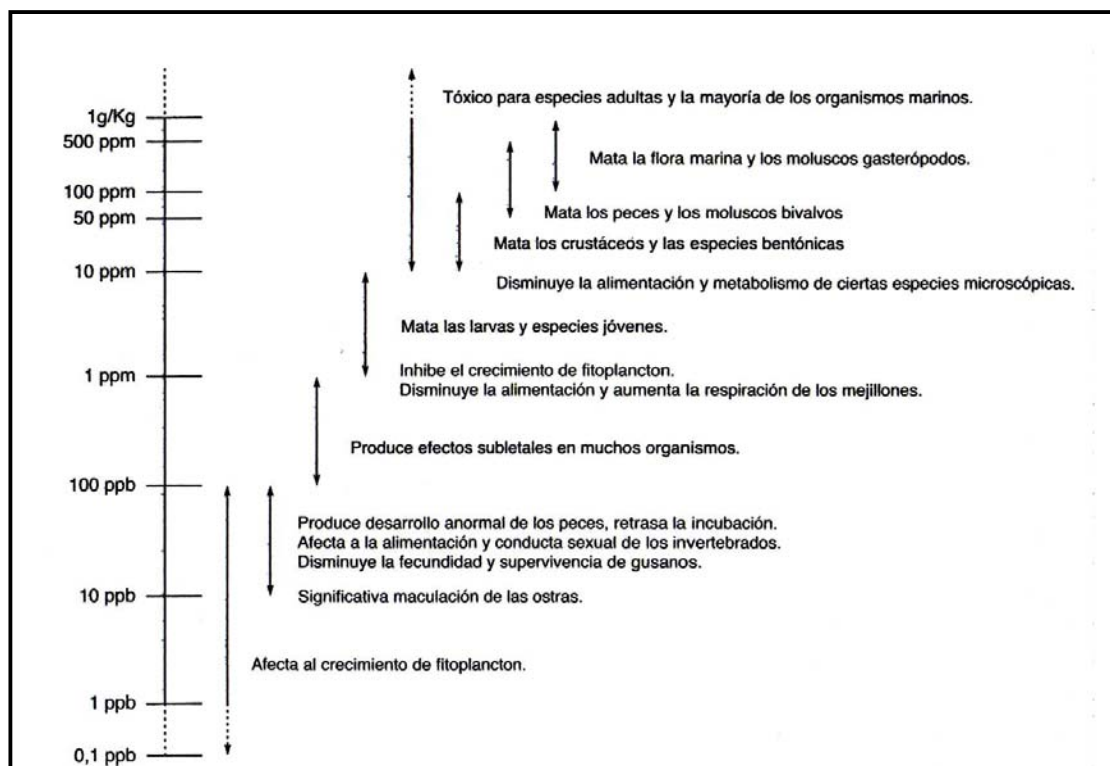
Fuente: Hunt (1995)

## Anexo 2. HAP de mayor importancia ambiental.

| Compuesto            | Formula y PM                            | Solubilidad en H <sub>2</sub> O(ppm)(25°C) | P. Vapor (kPa) (25°C) | T. Ebull(°C) | Toxicidad Rel |
|----------------------|---|--|-----------------------|--------------|---------------|
| Antraceno            | C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> (178,2) | 0,07                                       | 1,9*10 <sup>-4</sup>  | 342          | No conocida   |
| Fenantreno           | C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> (178,2) | 1,29                                       | 6,8*10 <sup>-4</sup>  | 340          | No conocida   |
| Fluoranteno          | C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> (202,2) | 0,26                                       | 1,9*10 <sup>-3</sup>  | 384          | Nula          |
| Pireno               | C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> (202,2) | 0,135                                      | 2,5*10 <sup>-6</sup>  | 404          | Nula          |
| Benzo(a)antraceno    | C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> (228,3) | 9,4*10 <sup>-3</sup>                       | 1,0*10 <sup>-8</sup>  | 438          | Débil         |
| Benzo(a)pireno       | C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> (252,3) | 1,2*10 <sup>-3</sup>                       | 5,6*10 <sup>-9</sup>  | 495          | Fuerte        |
| Perileno             | C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> (252,3) | 4,01*10 <sup>-5</sup>                      |                       | 503          | Nula          |
| Benzo(b)fluoranteno  | C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> (252,3) | -  |                       |              | Moderada      |
| Benzo(g,h,i)perileno | C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> (276,3) | 7*10 <sup>-4</sup>                         | 1,0*10 <sup>-10</sup> |              | Nula          |

Fuente: Orozco, 2003

## Anexo 3. Distintas concentraciones de hidrocarburos y el efecto sobre el medio marino.







### Anexo 4. Biomarcadores y características de interés.

| Fracción                     | Compuesto<br>m/z                   | Características   | Utilidad   | Parámetros  | Limitaciones   |
|------------------------------|------------------------------------|---|--|---|--|
| Hidrocarburos Saturados (HS) | <p>m/z 113</p> <p>nalcanos</p>     | <p>Originados de ceras epicuticulares sintetizadas directamente por plantas superiores o a partir de la defuncionalización de ácidos, alcoholes, o ésteres. Los intervalos obtenidos dependen del tipo de fuente:</p> <p>C<sub>15</sub> a C<sub>25</sub>: MO Marina .</p> <p>C<sub>25</sub> a C<sub>33</sub>: MO Terrestre.</p> | <p>Permiten sugerir aporte de Materia Orgánica, etapas de madurez, considerando la predominancia de un intervalo específico de nalcanos.</p>   | <p>Índice de Carbono Preferencial (ICP) Según Bay &amp; Evans (1961)</p> $CPI = \frac{2(C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29})}{(C_{22} + 2(C_{24} + C_{26} + C_{28}) + C_{30})}$ <p>Según Philippi (1965)</p> $CPI = \frac{2(C_{29})}{(C_{28} + C_{30})}$ <p>Preferencia par o impar</p> $OEP = \frac{(C_{21} + 6C_{23} + C_{25})}{(4C_{22} + 4C_{24})}$ | <p>La preferencia entre cadenas disminuye con el aumento de la madurez. Procesos de alteración térmica y biodegradación.</p> <p>Implicaciones</p> <p>CIP y OEP ≈ 1 Alta</p> <p>Madurez</p> <p>CIP y OEP ≥ 1 Baja</p> <p>CIP y OEP ≤ 1 Ambiente Carbonatico o Hipersalino</p>                 |
|                              | <p>m/z 113</p> <p>Isoprenoides</p> | <p>Principal fuente: la cadena Fitol de la clorofila presente en organismos fototróficos. También la <i>archaea</i> y tocoferoles, se describen como fuente de Pristano (C<sub>19</sub>) y Fitano (C<sub>20</sub>)</p>  | <p>Son indicadores redox del ambiente de formación de la roca fuente, posible litología de la roca fuente y grado de madurez de la muestra</p> | <p>Relación Pristano/Fitano</p> $F/P = \frac{[Pristano]}{[Fitano]}$ <p>Relación Pristano/nC<sub>17</sub></p> $\frac{P}{nC_{17}} = \frac{[Pristano]}{[nC_{17}]}$ <p>Relación Fitano/nC<sub>18</sub></p> $\frac{F}{nC_{18}} = \frac{[Fitano]}{[nC_{18}]}$   | <p>Aporte variable de materia orgánica.</p> <p>Tasas diferenciales de generación temprana</p> <p>Variaciones al aumentar madurez.</p> <p>Implicaciones.</p> <p>P/F ≥ 3,0 Cond. Oxicas.</p> <p>P/F ≤ 0,8 Cond. Anoxicas. Ambiente Hipersalino/carbonatico.</p> <p>0,8 ≥ P/F ≤ 3,0 No Usar</p> |

Anexo 5. Biomarcadores y características de interés.

| Fracción                                   | Compuesto m/z  | Características   | Utilidad   | Parámetros   | Limitaciones  |
|--|--|---|--|--|---|
| <p><b>Hidrocarburos Saturados (HS)</b></p> | <p>m/z 191<br/> <b>Terpanos Tri, Tetra y Pentacíclicos</b></p> | <p>La mayoría se originan a partir de membranas lipídicas presentes en bacterias. Los terpanos Tricíclicos son cadenas de isoprenoides de C<sub>19</sub> a C<sub>34</sub>, estos se originan de a partir de un isoprenoide de 30 átomos de carbono, como el triciclohexaprenol, que puede sustituir membranas en las procariotas (MO Marina). Los Terpanos tetracíclicos se asocian a plantas superiores (MO Terrestre), son resistentes a la maduración y a la biodegradación. Los Terpanos Pentacíclicos proviene tanto de procariotas como de plantas superiores y se conocen como HOPANOS si sus cadenas se encuentran entre C<sub>27</sub> a C<sub>35</sub>.</p> | <p>Refleja condiciones deposicionales del ambiente de formación de la roca fuente y el aporte de MO. Permiten definir las condiciones de madurez asociadas a la muestra.</p> | <p>Aporte de MO<br/> Relación Terpanos Tricíclicos (TT<sub>2</sub>)<br/> <math>TT_2 = \frac{C_{24}}{C_{19}}</math></p> <p>Relación Terpanos Tetracíclicos (C<sub>24</sub>)<br/> <math>C_{24} = \frac{C_{27} + C_{28} + C_{29} + C_{30} + C_{31} + C_{32} + C_{33} + C_{34}}{C_{27} + C_{28} + C_{29} + C_{30} + C_{31} + C_{32} + C_{33} + C_{34}}</math></p> <p>Índice Homohopano (IH)<br/> <math>IH = \frac{C_{29}}{C_{34}}</math></p> <p><del><math>IH_2 = \frac{C_{29} + C_{30} + C_{31} + C_{32} + C_{33} + C_{34}}{C_{27} + C_{28} + C_{29} + C_{30} + C_{31} + C_{32} + C_{33} + C_{34}}</math></del></p> <p>Índice Oleano (IO)<br/> <math>IO = \frac{C_{27} + C_{28} + C_{29} + C_{30} + C_{31} + C_{32} + C_{33} + C_{34}}{C_{27} + C_{28} + C_{29} + C_{30} + C_{31} + C_{32} + C_{33} + C_{34}}</math></p> <p>Índice de Gammanerano (IG)<br/> <math>IG = \frac{C_{29} + C_{30} + C_{31} + C_{32} + C_{33} + C_{34}}{C_{27} + C_{28} + C_{29} + C_{30} + C_{31} + C_{32} + C_{33} + C_{34}}</math></p> <p>Definición etapas de madurez<br/> Isomerización de Hopanos (ISH)<br/> <math>ISH = \frac{C_{25} + C_{22R}}{C_{25} + C_{22R}}</math></p> | <p>-(TT, C<sub>24</sub>) Válidos para etapas avanzadas de madurez.<br/> -IH puede verse afectado debido a la madurez térmica.<br/> -IO depende de la edad de la -MO (Cretácico en adelante), sin embargo su ausencia no indica una roca fuente más antigua.<br/> -IG se puede ver afectado por la simetría de las señales y por la elución con otras fracciones.<br/> -ISH se puede ver afectada por la litología y la temperatura necesaria para alcanzar el equilibrio químico de isomerización.<br/> - IM depende parcialmente del aporte de MO o del ambiente deposicional.<br/> Implicaciones</p> <p>-TT<sub>2</sub> <math>\nabla</math> F Carbonática<br/> - IH<sub>2</sub> ≥ 0.8 } Carbonatos<br/> - IH<sub>2</sub> ≥ 0.6 } Marinos</p> <p>ISH<br/> 0.5-0.54<br/> Mad. Inc.<br/> 0.57-0.62<br/> Mad. Alta</p> <p>Relación Ts/(Tm+Tm) (dependiendo de la litología de la roca fuente)</p> |

## Anexo 6. Biomarcadores y características de interés.

| Fracción                            | Compuesto m/z                      | Características  | Utilidad  | Parámetros   | Limitaciones  |
|-------------------------------------|------------------------------------|--|---|--|---|
| <b>Hidrocarburos Saturados (HS)</b> | <b>m/z 217</b><br><b>Esteranos</b> | Derivados de la defuncionalización de los esteroides presentes en organismos marinos y terrestres.<br>Se presentan dos tipos de isómeros:<br>1_ _ Ópticos<br>2_ _ Geométricos<br>Principales esteroides presentes en organismos:<br>Colesterol (C <sub>27</sub> ): Algas rojas<br>Ergosterol (C <sub>28</sub> ): Algas<br>Fucosterol(C <sub>29</sub> ): Algas Marrones<br>Campesterol (C <sub>28</sub> ),<br>β-sitosterol(C <sub>29</sub> ), y<br>Estigmasterol (C <sub>29</sub> ): Plantas terrestres | Predicir condiciones de aporte de MO, considerando el dominio de un esterano respecto a otro.<br>Establecer etapas de madurez por no poseer pares de isómeros.<br>Mediante diagramas ternarios se pueden hacer correlaciones crudo/roca fuente.<br>Utilizados para diferenciar ambientes depositacionales de rocas fuente y crudos.<br>Se puede definir edad de los crudos. | Definición de edad<br>Relación C <sub>28</sub> /C <sub>29</sub><br>Aporte de MO<br>Índice de Esteranos (IE) 30C<br>$IE = \frac{C_{30}}{(C_{27} + C_{28})}$<br>Etapas de madurez<br>Isomerización Esteranos (IsoE)<br>$IsoE = \frac{20S}{(20S + 20R)}$<br>$IsoE = \frac{PP}{(PP + \alpha\alpha)}$ | Los tiempos de retención entre los esteroisómeros ααC <sub>20</sub> R y αβC <sub>20</sub> R son prácticamente idénticos a la de los mismos esteroisómeros para el 24-propilcolestano.<br>Las tasas de isomerización de los isómeros geométricos se pueden ver afectadas por variaciones de organofacies, meteorización y biodegradación.<br>Los isómeros geométricos alcanzan el equilibrio más rápido que lo ópticos y estos últimos son independiente de la fuente de materia orgánica. |

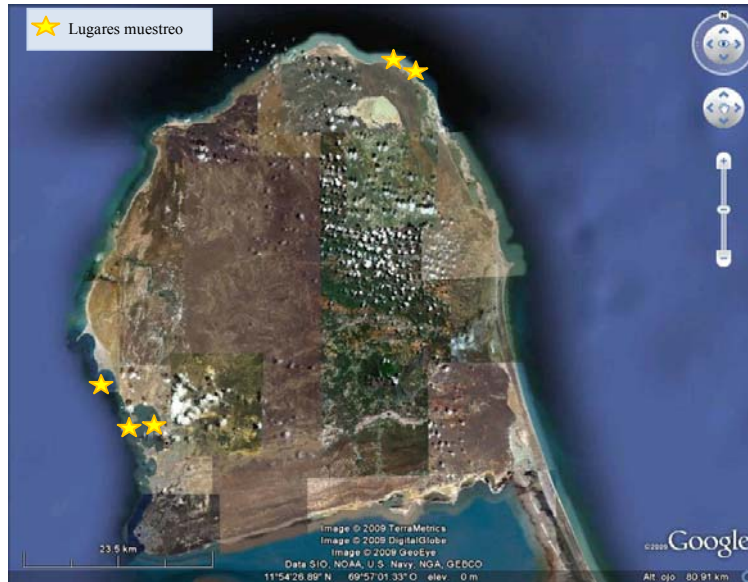
## Anexo 7. Marcadores aromáticos de interés y sus características

| Fracción                      | Compuesto m/z          | Características   | Utilidad  | Parámetros  | Limitaciones   |
|-------------------------------|------------------------|---|---|---|--|
| Hidrocarburos Aromáticos (HA) | m/z 192                | Los fenantrenos provienen tanto de los esteroides como de los terpenoides, de fuente biológica. Los homólogos metilados sufren cambios progresivos con el aumento de la temperatura. Asociado a la madurez del crudo o de la roca fuente. | Permiten sugerir etapa de madurez de la muestra, se puede relacionar con los valores de refractancia de la vitrinita (Ro) obteniéndose una refractancia calculada para definir madurez del crudo o roca fuente. | Etapas de madurez<br>Índice de Metilfenantreno (1) (MPI-1)<br>$MPI-1 = \frac{1.5 \times [2-MP+3-MP]}{[P+1-MP+9-MP]}$<br>Refractancia de la vitrinita calculada (%Rc)<br>$Rc1 = 0.60MPI - 1 + 0.40$<br>$Rc2 = -0.60MPI + 2, 30$<br>Se usa Rc1 cuando $MPR < 2,2$<br>Se usa 2 cuando $MPR > 2,9$<br>$MPR = \frac{2-MP}{1-MP}$ | Muestra con igual madurez pueden presentar MPI idénticos. El MPI se puede ver afectado por variaciones en el tipo de MO o en la litología, lo mismo ocurre con la migración. |
|                               | m/z 178<br>Fenantrenos |   |   |   |  |

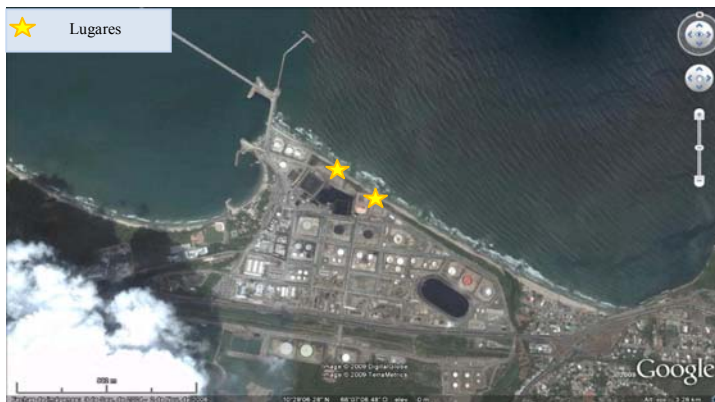
| Fracción                      | Compuesto m/z                               | Características  | Utilidad   | Parámetros  | Limitaciones   |
|-------------------------------|---|--|--|---|--|
| Hidrocarburos Aromáticos (HA) | m/z 253<br>Esteroides<br>Monaromáticos (MA) | Los TA son producidos por la maduración de los esteroides (MA), que pierden un grupo metil y el centro asimétrico que se tiene en el C5. Tanto los MA y los TA sufren rupturas de las cadenas de carbono por aumento la madurez térmica. Dicha ruptura es un resultado de la conversión de las cadenas largas en cortas. La degradación térmica preferencial de las cadenas largas respecto a las cortas o ambas. En el caso de los TA, se debe añadir el hecho de que estos se derivan de los MA. | Los MA y los TA permiten establecer de manera específica las etapas de madurez. Además los MA son útiles para definir el tipo de materia orgánica ya que los esteroides MA de 29 átomos de carbono son mas comunes en materia orgánica de origen terrestre | Relación específica para crudos o rocas que se encuentran en etapas de madurez de inmaduras a maduras<br>$TA = \frac{C28-TA}{MA (C29-MA+C28-TA)}$<br>$\frac{MA(I)}{MA(+II)} = \frac{C21-MA+C22-MA}{\Sigma(C27-C29/MA)}$<br>$\frac{TA(I)}{TA(+II)} = \frac{(C20 + C21) TA}{\Sigma C26-C28 (20S+20R)TA}$<br>$\frac{TA(I)}{TA(+II)} = \frac{C20}{C20+C28 (20R)}$<br>Su uso se recomienda en muestra de madurez que se encuentre en un rango que va desde ventana de petróleo a tardía. | TAMMA puede verse afectado por la interacción que desarrolla el bitumen con las fracciones más polares (TA), lo que genera que estos sean retenidos en el bitumen en comparación con el bitumen expulsado.<br><br>Tanto MA(I)/MA(+II) como TA(I)/TA(+II) se ven afectados por el aporte de MO. |
|                               | m/z 231<br>Esteroides<br>Triaromáticos (TA) |  |  |   |  |

## Anexo 8. Playas de muestreo

Península de Paraguana Estado Falcón



El Palito Estado Carabobo



Macuro Estado Sucre

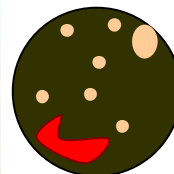


## Anexo 9. Características físicas de cada uno de los grupos de breas

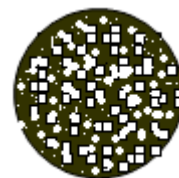
Las características físicas de las breas varían en cada una de las muestras, inclusive en aquellas ubicadas en una misma playa, a continuación se describirán las características más resaltantes de las muestras colectadas para el estudio:

### Grupo I

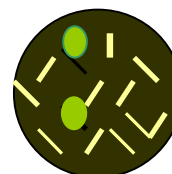
Muestra de Brea: (AA2)  
Playa: Amuaicito- Amuay Punto Fijo Falcón  
Muestra N°: 2  
Color: Negro brillante  
Olor: fuerte "alquitrán"  
Textura: exterior Duro, viscoplastica en el interior  
Restos: cochas y coral.  
Observaciones: mancha los dedos



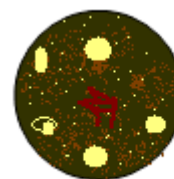
Muestra de Brea: (EP1)  
Playa: El Palito Puerto Cabello  
Muestra N°: 1  
Color: Negro-marrón oscuro  
Olor: fuerte "alquitrán"  
Textura: Liquida, viscosa  
Restos: arenas  
Observaciones: La cantidad de arena de la muestra es >>>que la cantidad de extracto orgánico que puede ser extraído



Muestra de Brea: (EP2)  
Playa: El Palito Puerto Cabello  
Muestra N°: 2  
Color: Negro  
Olor: fuerte "Descomposición"  
Textura: Liquida,  
Restos: Palos y hojas  
Observaciones: cantidad palos es considerable

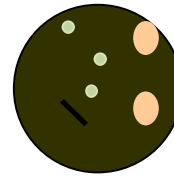


Muestra de Brea: (LT1)  
Playa: Los Taques Punto Fijo Falcón  
Muestra N°: 1  
Color: Negro mate exterior, y brillante interior  
Olor: moderado "alquitrán"  
Textura: exterior Duro, viscoplastica el interior  
Restos: arenas, conchas y coral.  
Observaciones: mancha los dedos



## Grupo II

Muestra de Brea: (AA1)  
Playa: Amuaicito- Amuay Punto Fijo Falcón  
Muestra N°:1  
Color: Negro brillante  
Olor: fuerte "alquitrán"  
Textura: Exterior duro, en el interior viscoplastica  
Restos: restos de palos, corales y rocas  
Observaciones: mancha los dedos



Muestra de Brea: MA1  
Playa: Macuro -sucre  
Muestra N°:1  
Color: Negro brillante  
Olor: moderado "alquitrán"  
Textura: Pegajosa, viscoplastica,  
Restos: rocas mediano tamaño  
Observaciones: mancha los dedos



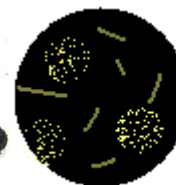
Muestra de Brea: PA2  
Playa: El Playon Punto Fijo Falcón  
Muestra N°:2  
Color: Negro brillante  
Olor: casi imperceptible a "alquitrán"  
Textura: dura poco Pegajosa,  
Restos: rocas y conchas mediano tamaño  
Observaciones: mancha poco los dedos



Muestra de Brea: SR'1  
Playa: Cabo San Román Playa Este Punto Fijo  
Muestra N°: 1  
Color: Negro brillante  
Olor: moderado "alquitrán"  
Textura: Pegajosa, viscoplastica,  
Restos: pocos restos de palos, rocas.  
Observaciones: mancha los dedos

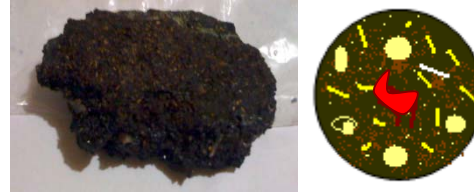


Muestra de Brea: SR'2  
Playa: Cabo San Román Playa Este Punto Fijo  
Muestra N°: 2  
Color: Negro brillante  
Olor: poco moderado "alquitrán"  
Textura: seca poco Pegajosa, poco viscoplastica  
Restos: pocos restos de palos, rocas.arena,  
Observaciones: disgregable, mancha los dedos



Grupo III

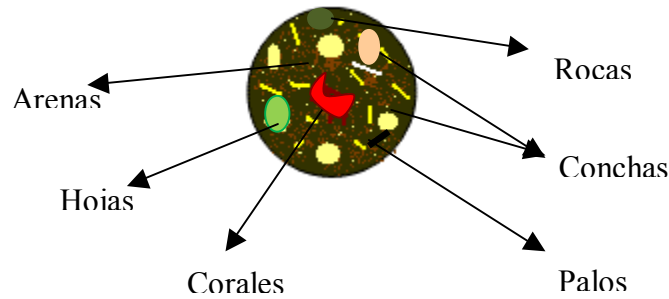
Muestra de Brea: SR1  
 Playa: Cabo San Román Punto Fijo Falcón  
 Muestra N°: 1  
 Color: Negro brillante  
 Olor: moderado "alquitrán"  
 Textura: Dura exterior, viscoplastica,  
 Restos: restos de palos, cochas y coral.  
 Observaciones: mancha los dedos



Muestra de Brea: PA1  
 Playa: El Playon Punto Fijo Falcón  
 Muestra N°:1  
 Color: Negro brillante  
 Olor: poco "alquitrán"  
 Textura: Pegajosa, viscoplastica,  
 Restos: conchas y rocas  
 Observaciones: mancha los dedos



Leyenda:



**Anexo 10 . Cuadro resumen de las especificaciones y características de las muestras**

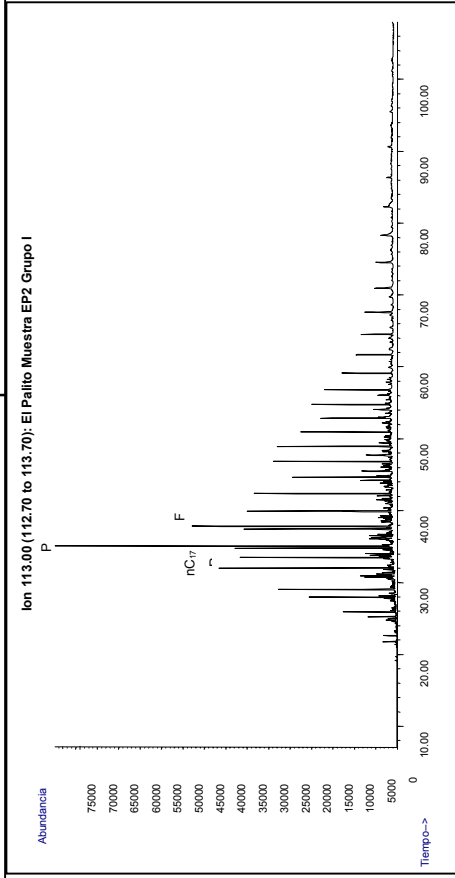
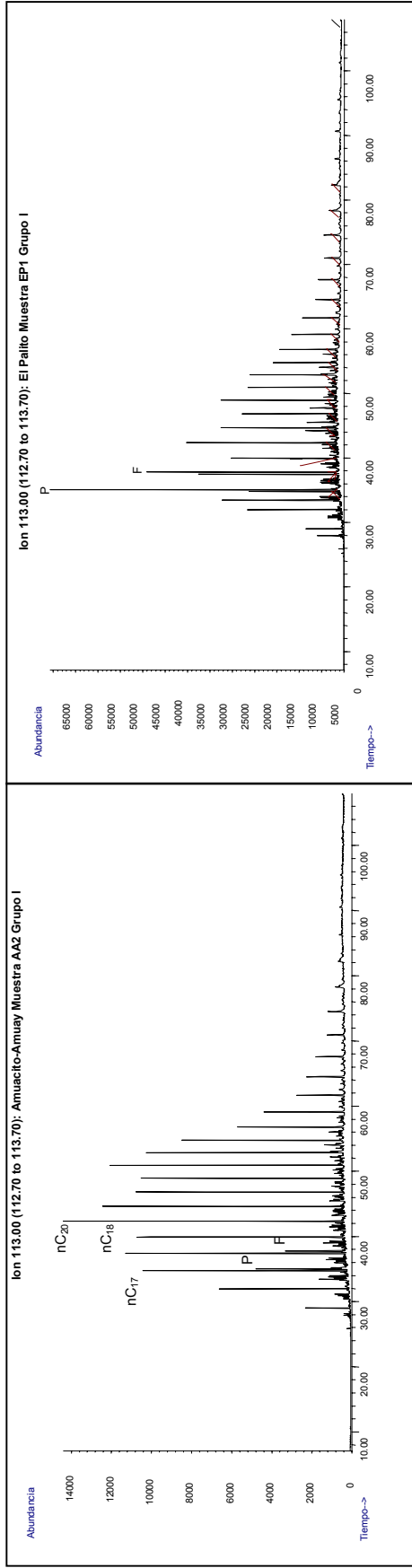
| ID   | Playa                            | N° Muestra | RES    | %Res | Observaciones (olor; residuos; aspecto)                  |
|------|----------------------------------|------------|--------|------|--|
| *AA1 | Amuaicito Amuay Falcón           | 1          | 0,9575 | 95   | fuerte; conchas, rocas y arenas; solido                  |
| AA2  | Amuaicito Amuay Falcón           | 2          | 0,4891 | 91   | fuerte; arenas y rocas; solido                           |
| EP1  | El Palito Puerto Cabello         | 1          | 0,9249 | 94   | olor fuerte; gran contenido de arena; aspecto semisólido |
| EP2  | El Palito Puerto Cabello         | 2          | 1,7682 | 85   | fuerte; poco contenido de arenas; liquido                |
| LT1  | Los Taques Falcón                | 1          | 0,4087 | 87   | suave; roca; solido                                      |
| *M1  | Macuro sucre                     | 1          | 0,4284 | 86   | fuerte; rocas de mediano tamaño; semisólido              |
| PA1  | El Playón Amuay Falcón           | 1          | 0,3592 | 71   | fuerte; conchas y arenas; solido                         |
| PA2  | El Playón Amuay Falcón           | 2          | 0,4531 | 87   | suave; arenas y conchas; solido                          |
| SR1  | 1 <sup>ra</sup> San Román Falcón | 1          | 0,3986 | 78   | medianamente suave; conchas y arenas; solido             |
| SR'1 | 2 <sup>da</sup> San Román Falcón | 1          | 0,0843 | 60   | suave; conchas; solido                                   |
| SR'2 | 2 <sup>da</sup> San Román Falcón | 2          | 0,1263 | 71   | suave; conchas; solido                                   |

\* promedio de triplicados

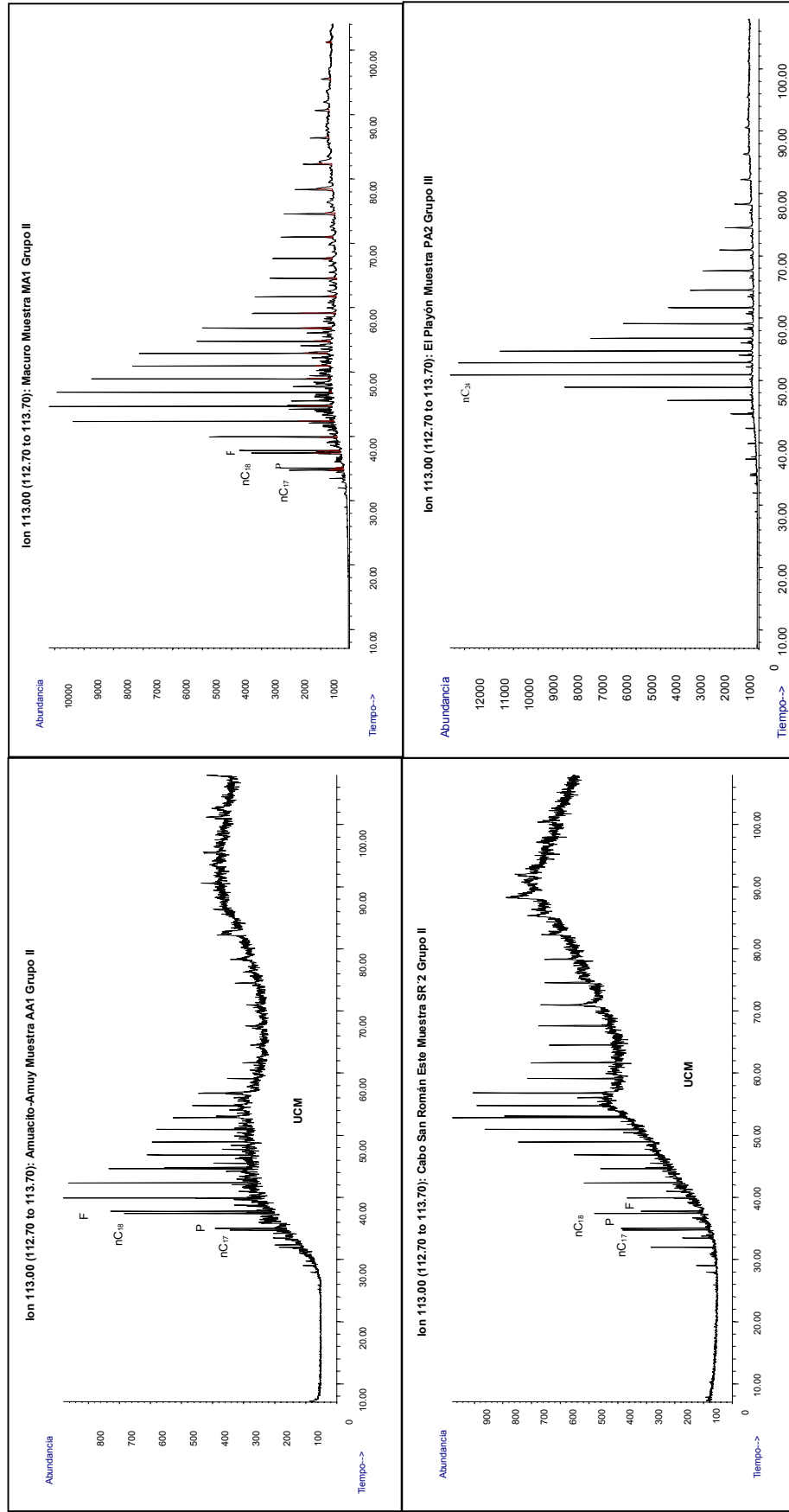
El ID se refiere a: Ejemplo **SR'1**; (**SR**) playa San Roman; (') 2da playa; (**1**) N° de muestra: 1



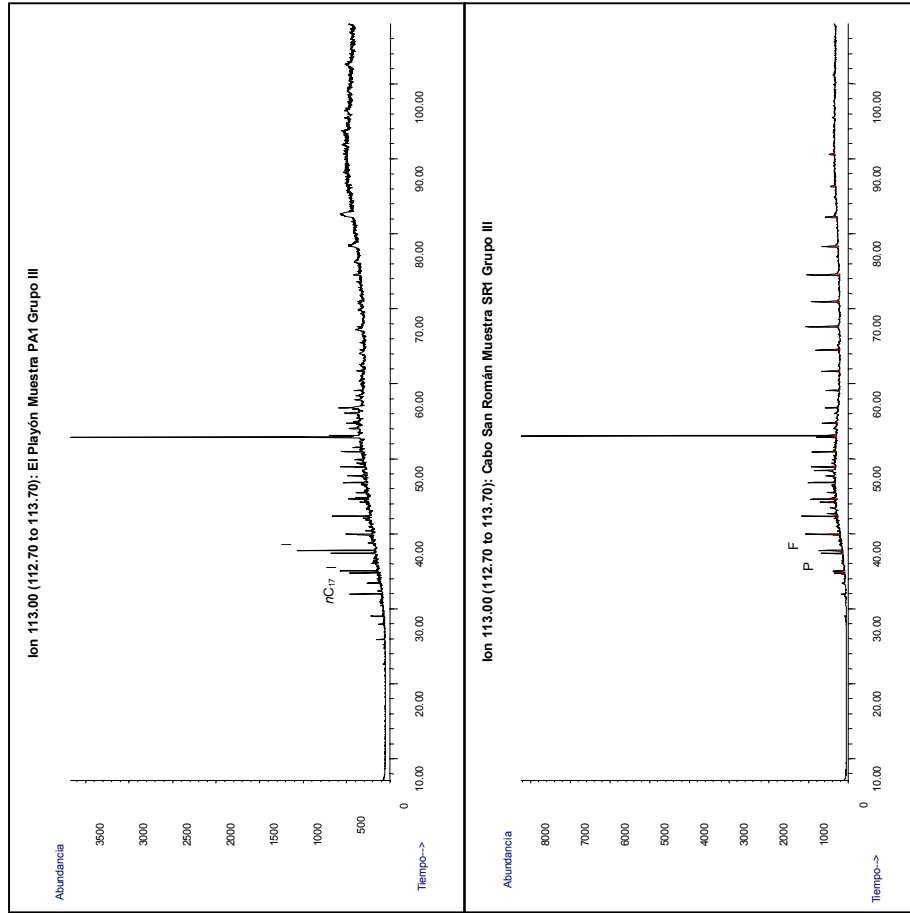
**Anexo 10. Fragmentogramas correspondientes al ion 113 de la fracción saturada de todas las breas correspondientes al grupo I**



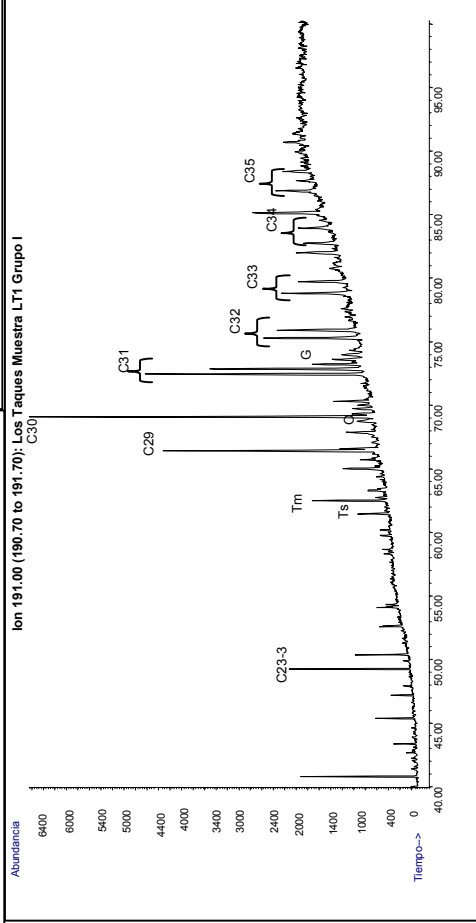
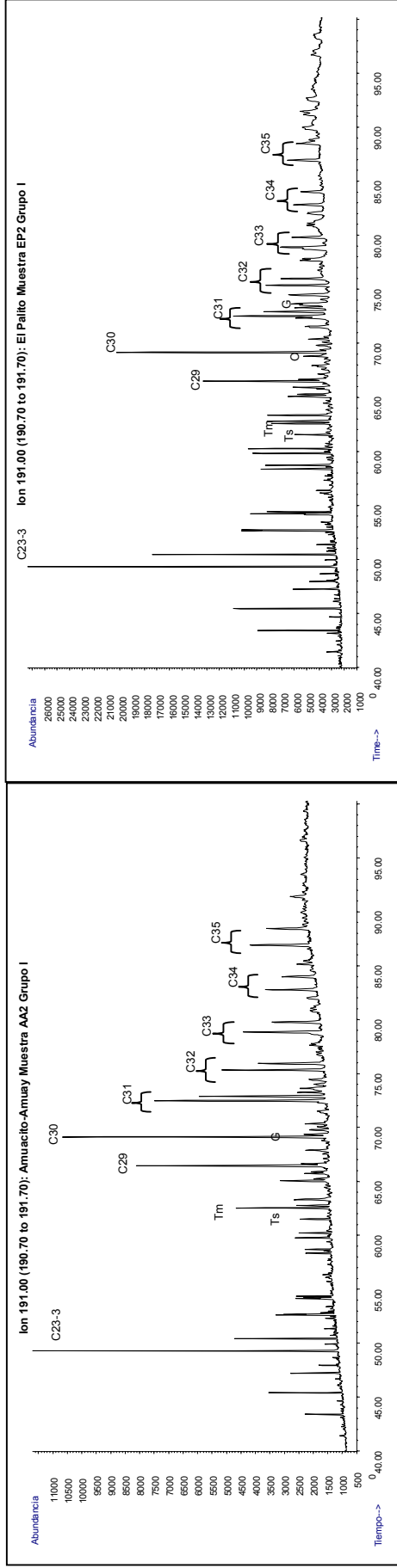
**Anexo 11. Continuación fragmentogramas correspondientes al ion 113 de la fracción saturada de las breas del grupo II**



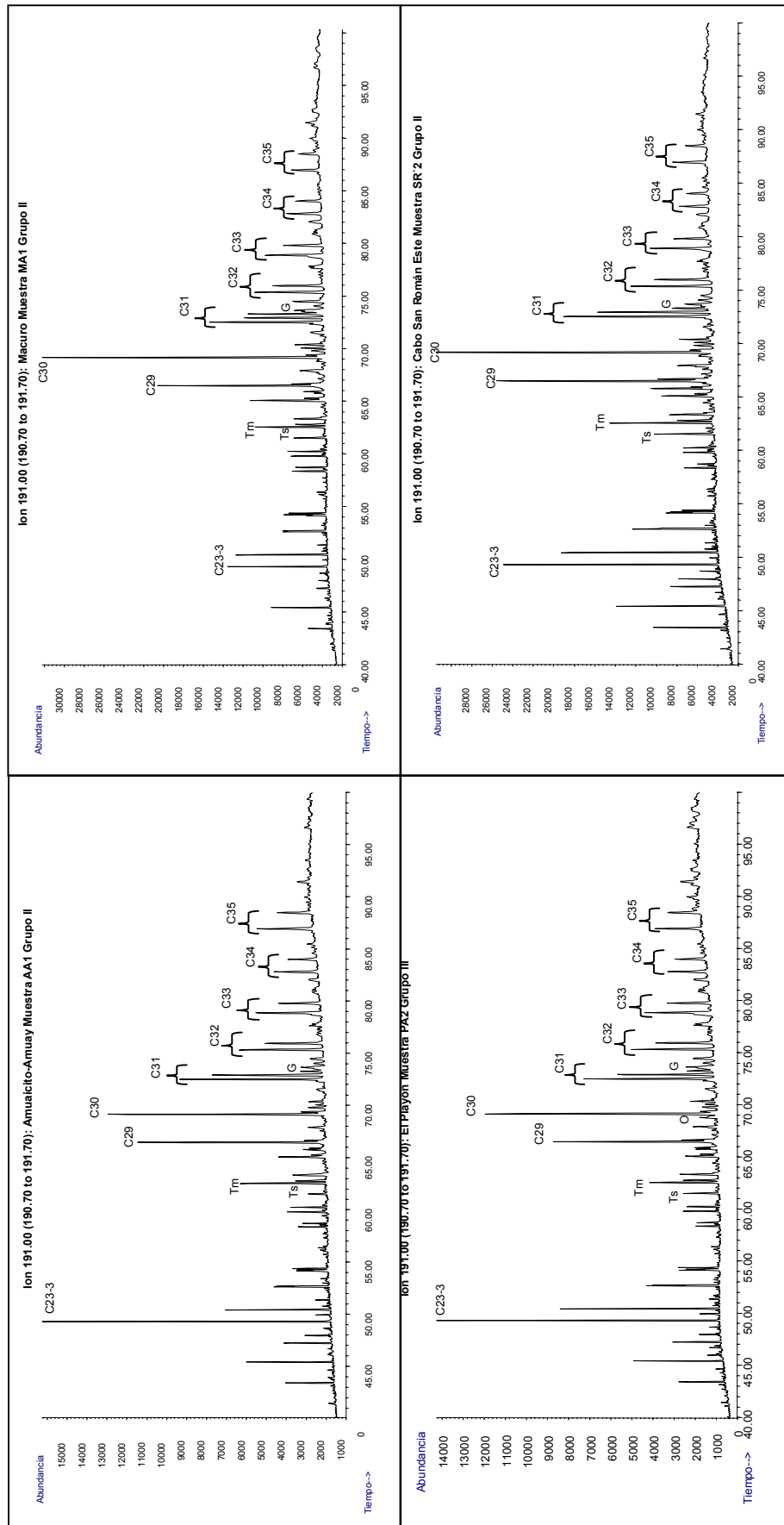
**Anexo 12. Continuación fragmentogramas correspondientes al ion 113 de la fracción saturada de las breas del grupo III**



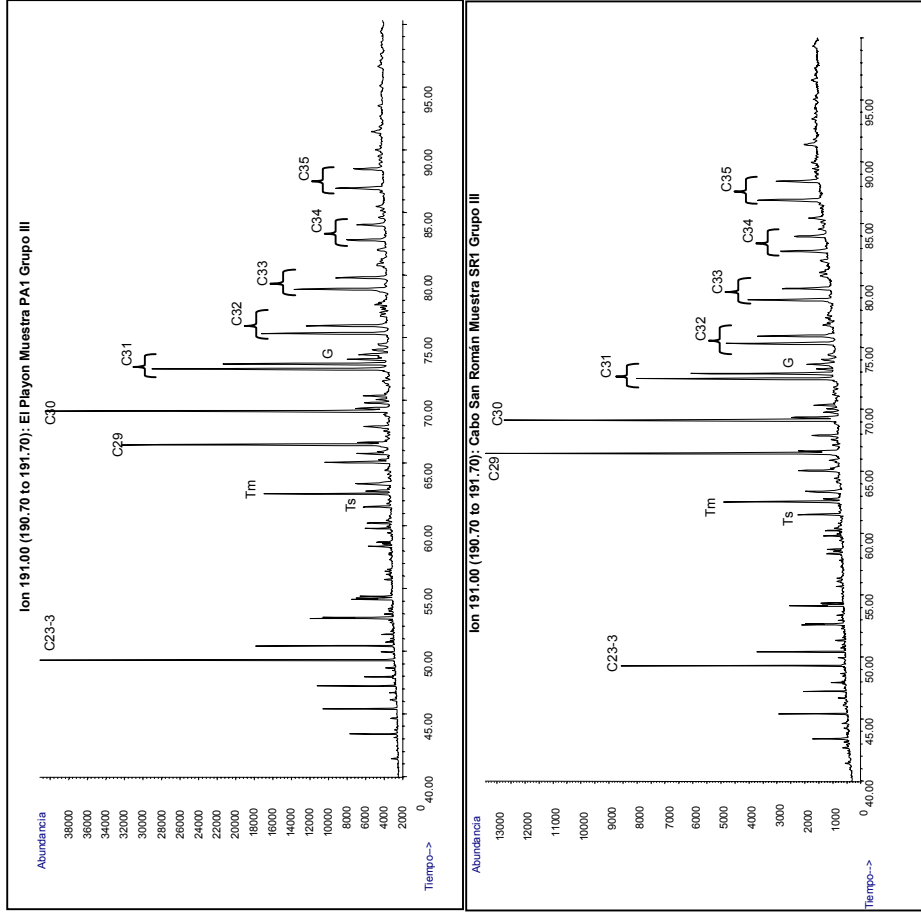
**Anexo 13. Continuación fragmentogramas correspondientes al ion 191 de la fracción saturada de las breas del grupo I**



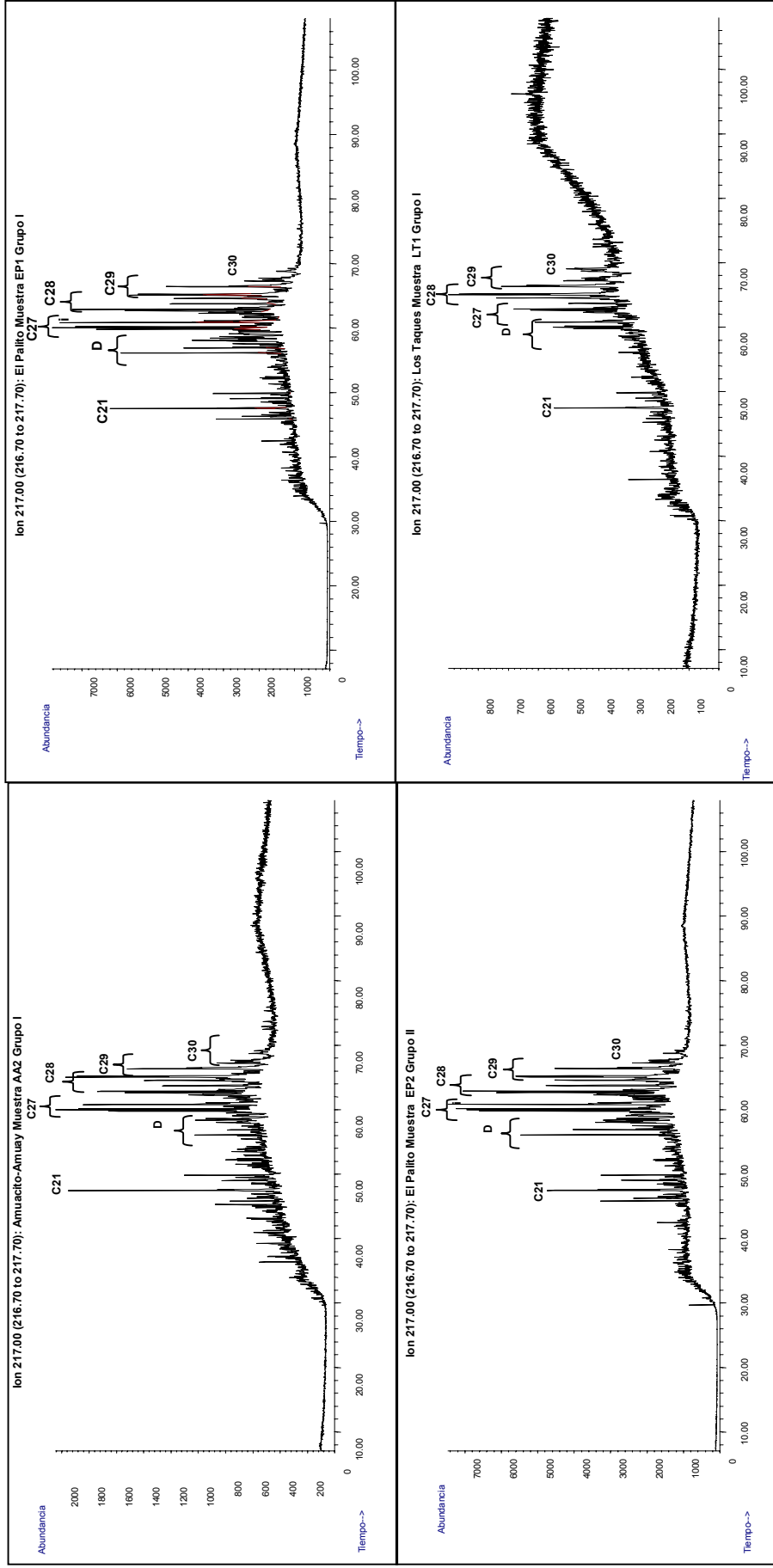
**Anexo 14. Continuación fragmentogramas correspondientes al ion 191 de la fracción saturada de las breas del grupo II**



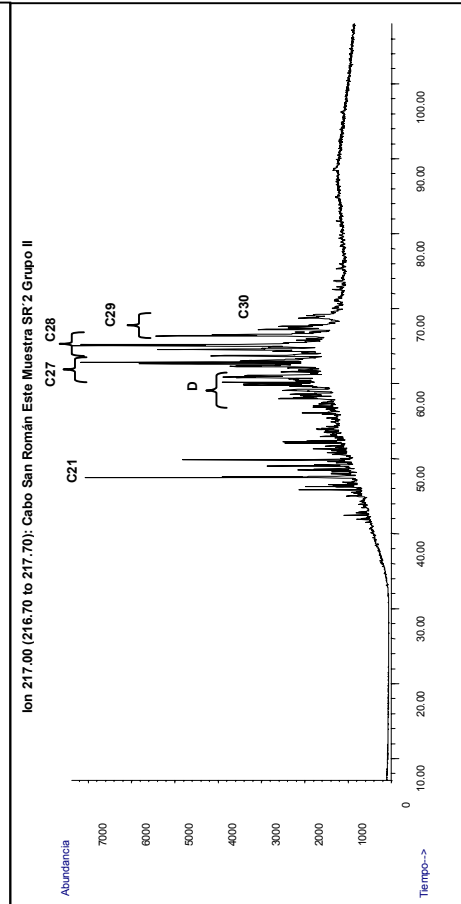
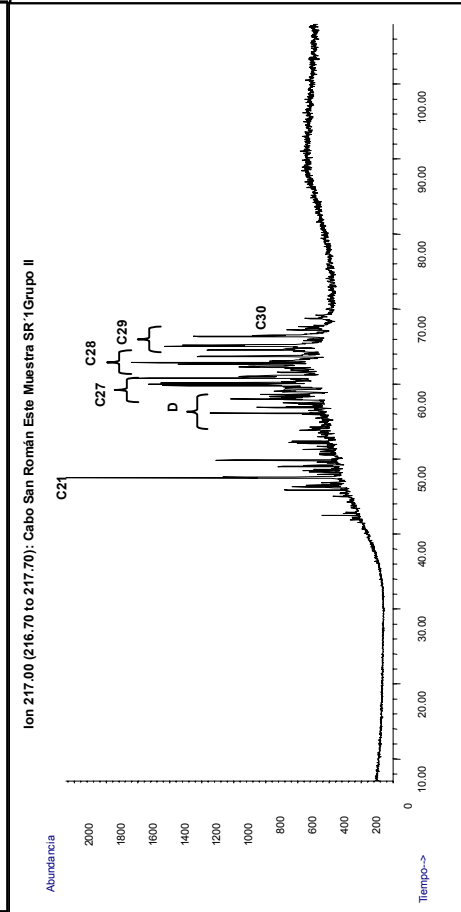
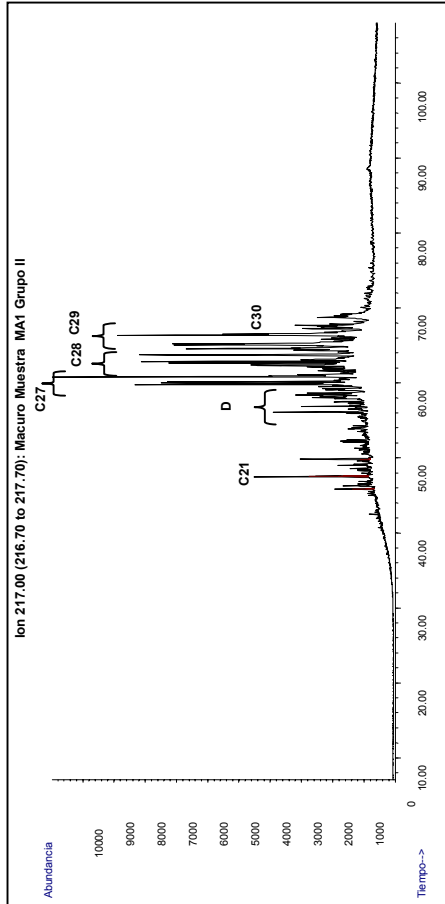
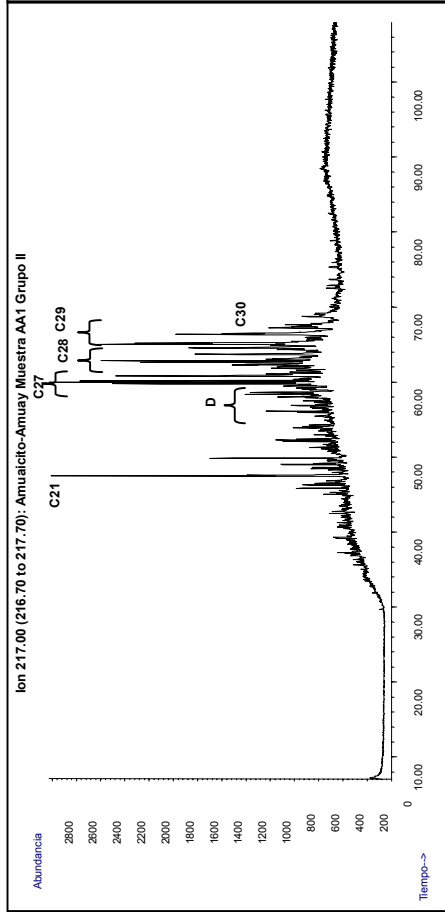
**Anexo 15. Continuación fragmentogramas correspondientes al ion 191 de la fracción saturada de las breas del grupo III**



**Anexo 16. Fragmentogramas correspondientes al ion 217 de la fracción saturada de las breas del grupo I**

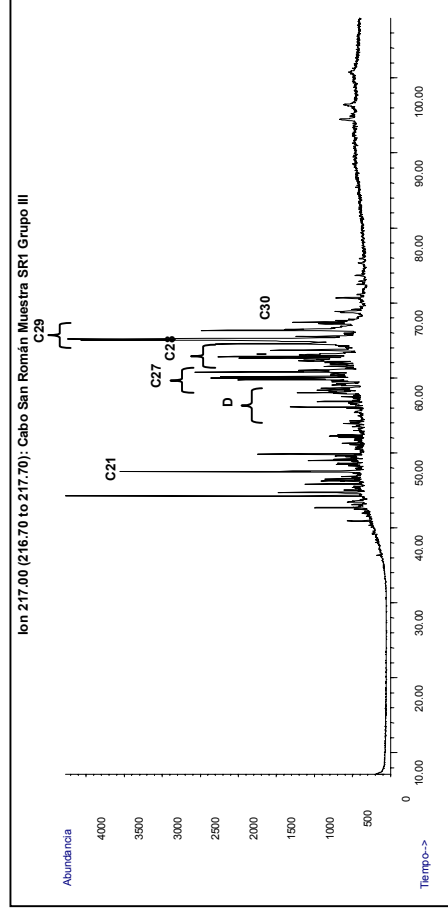
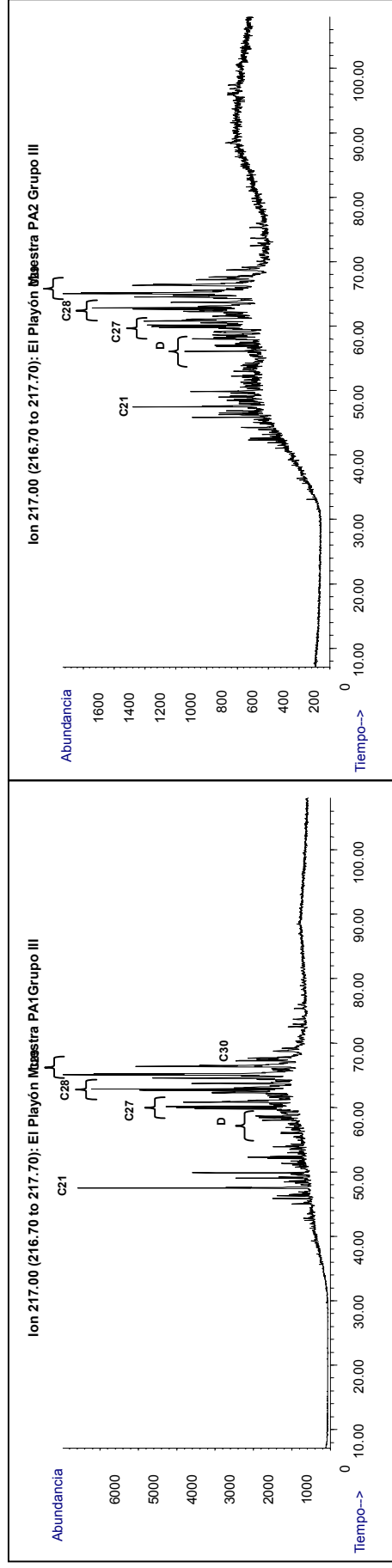


**Anexo 17. Fragmentogramas correspondientes al ion 217 de la fracción saturada de las breas del grupo II**

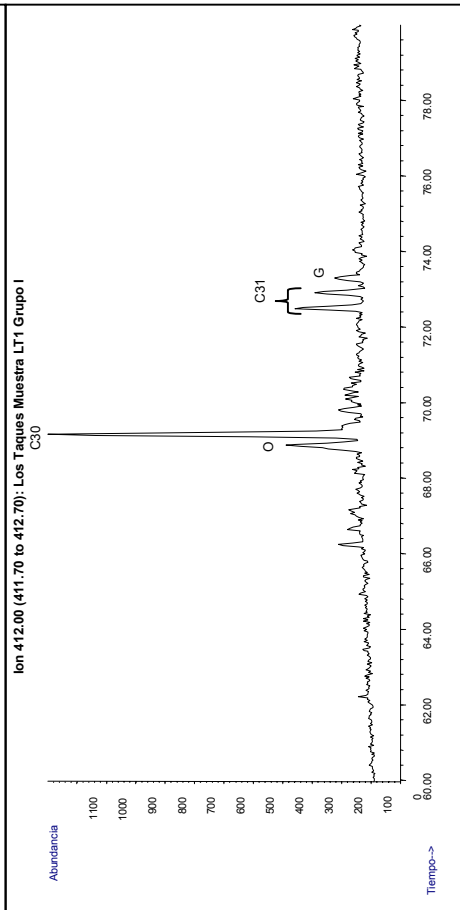
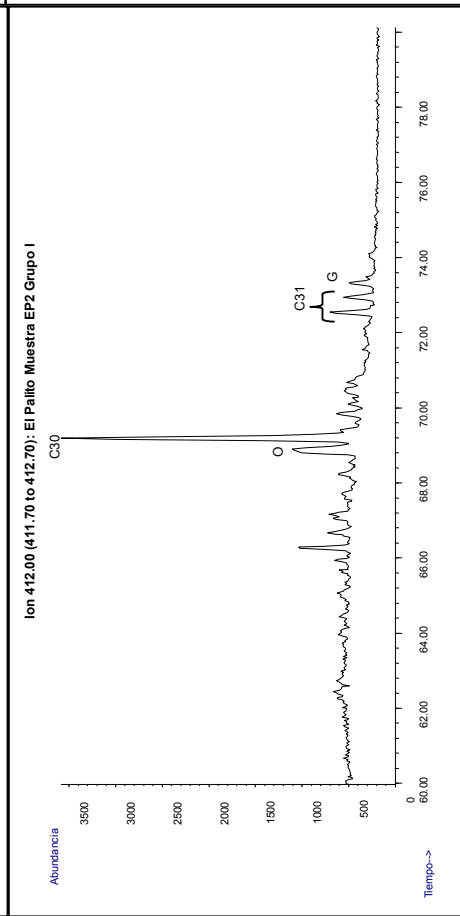
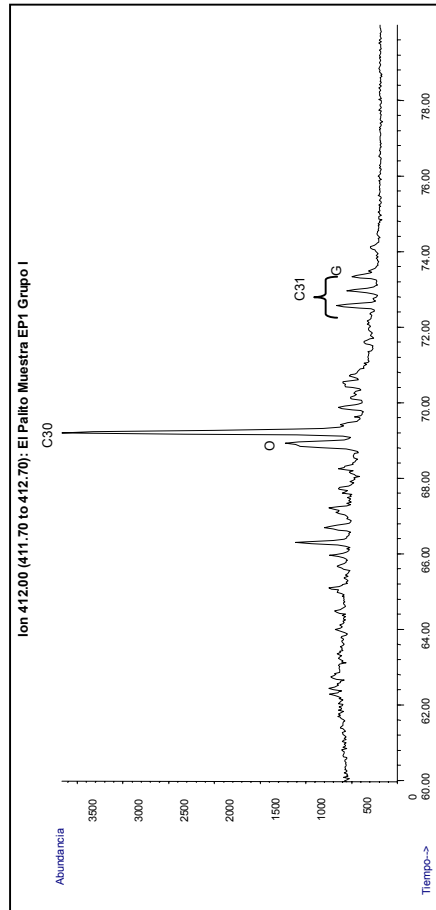
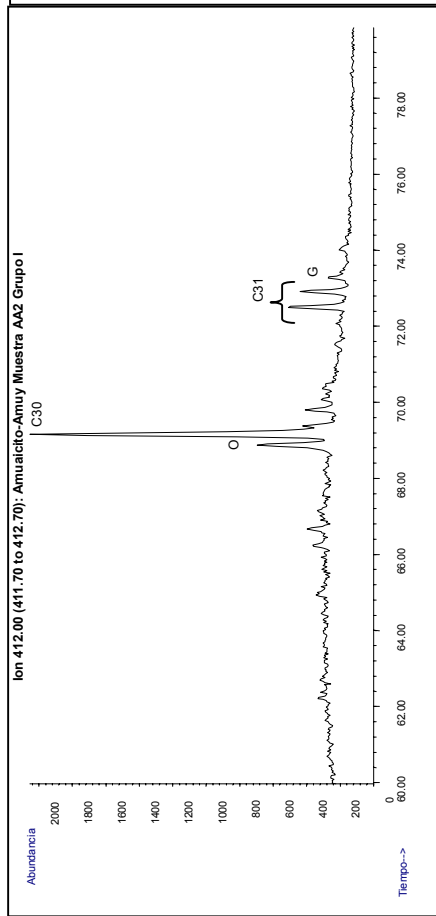




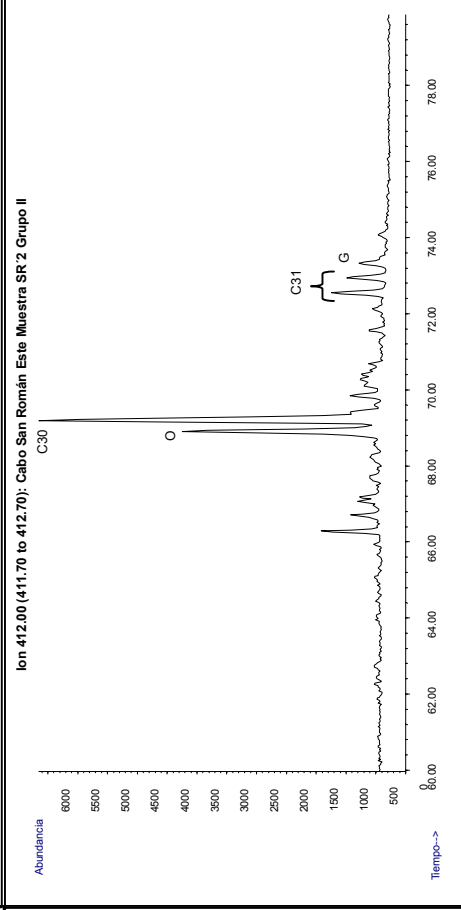
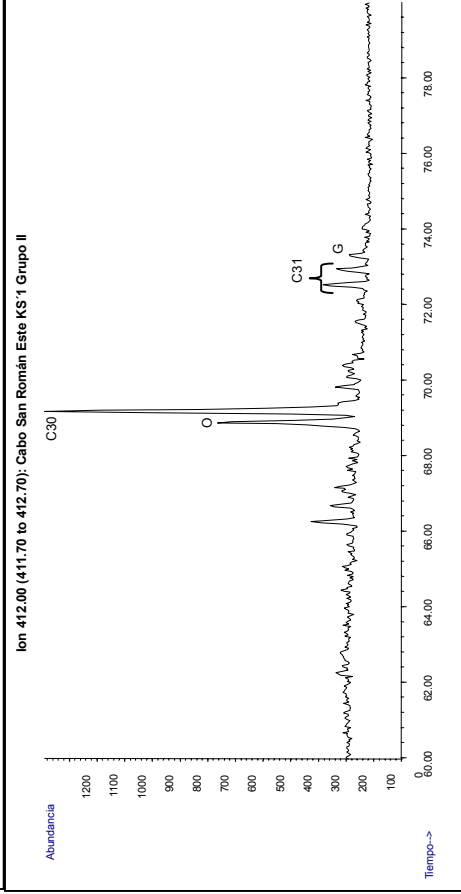
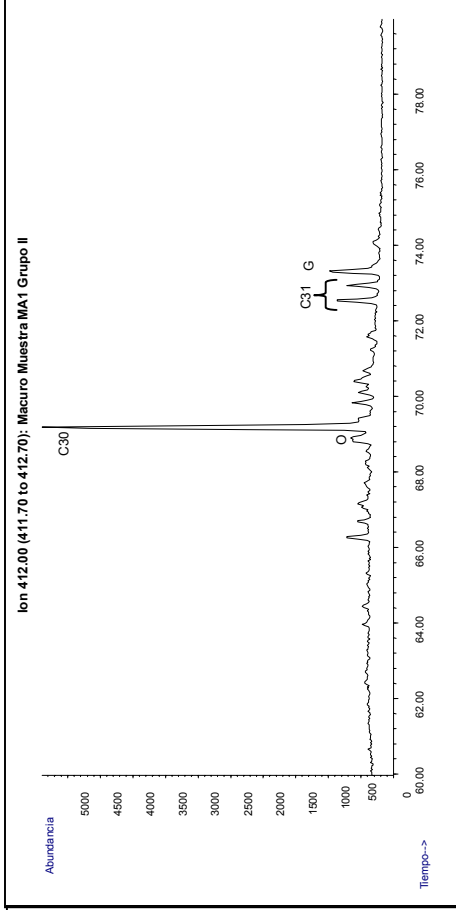
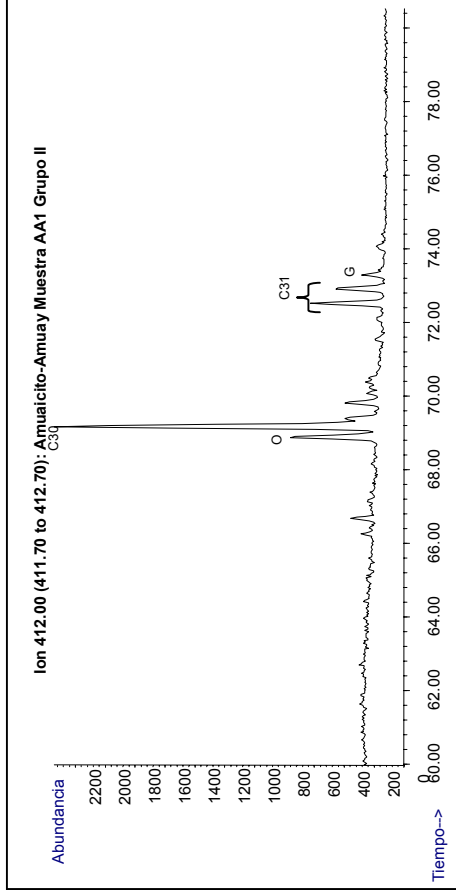
**Anexo 18. Fragmentogramas correspondientes al ion 217 de la fracción saturada de las breas del grupo II y III**



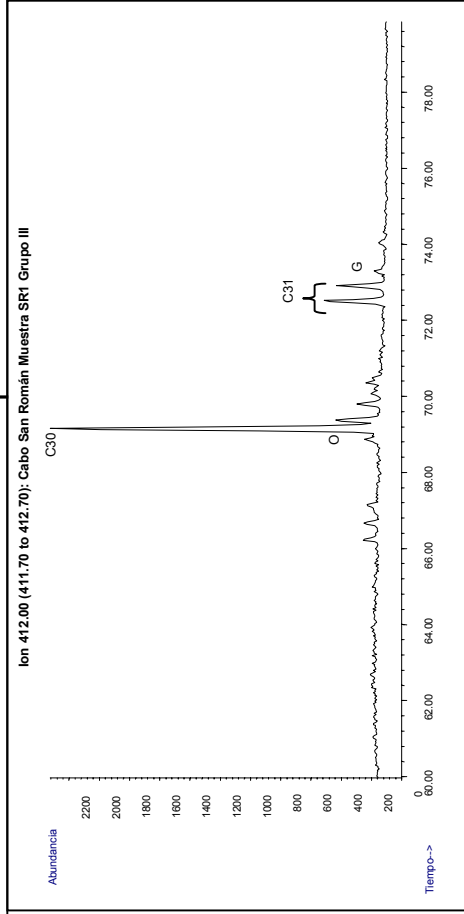
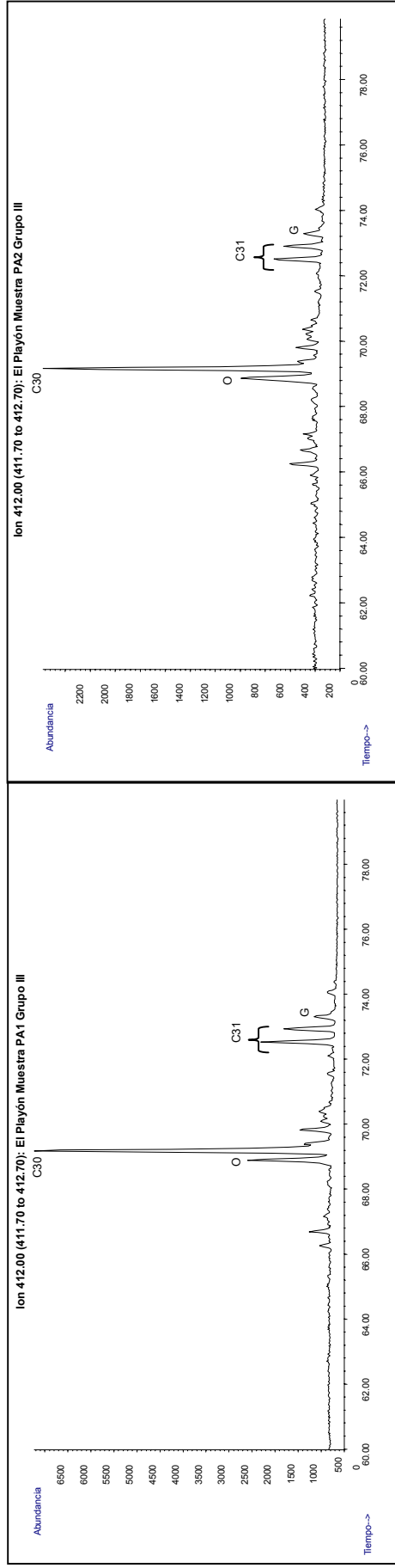
**Anexo 19. Fragmentogramas correspondientes al ion 412 de la fracción saturada de las breas del grupo I**



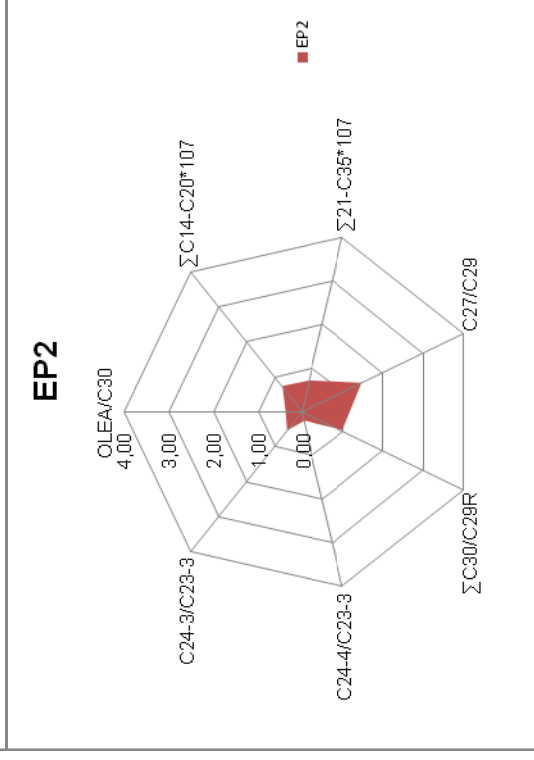
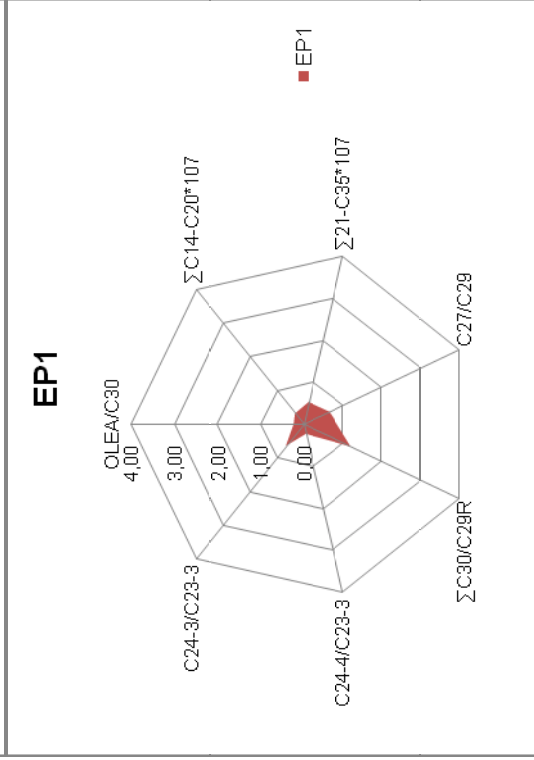
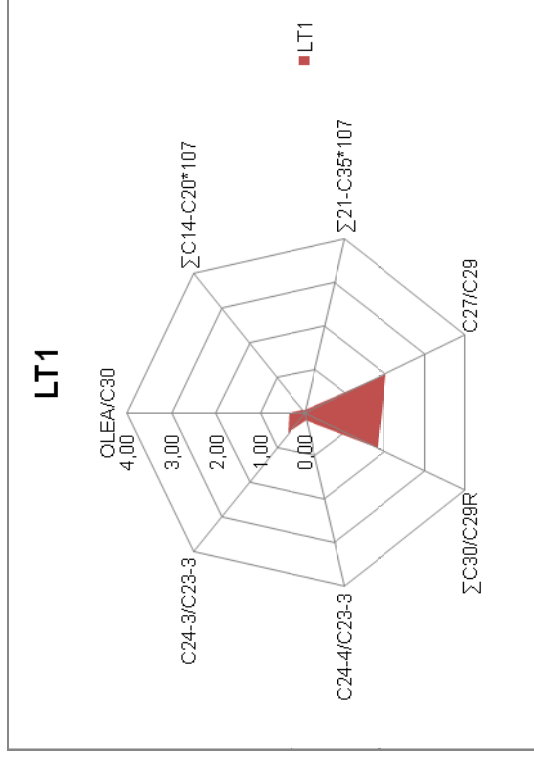
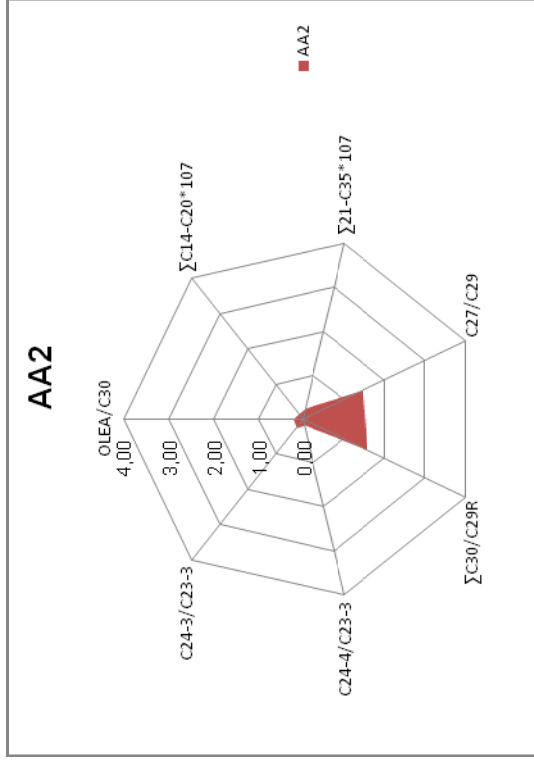
**Anexo 20. Fragmentogramas correspondientes al ion 412 de la fracción saturada de las breas del grupo II**



**Anexo 21. Fragmentogramas correspondientes al ion 412 de la fracción saturada de las breas del grupo III**

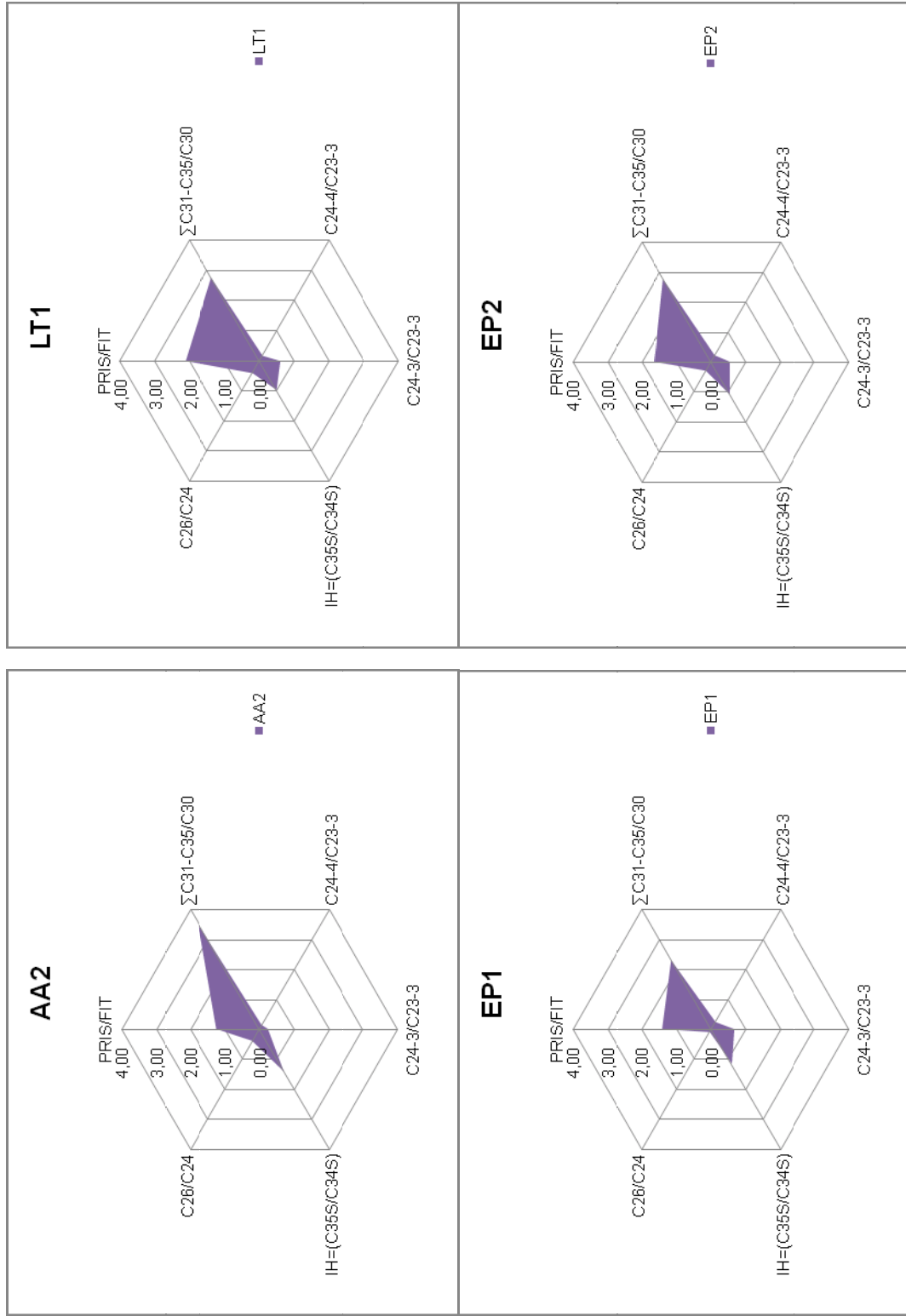


**Anexo 22. Diagramas de estrellas de parámetros para indicar materia orgánica de las muestras del grupo I**

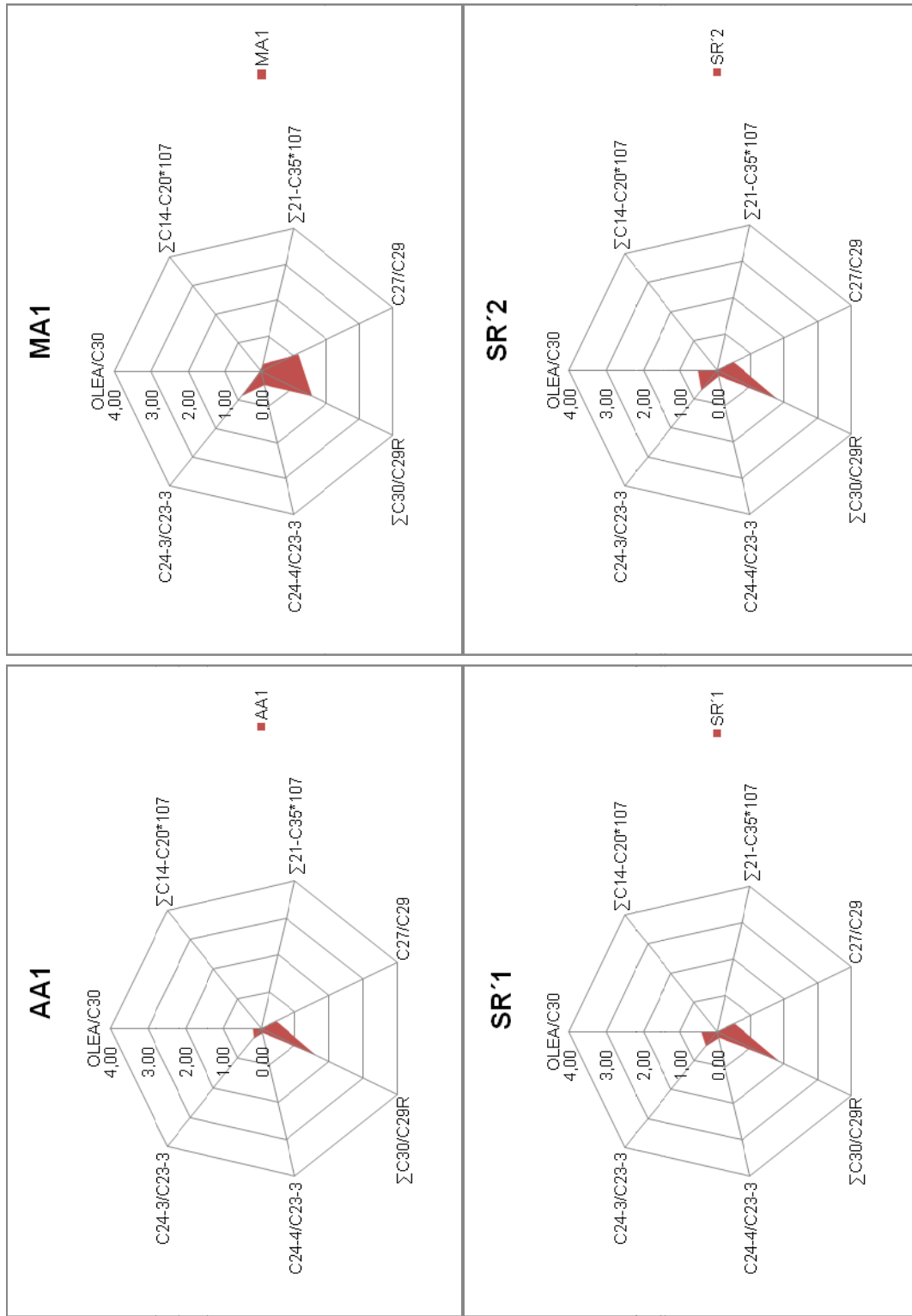




**Anexo 24. Diagramas de estrellas de los parámetros utilizados para indicar condiciones paleoambientales de las muestras del grupo I**

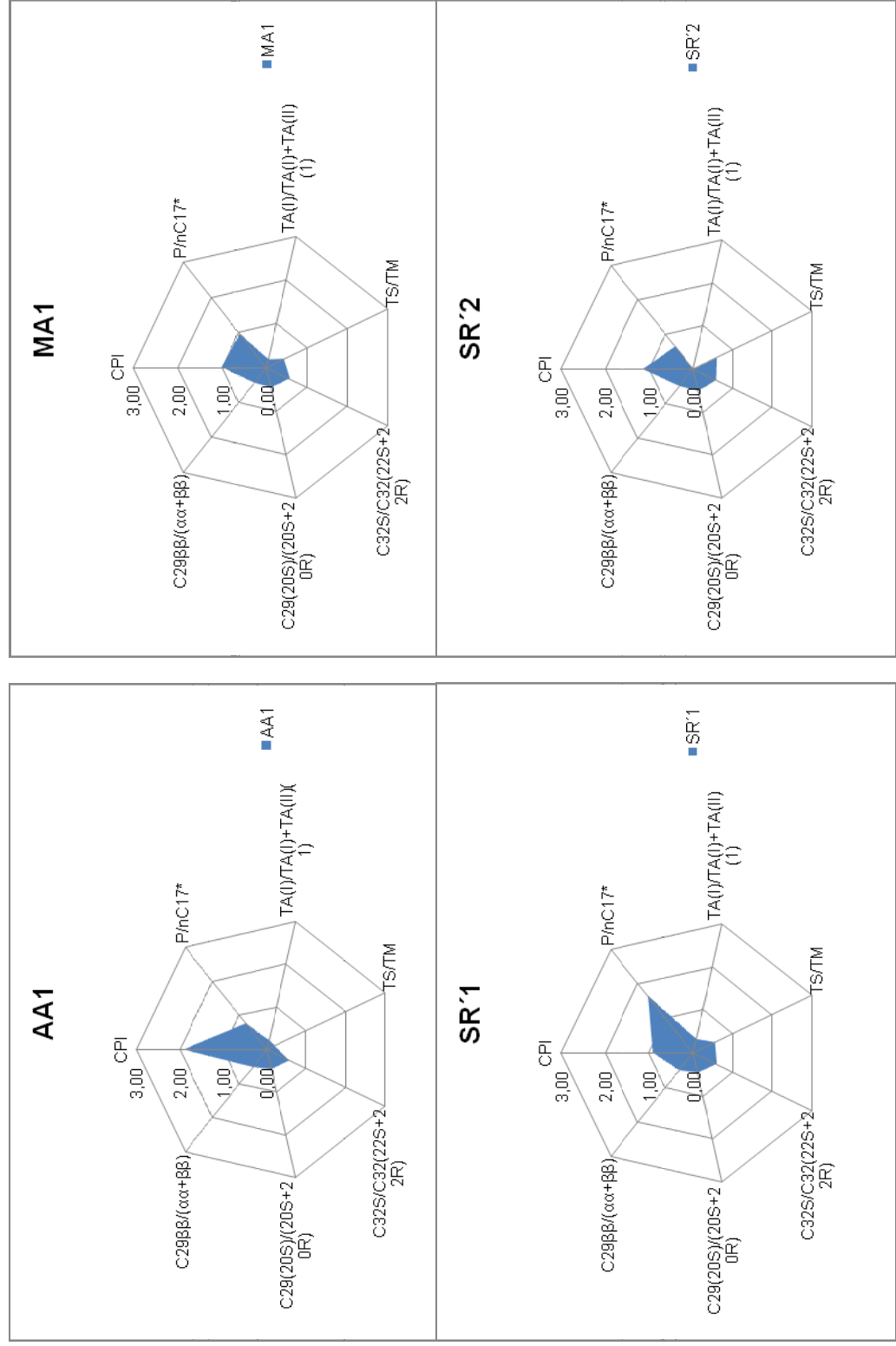


Anexo 25. Diagramas de estrellas de parámetros para indicar materia orgánica de las muestras del grupo II

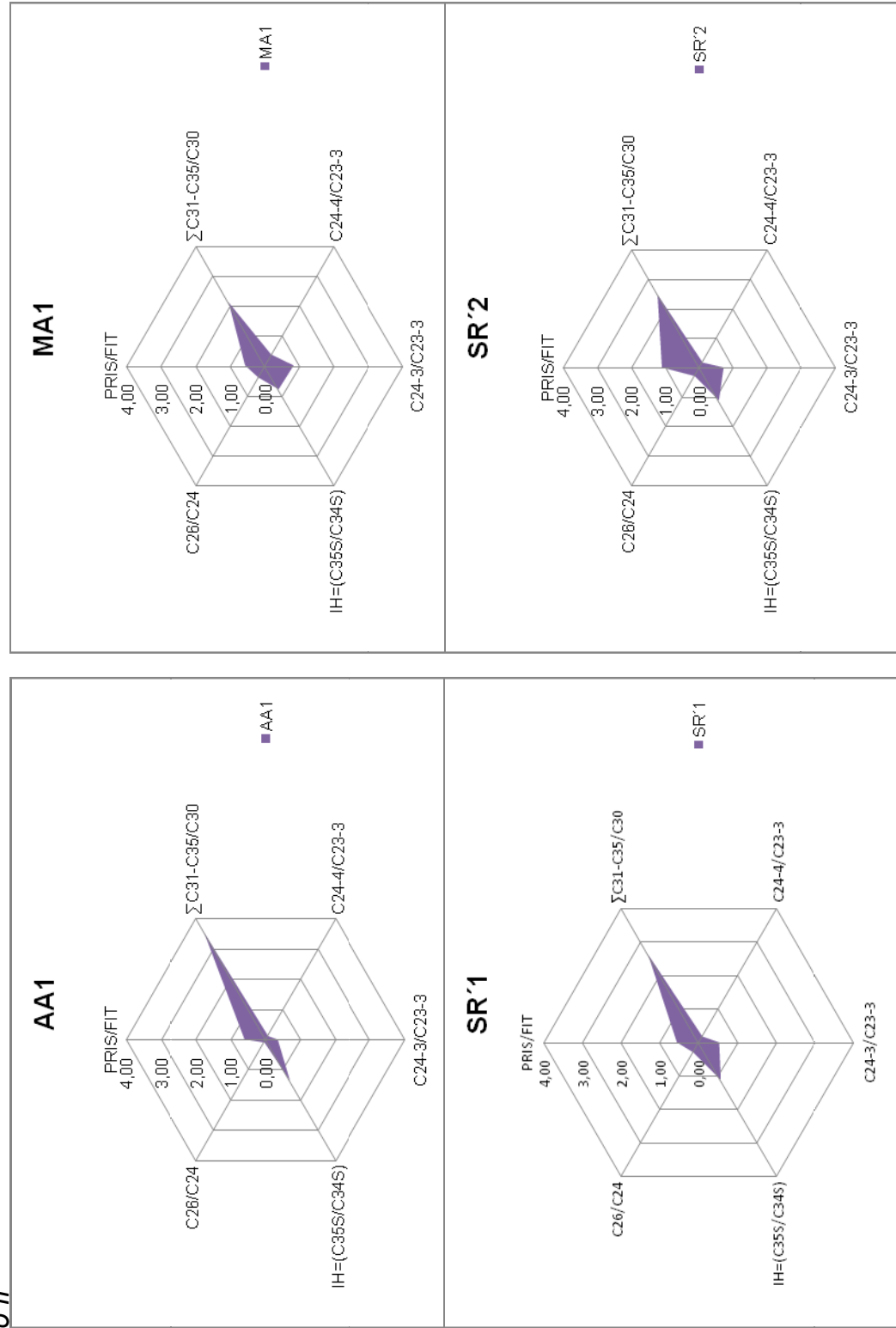




**Anexo 26. Diagramas de estrellas de las relaciones utilizadas para sugerir madurez térmica de las muestras del grupo II**

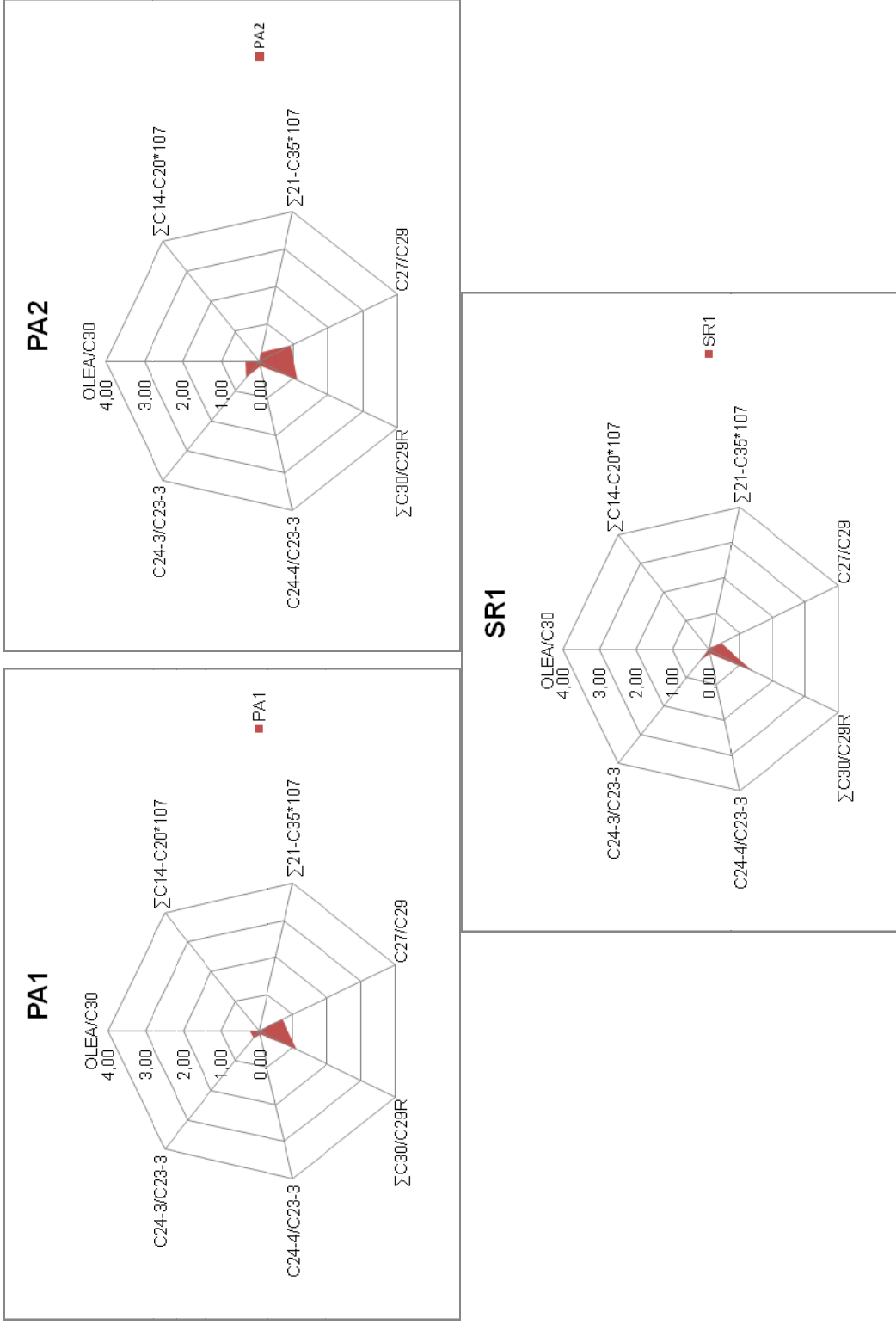


**Anexo 27. Diagramas de estrellas de los parámetros utilizados para indicar condiciones paleoambientales de las muestras del grupo II**

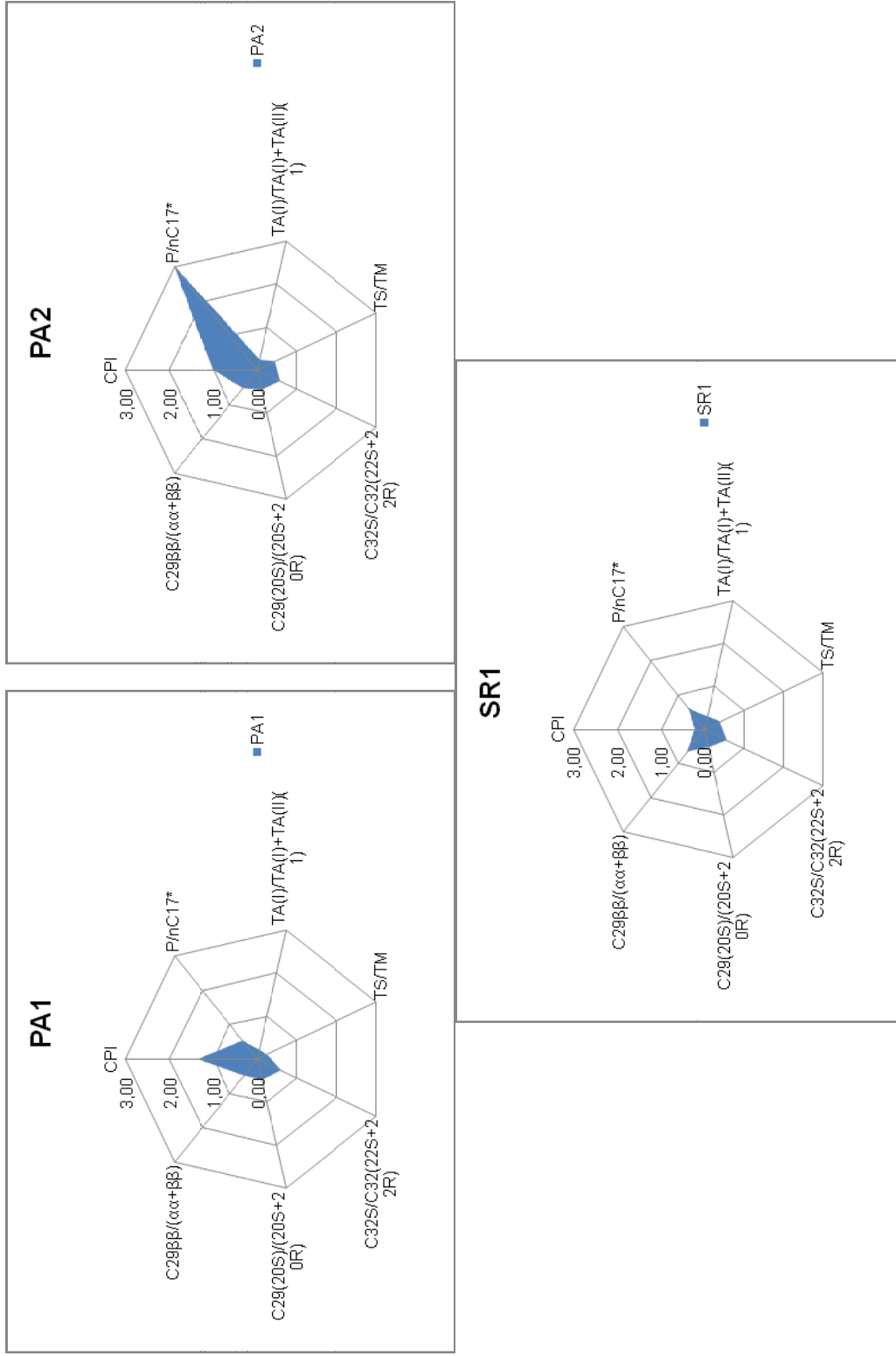


\*(n-C18/F)/2

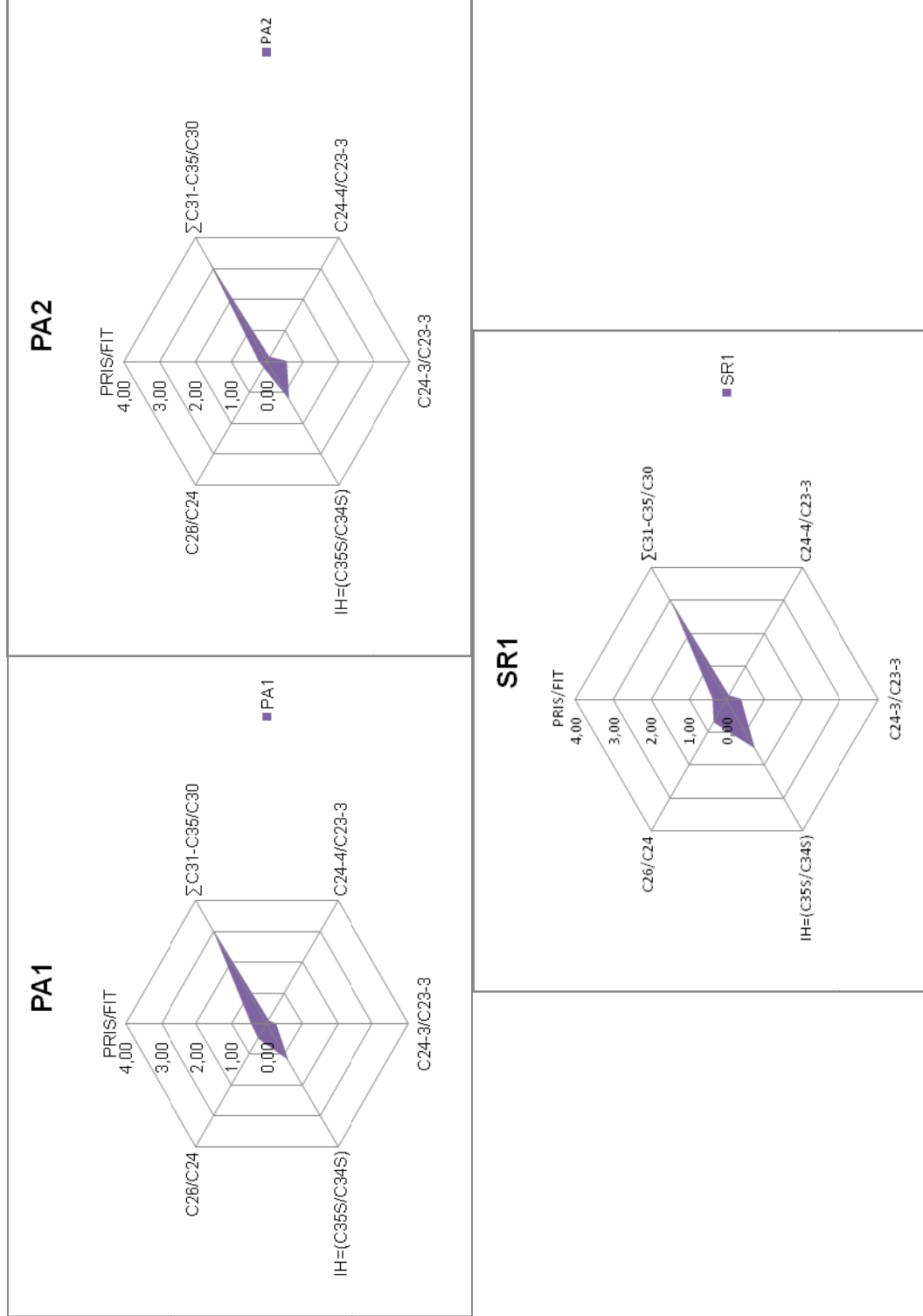
**Anexo28.** Diagramas de estrellas de parámetros para indicar materia orgánica de las muestras del grupo III



**Anexo 29. Diagramas de estrellas de las relaciones utilizadas para sugerir madurez termica de las muestras del grupo III**

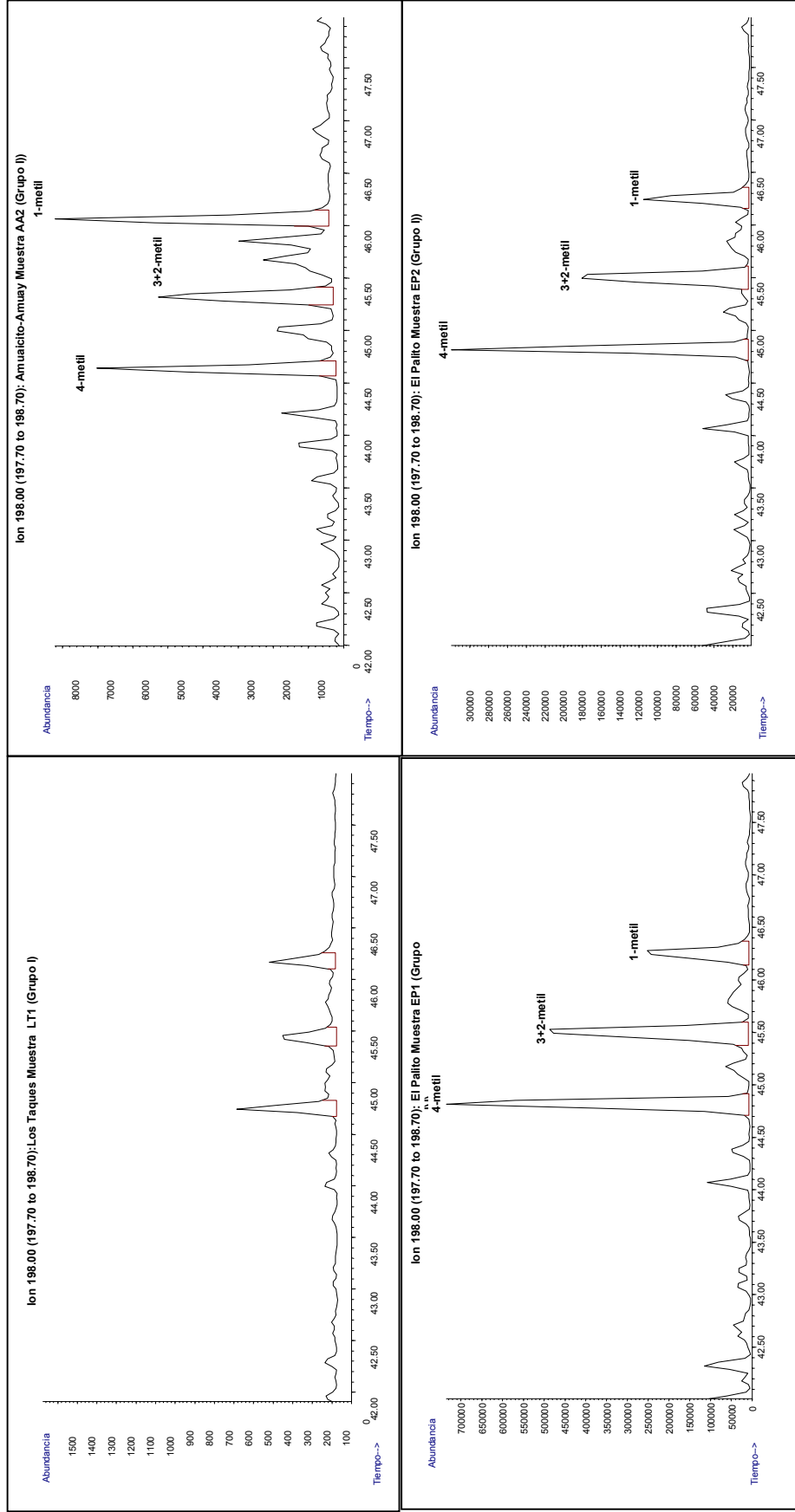


**Anexo 30. Diagramas de estrellas de los parámetros utilizados para indicar condiciones paleoambientales de las muestras del grupo III**

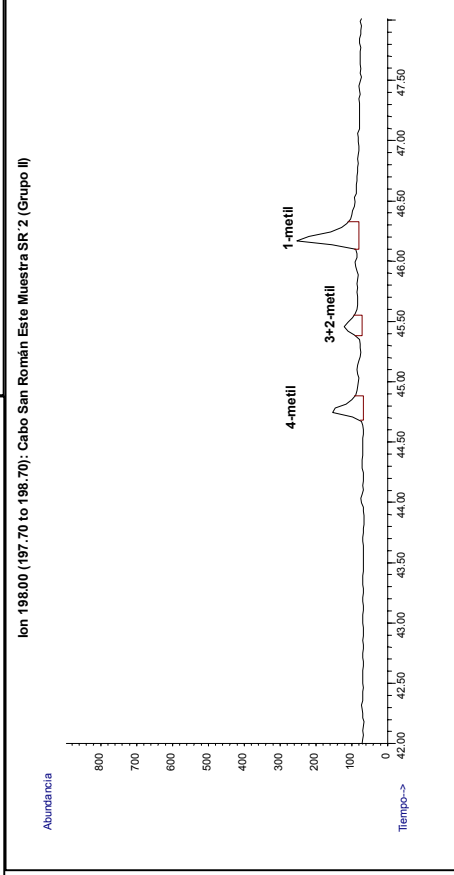
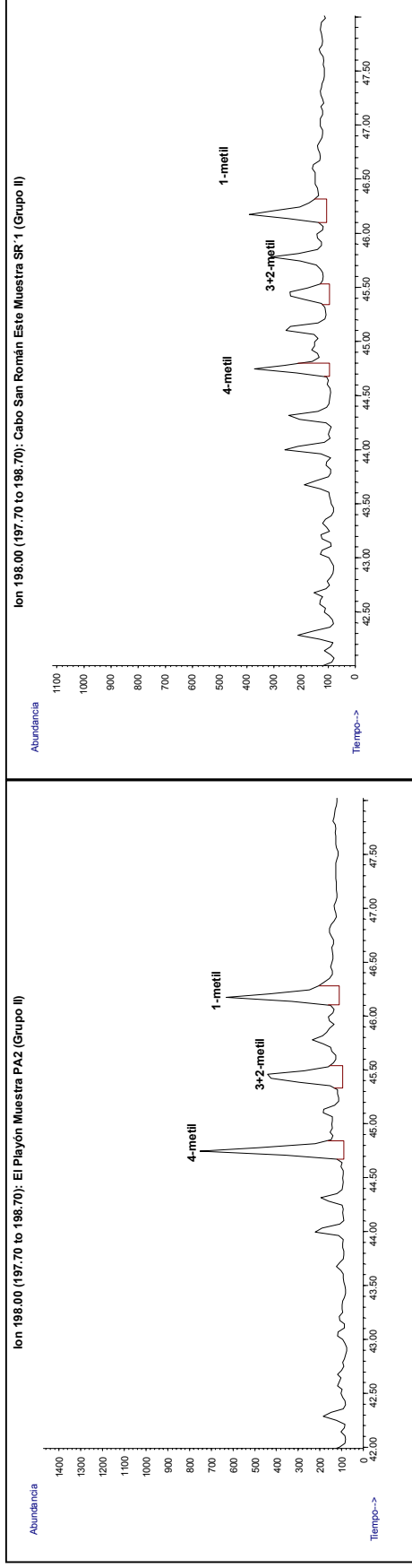


\* (n-C18/F)/2

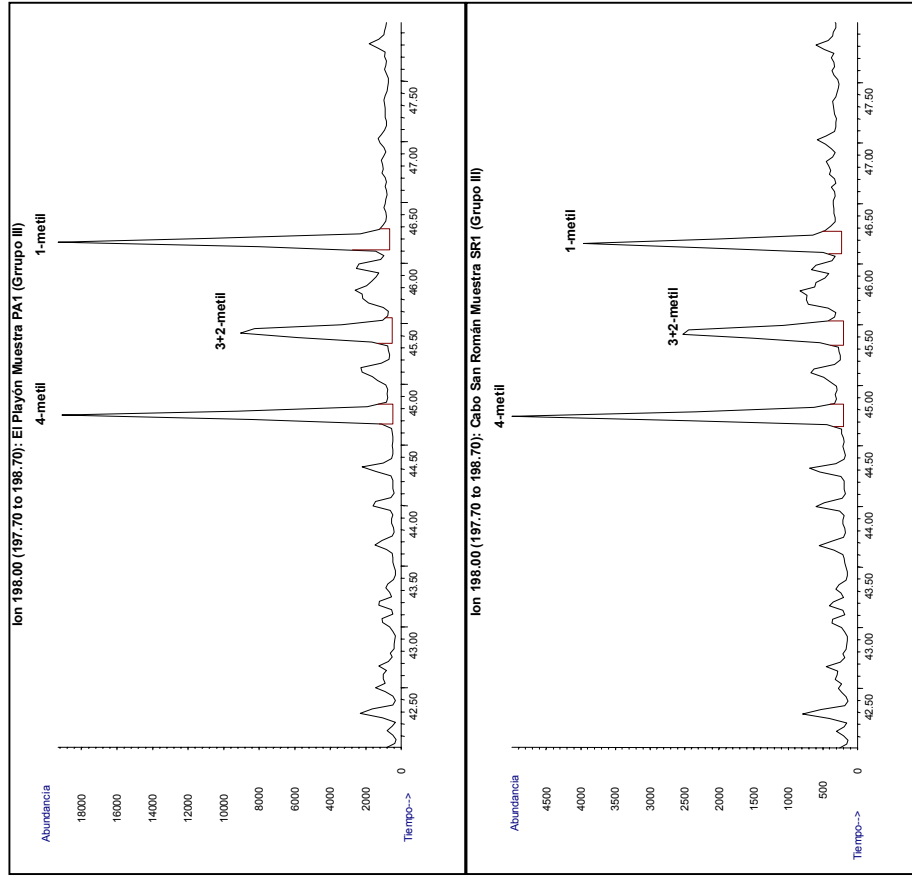
# Anexo 31. Fragmentogramas correspondientes al ion 198 de la distribución de los metildibenzotiofenos Grupo I



### Anexo 32. Fragmentogramas correspondientes al ion 198 de los metilidibenzotiofenos Grupo II

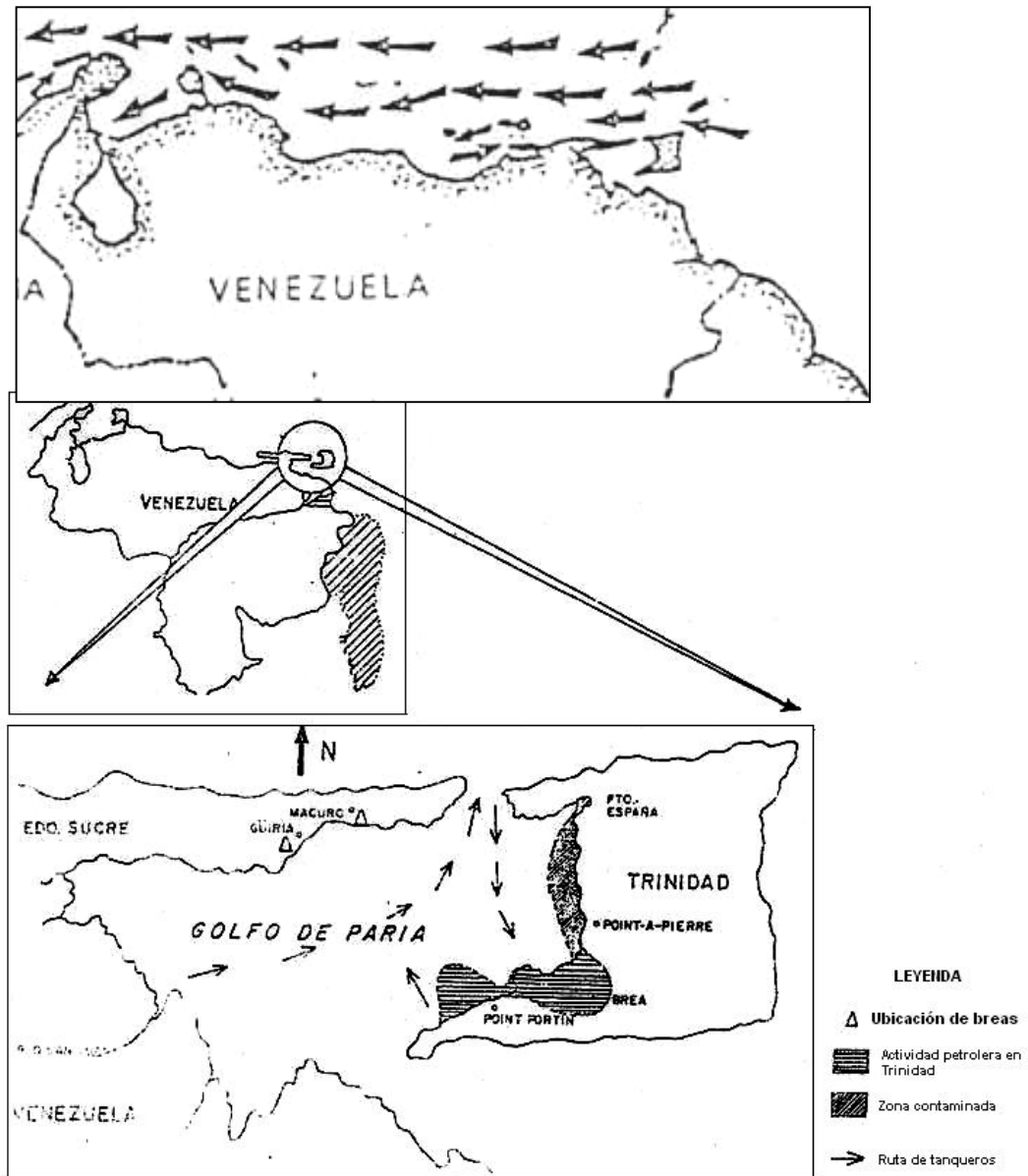


**Anexo 33. Fragmentogramas correspondientes al ion 198 de la distribución de los metildibenzotiofenos Grupo III**





**Anexo 34. Dirección de las corrientes de vientos y actividad petrolera del Estado Sucre**



Fuente: Bermúdez *et al.* (1998)

**Anexo 35.** Tabla resumen de los parámetros geoquímicos utilizados para indicar el grado de meteorización de las breas.

| Grupo | Muestras                  | C <sub>15</sub> -C <sub>35</sub> | UCM       | P/nC <sub>17</sub> | F/nC <sub>18</sub> | Alteración |
|-------|---------------------------|----------------------------------|-----------|--------------------|--------------------|------------|
| I     | AA2, EP1, EP2, LT1        | Presencia                        | Ausencia  | <1                 | <1                 | Baja       |
| II    | AA1, MA1, PA2, SR'1, SR'2 | Presencia                        | Presencia | >1                 | >1                 | Moderada   |
| III   | PA1, SR1                  | Ausencia                         | Presencia | >1                 | >1                 | Alta       |

| Terpanos Tricíclicos | Terpanos Pcntacíclicos | C <sub>26-3</sub> /C <sub>24-4</sub><br>Barakat <i>et al.</i> (1999) |
|----------------------|------------------------|--|
| Presencia            | Presencia              | 0,10-0,40  |
| Presencia            | Presencia              | 0,10-0,40  |
| Presencia            | Presencia              | 0,50-0,70  |

| C <sub>27</sub> | C <sub>29</sub> | C <sub>27</sub> -C <sub>29</sub> | Coolestano (C27) (20R) |
|-----------------|-----------------|----------------------------------|------------------------|
| Presencia       | Presencia       | C <sub>27</sub> >C <sub>29</sub> | Presencia              |
| Presencia       | Presencia       | C <sub>27</sub> >C <sub>29</sub> | Presencia              |
| Presencia       | Presencia       | C <sub>27</sub> >C <sub>29</sub> | Presencia              |

**Anexo 36.** Tabla resumen de los parámetros geoquímicos utilizados para sugerir el tipo de Materia orgánica asociado a las breas.

| Grupo | Relaciones                               |                   |                 |                    |                       |                     |                    | Interpretación             |
|-------|--|-------------------|-----------------|--------------------|-----------------------|---------------------|--------------------|----------------------------|
|       | <i>n</i> -alcanos                        | Terpanos          |                 |                    | Esteranos             |                     |                    |                            |
|       | Distribución <i>n</i> -alcanos (C15-C35) | $C_{24}/C_{23-3}$ | $C_{29}/C_{30}$ | oleanano/ $C_{30}$ | $\sum C_{30}/C_{29R}$ | abundancia aa 27-29 | $C_{30}$ esteranos |                            |
| I     | Unimodal                                 | 0,14-0,23         | 0,56-0,74       | 0,13-0,38          | 0,92-2,83             | $C_{27}>C_{29}$     | Presencia          | Mixto predominancia marina |
| II    | Bimodal                                  | 0,12-0,37         | 0,53-0,77       | 0,24-0,36          | 2,42-3,91             | $C_{27}>C_{29}$     | Presencia          |                            |
| III   | --                                       | 0,11              | 0,70            | 0,26               | 3,48-3,50             | $C_{27}>C_{29}$     | Presencia          |                            |

**Anexo 37.** Tabla resumen de los parámetros geoquímicos utilizados para sugerir el grado de madurez térmica asociado a las breas.

| Grupo | Relaciones        |           |                   |                   |                                    |            | Interpretación                                       |
|-------|-------------------|-----------|-------------------|-------------------|------------------------------------|------------|--|
|       | <i>n</i> -alcanos |           | Terpanos          | Esteranos         |                                    | Aromáticos |  |
|       | CPI               | OEP       | C32 (22S/22S+22R) | C29 (20S/20S+20R) | C29 ( $\beta\beta/aa+\beta\beta$ ) | TA         |  |
| I     | 0,89-1,06         | 0,93-1,09 | 0,58              | 0,41-0,56         | 0,51-0,57                          | 12-39      | Inmaduro inicio de ventana de generación de petróleo |
| II    | 0,92-1,91         | 0,99-1,47 | 0,58              | 0,46-0,50         | 0,45-0,57                          | 18-31      |  |
| III   | 0,21-1,37         | 0,96-1,12 | 0,60              | 0,44-0,49         | 0,52-0,59                          | 22-30      |  |

**Anexo 38.** Tabla resumen de los parámetros geoquímicos utilizados para sugerir las condiciones paleoambientales asociado a las breas

| Grupo | Relaciones        |                                    |  |                                  |                        |                                  | Interpretación  |
|-------|-------------------|------------------------------------|--|----------------------------------|------------------------|----------------------------------|---|
|       | <i>n</i> -alcanos | Terpanos                           |  |                                  |                        |                                  |   |
|       | P/F               | C <sub>24s</sub> /C <sub>23s</sub> | III=<br>C <sub>25s</sub> /C <sub>24s</sub> | C <sub>29</sub> /C <sub>30</sub> | Distribución homopanos | Γ <sub>am</sub> /C <sub>30</sub> |   |
| I     | 1,23-2,11         | 0,25-0,65                          | 0,93-1,43                                  | 0,56-0,74                        | Distribución V         | 0,06-0,10                        | Condiciones reductoras<br>Salinidad normaly<br>Rocas fuentes carbonáticas |
| II    | 0,23-1,12         | 0,33-0,84                          | 0,80-1,40                                  | 0,53-0,77                        | Distribución V         | 0,06-0,16                        |   |
| III   | 0,38-0,46         | 0,25-0,38                          | 1,20-1,50                                  | 0,70-1,00                        | Distribución V         | 0,2-0,7                          |   |