



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

BIOMARCADORES EN SEDIMENTOS DE SUPERFICIE DE LA  
SONDA DE CAMPECHE

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**INGENIERA QUIMICA**

**P R E S E N T A ,**

**MIRIAM GUERRERO HERNANDEZ**



MEXICO, D.F.



**EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA**

2005

m. 347739



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

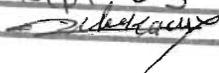
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Guerrero Hernández  
Miriam

FECHA: 12-Sept-05

FIRMA: 

Jurado asignado:

Presidente

Prof. Rodolfo Torres Barrera.

Vocal

Prof. Víctor Manuel Luna Pabello.

Secretario

Prof. Felipe Vázquez Gutiérrez.

1er. Suplente

Profa. Landy Irene Ramírez Burgos.

2°. Suplente

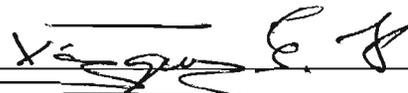
Prof. Alfonso Durán Moreno.

La tesis se realizó en:

Instituto de Ciencias del Mar y Limnología;  
Laboratorio de Fisicoquímica.  
Circuito exterior s/n Ciudad Universitaria

Asesor del tema:

Dr. Felipe Vázquez Gutiérrez.



Sustentante:

Miriam Guerrero Hernández.



## *AGRADECIMIENTOS.*

*Agradezco A PEMEX – EXPLORACIÓN por la facilidad dada para manejar los resultados obtenidos durante la campaña oceanográfica SGM-7, 2002; y al proyecto UNAM:132 por el apoyo brindado para desarrollar la presente tesis.*

*Al Doctor Felipe Vázquez Gutiérrez por el apoyo y dirección durante la elaboración de esta Tesis.*

*A mi jurado revisor por las aclaraciones y comentarios en este trabajo.*

*A la tripulación del Buque oceanográfico "Justo Sierra" por el apoyo brindado en la toma de muestras.*

*A mis compañeros del Instituto de Ciencias del mar y Limnología por su apoyo y amistad.*

*A la Universidad Nacional Autónoma de México en especial a la facultad de Química y maestros por todos los conocimientos brindados.*

*A todos y cada uno de mis compañeros de la Facultad especialmente a la Gen. '99.*

*A mi mamá y Hermanito por su apoyo incondicional. Los Quiero.*

*A Mario por todo su apoyo. Lo sabes. Te Quiero. Gracias por todo.*

*Y a papá por estimular el deseo de superación.*



## CONTENIDO

	Página
1. Resumen	4
2. Introducción	5
3. Objetivos	7
4. Generalidades	8
4.1 Biomarcadores.	17
5. Descripción del área de estudio	38
6 Metodología	42
7 Análisis de Resultados	46
8 Conclusiones	58
9 Anexos	59
9.1. Tipos de sedimento en la zona de estudio	60
9.2. Normatividad	63
10. Referencias	78





## PRESENTACIÓN

Desde 1996, PEMEX Exploración y Producción (PEP) inició un programa de evaluación ambiental del efecto de la actividad Petrolera en el sur del Golfo de México, en la Sonda de Campeche, mediante el desarrollo de cruceros oceanográficos

El programa ha evaluado sitios relativamente cercanos a la infraestructura petrolera, así como sitios control lejos de ésta, se han determinado las características fisicoquímicas del agua y sedimento, se han determinado los contaminantes en aire ambiental, en columna de agua, en sedimento y en organismos marinos; así mismo se han estudiado los efectos de tales contaminantes a través de bioindicadores.

El presente estudio consiste en continuar con el mismo esquema de análisis de dicho programa, pero dándole un mayor enfoque a la evaluación del efecto de los contaminantes asociados a la industria petrolera a través de biomarcadores.





## JUSTIFICACIÓN:

El nuevo enfoque preventivo y de riesgo que se maneja proporciona una mejor calidad de vida y del ambiente. Los biomarcadores son utilizados como indicadores del cambio ambiental y poder prevenir sus riesgos de exposición a los factores ambientales que afectan a los organismos, y que no siempre tienen efectos inmediatos. El nuevo enfoque preventivo y de riesgo que se maneja para una mejor calidad de vida y del ambiente, hacen necesario incorporar pruebas diagnósticas del cambio ambiental. El monitoreo del ambiente es esencial para identificar factores físicos, químicos o biológicos que provocan cambios bioquímicos, fisiológicos, histológicos o genotóxicos en la población humana y los ecosistemas; así surge el uso de sistemas biológicos para hacer el monitoreo ambiental y estos son referidos con el término de biomarcador. El biomarcador es una parte del biosistema que identifica un punto terminal específico y que permite tener un acercamiento para conocer el efecto biológico de los cambios ambientales.





## 1. RESUMEN

El presente trabajo es un estudio básico sobre la concentración actual de hidrocarburos tomando como indicadores los marcadores biológicos (biomarcadores), que servirán para la evaluación del grado de contaminación a un futuro próximo y para completar una serie de estudios de impacto ambiental por las actividades petroleras de la zona.

El área de estudio se ubica en la zona del Golfo de México formando un polígono desde el Oeste de Punta Zapotitlán, Veracruz y al Este de Puerto Progreso, Yucatán. Abarca la zona conocida como sonda de Campeche.

El número de estaciones de muestreo fue de 76 y comprende las principales zonas con actividad petrolera en la zona marina donde se ubica la principal producción de petróleo en el país

La colecta de muestras se realizó a bordo del Buque Oceanográfico "Justo Sierra" de la UNAM en Noviembre del 2002.

Haciendo una relación entre la concentración de los biomarcadores en este caso Esteranos, Terpanos y Hopanos y el tipo de sedimento que se encuentra en el área de estudio podemos decir que la mayor concentración de estos se encuentra en las zonas donde encontramos limo y arena fina por lo que podemos decir que la porosidad de este es la causa principal de mantener el aceite en más concentración.

El porcentaje de los esteranos de  $C_{27}$ , muestra una distribución heterogénea, son claras tres zonas con alta concentración.

El cambio horizontal de los esteranos del porcentaje  $C_{28}$  muestra una distribución homogénea, se presenta un aporte significativo frente a las costas de Cd. de Campeche, Camp.

La distribución horizontal del porcentaje  $C_{29}$  presenta tres zonas claras. De la zona Norte a la zona de las plataformas marinas; la segunda de concentración media y que se presenta en la zona costera desde Boca de Punta Real hasta Punta Zapotitlan; la tercera de alta concentración y se encuentra al Nor-Oeste de la zona de plataformas marinas y por las corrientes marinas se extiende a lo largo de la zona profunda del área de estudio. No se aprecian aportes de este biomarcador en la zona costera.

La concentración de los hopanos en sedimento muestra una zona de baja concentración en la parte Norte de la zona de estudio y en las zonas costeras; la zona profunda presenta los mayores valores, seguida de la zona frente al río Coatzacoalcos.

La distribución obtenida en este estudio, presenta en la zona profunda la más alta concentración. Se observa que las estaciones de la zona Oeste presentan mayores concentraciones





## 2. INTRODUCCIÓN

La contaminación de las aguas por desechos del petróleo que son vertidos al mar por la operación de los barcos y de los puertos, o durante su explotación, cada día se transforma en un problema mayor y las posibles soluciones se buscan tratando de entender la química del océano.

La búsqueda de indicadores confiables de salud ambiental se ha centrado en el uso de "biomarcadores", como una respuesta biológica que puede ser especificada en términos de un evento molecular o celular y que produce información confiable sobre moléculas o el grado de exposición a una sustancia química y/o sus efectos sobre organismos o ambos.

Durante los últimos 10 años, la información geoquímica tradicionalmente empleada en los estudios de tipo exploratorio, ha incrementado su aplicación en las evaluaciones de yacimientos. Los trabajos de Geoquímica de Yacimientos que involucran un estudio detallado de las características geoquímicas de los fluidos producidos en cada pozo de un campo (aceite, gas, condensados y agua), pueden ser, junto con las herramientas usuales como la estratigrafía, interpretación sísmica, petrofísica, análisis de presiones y análisis de producción e inyección, son una herramienta útil para crear modelos estáticos y dinámicos de yacimientos más robustos y mejor soportados.

Los biomarcadores son hidrocarburos naturalmente estables que se encuentran en aceites crudos y algunos otros en productos del petróleo, son moléculas fósiles complejas derivadas en principio de organismos vivos; estos biomarcadores transmiten información sobre la naturaleza de los organismos además de la historia termal del aceite (maduración y origen), por lo cual han sido usados por muchos años en la exploración de petróleo y reservorios geoquímicos. Muchos compuestos de biomarcadores, en particular los terpenos son resistentes a procesos secundarios semejantes a la biodegradación. Estos por su especificidad, diversidad, complejidad, y su relativa resistencia al ambiente los hacen extremadamente útiles como marcadores en la caracterización y diferenciación de contaminación por derrames de aceites y su origen.

Para identificar los biomarcadores se realizó una cromatografía gaseosa acoplada a un detector de masas. Los iones monitoreados son el 172 (Terpanos), el 217 (Esteranos) y el 191 (Hopanos).

El Golfo de México es un lugar ideal para los estudios sobre contaminación, incluyendo destinos, efectos de los contaminantes y los mecanismos de transportación. La existencia de programas de monitoreo es altamente deseable ya que contribuyen a metas científicas. Algunos resultados publicados indican que los niveles de los contaminantes a lo largo de la costa del sur del Golfo de México son de la misma magnitud o aun mas altos que aquellos en el norte del Golfo, por ejemplo en el Río Coatzacoalcos, Laguna de Términos y Tampico, con respecto a los hidrocarburos, esta clase de información es muy valiosa para el manejo de la zona costera.





La industria del petróleo es una parte importante en las economías de muchos países por tal motivo es importante monitorear estas zonas. El Programa de Evaluación Ambiental del Efecto de la Actividad Petrolera en el Sur del Golfo de México, genera información científica para apoyar la planeación ambiental de las actividades del PEP, a fin de prevenir y mitigar sus posibles impactos sobre el ecosistema marino.

Consiste en evaluar el efecto de la actividad petrolera sobre ecosistemas marinos que se encuentran en el litoral costero de los estados de Campeche, Tabasco y Veracruz, así como el de la Sonda de Campeche, determinando el grado de contaminación y sus efectos mediante bioindicadores, a través de la realización de cruceros oceanográficos

Con la realización de este estudio se espera tener información del estado que guardan los Recursos naturales de interés comercial y biológico, que permita apoyar la planeación y desarrollo a largo plazo de las actividades de PEP, previniendo y mitigando los posibles impactos sobre el ecosistema marino.



### 3. OBJETIVOS

- OBJETIVO GENERAL

Establecer la distribución horizontal de los biomarcadores y la influencia de las actividades antropogénicas sobre estos compuestos.

- OBJETIVO PARTICULAR

- Identificar los estéranos, hopanos y terpenos en los sedimentos de superficie.
- Establecer su relación con las actividades antropogénicas.





## 4. GENERALIDADES

En el sur del Golfo de México actualmente existen diversas actividades humanas que modifican al medio ambiente marino. La pesca, la actividad petrolera y el tráfico marítimo son algunas de las actividades que tienen impacto en la zona. Debido a que los compuestos biomarcadores provienen de la actividad petrolera y de la vegetación, se describirán las características más importantes del petróleo.

### Composición del petróleo

El petróleo es un insumo estratégico para la economía mundial ya que es la principal fuente de energía en el mundo y el combustible que mueve la industria del transporte, además del acceso a la fabricación de alimentos, medicamentos, químicos y materia prima para la industria petroquímica que produce, entre otras cosas, plásticos, colorantes, etc.

Por su importancia en la economía, el petróleo es un producto codiciado y se invierten grandes cantidades de recursos en su búsqueda, extracción y refinación. Hasta la fecha los ingresos provenientes de las ventas del petróleo y sus derivados constituyen la principal fuente de recursos para el gobierno. Es un recurso vital para nuestro país.

La industria petrolera en sus diferentes componentes, como la extracción, transporte y refinación, ha tenido, además de su enorme importancia económica, un impacto al medio ambiente.

El petróleo es una sustancia muy compleja, formada por decenas de miles de compuestos y elementos químicos. Los compuestos más abundantes en el petróleo son los hidrocarburos, que son sustancias formadas únicamente por los elementos carbono e hidrógeno. También se encuentran en gran proporción compuestos heterocíclicos, que contienen oxígeno o nitrógeno, y elementos como el azufre, cadmio, níquel y vanadio, estos últimos generalmente en forma de complejos órgano metálicos con porfirinas.

Dependiendo del número de átomos de carbono y de la estructura de los hidrocarburos que integran el petróleo, se tienen diferentes propiedades que los caracterizan y determinan su comportamiento como combustibles, lubricantes, ceras o solventes.

Las cadenas lineales de carbono asociadas a hidrógeno, constituyen las parafinas; cuando las cadenas son ramificadas se tienen las isoparafinas; al presentarse dobles uniones entre los átomos de carbono se forman las olefinas; las moléculas en las que se forman ciclos de carbono son los naftenos, y cuando estos ciclos presentan dobles uniones alternas (anillo bencénico) se tiene la familia de los aromáticos.

Además hay hidrocarburos con presencia de azufre, nitrógeno y oxígeno formando familias bien caracterizadas, y un contenido menor de otros elementos. Al aumentar el peso molecular de los hidrocarburos las estructuras se hacen verdaderamente complejas y difíciles de identificar químicamente con precisión, un ejemplo son los asfáltenos que forman parte del residuo de la destilación al vacío.





Estos compuestos además están presentes como coloides en una suspensión estable que se genera por el agrupamiento envolvente de las moléculas grandes por otras cada vez menores para constituir un todo semicontinuo.

Esta complejidad explica las variaciones en el precio del petróleo. Así, entre mayor sea el contenido de compuestos de bajo peso molecular, son mas caros. Los crudos que produce México, el “Istmo”, “Olmeca” y “Maya”, son en general pesados y con alto contenido de azufre, lo que explica que su precio sea menor que los crudos de referencia como el “West Texas Intermediate” o el del Mar del Norte.

La complejidad de la composición del petróleo también hace que la toxicidad y el impacto ambiental que produce se relacionen directamente con el tipo de petróleo de que se trate. Los petróleos ligeros y los derivados petroquímicos tienden a ser más tóxicos que los pesados, posiblemente por su mayor solubilidad en agua y la mayor permeabilidad a través de las membranas biológicas.

El petróleo tiene una proporción de 76 a 86% de carbono, e hidrógeno de 10 a 14%. Las proporciones de los diferentes elementos en un petróleo varían ligeramente en un intervalo relativamente estrecho independientemente de la amplia variación en las propiedades físicas que van de los crudos más ligeros y con mayor movilidad a los bitúmenes, en el otro extremo, una de las desventajas con que se han encontrado los expertos al clasificar los diferentes tipos de petróleo comparado, por ejemplo, con la clasificación de otros combustibles como el carbón, estriba en que su composición elemental no es reportada con la misma extensión o amplitud.

Los métodos de clasificación constituyen elementos indicativos de las características generales de un tipo de crudo. Uno de los sistemas más utilizados la de gravedad específica o grado API. Por ejemplo, dentro de los crudos de un área específica, un crudo de 40 API (gravedad específica igual a 0.825) tiene, por lo general, un valor mayor que un crudo de 20 API (gravedad específica igual a 0.934) debido a que contiene más fracciones ligeras por ejemplo, gasolinas y menor cantidad de constituyentes pesados tales como los residuos asfálticos.

Así, se pueden encontrar cuatro tipos de crudos:

1. Crudos convencionales o ligeros (más de 20 API)
2. Crudos pesados (entre 10 y 20 API)
3. Crudos extra pesados (menos de 10 API y viscosidad máxima en el orden de las 10 000 mPas)
4. Arenas bituminosas o asfaltos naturales (menos de 10 API y viscosidad mayores de 10 000 mPas).





La valoración de un crudo también depende de su contenido de azufre. Cuanto mayor sea el contenido de azufre, menor será su pureza así como su precio en el mercado.

Por otra parte, el primer corte en las unidades de destilación del crudo también afecta su valor, ya que los crudos que dan lugar a valores intermedios, con menores requerimientos de posterior procesamiento y que satisfagan el uso final que los demanda tendrán, en general, un precio más alto.

México produce tres tipos de crudo:

- Maya-22 pesado, que constituye casi la mitad del total de la producción;
- Istmo-34 ligero, bajo en azufre, que representa casi un tercio del total de la producción;
- Olmeca-39 extra ligero, aproximadamente la quinta parte del total de la producción

En la siguiente tabla se muestran las características de cada crudo antes mencionados.

TABLA 1.  
Comparación de propiedades entre los diferentes tipos de Petróleos Mexicanos.

<i>Propiedades</i>	<i>Olmeca</i>	<i>Istmo</i>	<i>Maya</i>
Peso específico a 20/4 °C	0.8261	0.8535	0.9199
Grado API	39.16	33.74	21.85
Viscosidad SSU			
15.6 °C	43.3	65.6	2156.0
21.1	40.3	57.8	1054.0
25.0	39.0	54.5	696.0
Factor de caracterización K	12.00	11.85	11.63
Azufre total, % peso	0.81	1.45	3.70
Carbón Ramsbottom, % peso	1.62	3.92	10.57
Cenizas, % peso	0.006	0.007	0.074
Insolubles en nC5, % peso	/1.0	3.0	15.3
Insolubles en nC7, % peso	/1.0	2.09	11.2
Aceites, % peso	89.2	89.2	72.0
Parafinas, % peso	13.4	8.1	3.6
Aceite desparafinado, % peso	75.8	81.1	68.4
Resinas, % peso	10.8	7.8	12.7



Los petróleos provienen de la materia orgánica; las condiciones necesarias para su origen son el aporte orgánico-biológico, ambiente acuático, marino o lacustre (fitoplancton y zooplancton), las temperaturas no deben superar los 200°C, la mayor parte del petróleo se forma entre los 60 y 120°C y a una presión litostática correspondiente a 1,500 m de espesor de pila sedimentaria.

Cuando se habla del petróleo se deben considerar tanto el crudo como sus productos derivados. El crudo, líquido maloliente de color café oscuro, es espeso y muy heterogéneo ya que sus componentes poseen distintos pesos moleculares. Estos son: hidrocarburos, azufre y metales.

La mayor parte de los hidrocarburos son menos densos que el agua (flotan) aunque otros se hundén y junto con algunos componentes metálicos pueden depositarse en el fondo marino alterando la vida de los organismos acuáticos.

El 25% del total del petróleo crudo es volátil y se evapora de la superficie de petróleo flotante al calentarse. Las bacterias metabolizan lentamente el petróleo restante. Al cabo de tres meses, se ha evaporado el material volátil y se ha consumido lo comestible. Queda un residuo asfáltico (15% del total inicial) formando grumos alquitranados que flotan.

#### Fuentes al océano

De acuerdo con estimaciones de la Academia de Ciencias de los Estados Unidos, alrededor de  $2.5 \cdot 10^6$  toneladas de petróleo entran al mar cada año. Esta cantidad se ha ido reduciendo a la mitad por los esfuerzos internacionales para controlar el vertido al mar de petróleo. Contra lo que pudiera pensarse, los accidentes no son la principal causa de que se vierta petróleo a los océanos (14% del total), sino las operaciones rutinarias asociadas al transporte marítimo de petróleo (21%), como la carga y descarga del crudo, conexiones de tuberías, limpieza de los tanques, agua de lastre, etc. Otra fuente de petróleo al mar son las filtraciones naturales, conocidas como "chapopoteras", que aportan aproximadamente el 10% del total.

El Golfo de México y el mar de las Antillas son una zona de gran actividad petrolera, y el canal de Yucatán, que divide a México y Cuba, está considerado uno de los tres estrechos de mayor tránsito de buques petroleros en el mundo.

La contribución del transporte ha ido disminuyendo debido a los tratados y convenciones internacionales. Lo que reduce la cantidad de petróleo vertido al mar por el transporte de crudo.





### Procesos ambientales

Una vez que el petróleo es vertido al mar pueden ocurrir una serie de procesos, tanto físicos, químicos y biológicos. Debido a sus propiedades físicas el petróleo se dispersa sobre la superficie del agua. El tamaño de la mancha dependerá de la densidad del petróleo, temperatura del agua y del aire. También hay evaporación del petróleo y disolución en el agua. Estos dos procesos generalmente ocurren en sentidos opuestos, ya que mientras que un clima soleado y mar en calma favorecen la evaporación, lo contrario ocurre con la disolución, que es favorecida por el clima frío y/o nublado y mar con oleaje. Ambos procesos ocurren más rápido con los compuestos de bajo peso molecular, por lo que ocurren con mayor rapidez en petróleos ligeros. Otro proceso físico importante es la absorción, que ocurre en la superficie de sólidos en suspensión, ya sea orgánico como el plancton o inorgánicos como las partículas de sedimento, debido a la poca solubilidad del petróleo en el agua. La absorción favorece que el petróleo se vaya al fondo.

La luz del sol produce que los compuestos presentes en el petróleo se descompongan y oxiden, a lo que se llama “fotólisis”. Todos los procesos ocurren muy rápido, en cuestión de horas o unos cuantos días. El petróleo también puede ser asimilado por organismos biológicos, que es cuando puede ejercer sus efectos tóxicos, o degradado por microorganismos como las bacterias y hongos. Por último, el petróleo puede moverse por efecto de las corrientes marinas o el viento, desplazarse hacia el fondo por la pérdida de los compuestos volátiles o absorción en partículas sólidas. La escala temporal en la que ocurren estos procesos va de semanas a meses.

En conjunto, los procesos ambientales se denominan “intemperismo” y afectan de manera diferente a los miles de compuestos químicos presentes en el petróleo. De esta manera, la composición del petróleo vertido al mar cambia rápidamente, por lo que es difícil determinar su origen. En caso de que aparezca una mancha de petróleo en el mar, el intemperismo dificulta determinar su origen.

### Impacto ambiental.

La presencia de PEP en el estado de Yucatán puede tener efectos ambientales serios si no se toman las previsiones correctas desde el principio. Con base a lo que ha ocurrido en otras áreas petroleras del país, principalmente Tabasco y Campeche; se puede prever cuáles serían los efectos de la presencia de la industria petrolera en la zona costera del estado.

Cuando ocurren accidentes, o en situaciones donde grandes cantidades de petróleo son vertidas al mar, el primer efecto es físico. En zonas costeras generalmente el primer efecto que se observa es la mortandad de aves. En estas zonas tropicales es muy común que un derrame afecte los manglares, pues el petróleo obstruye los órganos del intercambio gaseoso en las raíces aéreas. También se han reportado efectos porque la mancha de petróleo en la superficie del agua obstruye el paso de la luz (efecto de “sombreado”) y el intercambio de gases en la interfase océano-atmósfera.

Los efluentes municipales y las descargas de refinerías, complejos petroquímicos y otras industrias, constituyen los mayores aportes de contaminación por hidrocarburos en las áreas costeras.





Durante mucho tiempo y hasta hace poco, nadie se preocupaba por los residuos generados por las diferentes actividades humanas, dando por hecho que la naturaleza limpiaba todo aquello que contaminaba al ambiente, pero según fueron cambiando tanto la composición como la naturaleza de los residuos, y al aumentar su cantidad y complejidad, esta capacidad (degradativa y amortiguadora) empezó a alterarse (Gutiérrez, 1990).

La contaminación marina se define como “la introducción, directa o indirecta, de sustancias o energéticos en el medio marino, la cual daña los recursos vivos, pone en peligro la salud humana, altera las actividades marinas, entre ellas la pesca, y reduce el valor recreativo y la calidad del agua del mar”. Según donde sea llevado, por vientos y corrientes, será el deterioro que cause:

- a) Tierra adentro arruinará playas y costas, destruirá los huevos de especies marinas que flotan (zooplancton) y matará criaturas que sirven de alimento a aves y peces.
- b) Sobre la plataforma continental destruirá toda la vida que allí abunda. Ej. poblaciones de almejas, moluscos, peces (que sirven de alimento a las poblaciones de consumidores) y aves marinas cuyas plumas recubre entorpeciendo su capacidad natatoria, vuelo y aislamiento.
- c) Mar adentro parece menos perjudicial, ya que es menor la abundancia de especies acuáticas en las zonas de mayor profundidad. Sí puede ser peligroso en relación con la fotosíntesis marina, ya que es tóxico para el fitoplancton.
- d) En la profundidad los contaminantes contienen compuestos carcinógenos que pueden entrar en las cadenas alimentarias y concentrarse de un nivel trófico al siguiente.

Las operaciones de perforación frente a la costa (plataformas continentales) sufren accidentes y derraman petróleo del pozo al mar. Los investigadores estiman que se derraman aproximadamente un millón de toneladas de petróleo por año en el mar.

A esto debemos sumar los “mini derrames” (sedimentos de caracteres de automóviles que pasan a las cloacas, pérdidas en manipulación de aceite mineral en puertos, fugas de tuberías, etc.).

#### Origen de los Hidrocarburos en el Medio Acuático

Los contaminantes presentes en el medio marino pueden ser divididos en dos distintas categorías: *Biogénicos* y *Antropogénicos*. Los primeros son productos de procesos naturales; en esta categoría están componentes no refinados del petróleo, metales pesados como el mercurio, el plomo y el cadmio y sustancias nutrientes derivadas del nitrógeno y fósforo.





Los contaminantes Antropogénicos o artificiales son aquellos que no se presentan naturalmente, sino que han sido sintetizados por el hombre como son ciertos productos refinados del petróleo, hidrocarburos halogenados como el DDT y los bifenilos policlorados (PCB's), plásticos, detergentes y elementos radioactivos ya que no existen concentraciones naturales de ellos, la sola presencia de estas sustancias en los estuarios y zonas costeras indica contaminación (Centro de Ecodesarrollo, 1981).

#### Clasificación de los hidrocarburos

##### Hidrocarburos Biogénicos

Los hidrocarburos de origen biológico se encuentran en gran parte de los organismos marinos y en todos los sedimentos recientes. Afortunadamente existen diferencias de composición y estructura entre estos hidrocarburos y los derivados del petróleo y así es posible distinguirlos claramente (Clark y Blumer, 1967).

Estos son sintetizados por casi todas las plantas, animales terrestres y marinos, incluyendo el micro biota, bacterias, plancton marino, diatomeas, algas y plantas superiores (Bedair y Al-Saad, 1992). La síntesis de este tipo de hidrocarburos está controlada por rutas metabólicas, lo cual trae como resultado mezclas de compuestos de limitada complejidad estructural relacionada directamente con la función biológica especificada.

Las características de los hidrocarburos biogénicos son:

- Los formados recientemente exhiben un alto nivel de n-alcenos de número impar.
- Los aportes por materia orgánica de plantas terrestres se caracterizan por n-alcenos de número impar en la región de  $C_{23} - C_{33}$ .
- Los aportes de origen marino se ven marcados por la presencia de los alcanos  $C_{15}$ ,  $C_{17}$  y  $C_{19}$ .
- Las contribuciones biogénicas notan el predominio del isoprenoide pristano.
- Compuestos del tipo aromático no se presentan frecuentemente o al menos en proporciones significativas (Bedair y Al-Saad, 1992).

Estos pueden ser biosintetizados por los organismos o bien pueden ser ingeridos con los alimentos y alterados después de su ingestión.

##### Hidrocarburos Antrópicos

Son aquellos que son introducidos como resultado de cualquier tipo de actividad humana. Los procesos de combustión industrial que contribuyen con niveles mucho más altos debidos principalmente al humo generado por el carbón, combustibles fósiles y petróleo refinado, las descargas de aguas municipales, las actividades de transporte y los derrames son algunas de las principales fuentes de estos contaminantes (Bidleman *et al*; 1990).





En la tabla 2 se presentan algunos de los últimos datos de la cantidad y el origen de hidrocarburos del petróleo que llegan al medio marino; se puede observar que un total de 3.2 millones de toneladas métricas por año de hidrocarburos son vertidas al medio marino por distintas fuentes en las que las municipales, industriales, urbanas y pluviales representan más del 33 % de los hidrocarburos derivados del petróleo vertidos al medio marino. Son reportados por la National Research Council (NRC) (Farrington, 1985).

Por otro lado los aportes correspondientes a la exploración, extracción y transporte de petróleo aportan más del 49 % del total.

Por la importancia económica que representa el petróleo en México se ha intensificado su explotación lo cual representa un mayor peligro en cuanto a posibles potenciales de contaminación del ambiente por la emisión de humos, polvos, gases y descarga de aguas residuales generadas durante la perforación de pozos petroleros, por la extracción de líquidos, por su refinación y producción de petroquímicos.

En el Golfo de México se encuentran diversos yacimientos petrolíferos y de gas en la parte marina costera y profunda (>500 m), en los estados que tienen costa con el Golfo de México, se presentan tierra adentro algunos yacimientos de petróleo y de gas; la Sonda de Campeche, actualmente es el área que mantiene la mayor producción de petróleo en la zona marina. Esto da origen a diversos derrames, que sumados a las aguas de lastre y actividad pesquera y tráfico marítimo dan origen a la presencia de hidrocarburos en algunas zonas costeras del Golfo de México (Vázquez *et al*; 2000). Otro punto importante en la contaminación por petróleo es su transporte por vía marina.

México tiene alrededor de 11 000 km. de litoral; en la actualidad México se ha convertido en el cuarto productor de petróleo en el mundo. Por tal motivo especialmente las costas del Golfo de México están expuestas al enorme tráfico de buques-petroleros, y al incremento gradual de la exploración y explotación de la plataforma continental, principalmente en Campeche lo cual contribuye día con día a derrames en pequeñas o grandes cantidades de petróleo y / o sus derivados al mar, alterando de una u otra manera la estabilidad de los ecosistemas costeros. Es evidente que el impacto que ocasionan estos derrames aunados con los vertidos de otros contaminantes al medio marino es muy variable, se deben y tienen que realizar constantes estudios que vigilen la cantidad y variedad de contaminantes que son disueltos o dispersos en este medio, principalmente los hidrocarburos provenientes de fuentes naturales o artificiales.



TABLA 2.  
Aportes de hidrocarburos del petróleo al medio marino estimado en millones de toneladas por año (Farrington, 1985).

FUENTE	RANGO PROBABLE	ESTIMACIÓN MÁS SEGURA
FUENTES NATURALES		
Filtraciones marinas	0.02 - 2.0	0.2
Erosión de sedimentos	0.005 - 0.5	0.05
<i>Fuentes naturales totales</i>	<b>0.025 - 2.5</b>	0.25
PRODUCCIÓN COSTERA	0.04 - 0.06	0.05
TRANSPORTACIÓN		
Operaciones en buques	0.4 - 1.5	0.7
Operaciones en diques secos	0.2 - 0.05	0.03
Terminales marinas	0.01 - 0.03	0.02
Descarga de sentina y carga de petróleo	0.2 - 0.06	0.3
Accidentes de buques tanque	0.3 - 0.04	0.4
Accidentes de otros buques	0.02 - 0.04	0.02
<i>Transportación total</i>	<b>0.95 - 2.62</b>	1.47
ATMÓSFERA	0.05 - 0.5	0.3
RESIDUOS INDUSTRIALES Y MUNICIPALES		
Residuos municipales	0.4 - 1.5	0.7
Refinerías	0.06 - 0.6	0.1
Otros residuos industriales	0.1 - 0.3	0.2
Aguas residuales urbanas	0.01 - 0.2	0.12
Caudal fluvial	0.01 - 0.5	0.04
Residuos oceánicos	0.005 - 0.02	0.02
Residuos totales	0.585 - 3.14	1.18
<b>Total</b>	<b>1.7 - 8.8</b>	<b>3.2</b>

Existen varias formas de tratar los diferentes tipos de contaminación por petróleo. En este trabajo se hablara de los biomarcadores como parámetro para conocer la dispersión de petróleo.





Principales contaminantes que aportan la industria y recursos afectados

Los principales recursos que son afectados por la industria petrolera son el suelo, el agua, y la biota (flora y fauna).

Los contaminantes posibles que se dan en la industria son el petróleo propiamente dicho, el agua de formación o agua de purga con altos niveles salinos, la presencia de hidrocarburos y los productos químicos que se utilizan.

El agua de purga era vertida por distintas empresas directamente al mar o a cauces que luego llegan al mar. Actualmente la mayoría de las empresas operantes reinyectan el agua de purga a formación a través de pozos inyectoros o sumideros, evitando de esta manera seguir contaminando el suelo y agua.

Otro tema importante para el cual hay que tener soluciones rápidas y efectivas, son los derrames accidentales por roturas debidas a corrosión o fallas en los materiales y las fallas operativas, esto sucede a diario en diferentes magnitudes afectando principalmente el suelo, vegetación, cursos de agua, manantiales, y las explotaciones agrícola-ganaderas en general.

#### 4.1 BIOMARCADORES

Lo que distinguen a los biomarcadores, de otros compuestos en los aceites, es que los biomarcadores pueden ser nombrados “fósiles moleculares”. Los biomarcadores son estructuralmente similares y son productos alterados por diagénesis de productos naturales específicos (compuestos producidos por organismos vivos). Típicamente, los biomarcadores retienen la mayor parte del esqueleto de carbón del producto natural original, y ésta estructura es similar a la que le proporciona el término de “fósil molecular”.

Los biomarcadores tienen una variedad de aplicaciones en la exploración petrolera; por ejemplo:

1. Se pueden hacer correlaciones entre las rocas disponibles de perforaciones (con capacidad de presentar petróleo) y el petróleo crudo, o
2. Cuando no se tienen las muestras de rocas a la mano, la distribución de los biomarcadores puede ser usada para inferir las características de la roca original que genera al aceite sin examinar la roca fuente.

Específicamente los biomarcadores en un petróleo crudo o aceite pueden revelar:

- (i) Su tipo de roca original;
- (ii) La edad geológica;





- (iii) El medio ambiente de deposición;
- (iv) Litología de la roca original
- (v) La biodegradación del aceite.
- (vi) Además los biomarcadores usados como parámetro nos indican el grado de oxidación que presentan los sedimentos marinos en que fueron depositados.

La deposición en el medio ambiente es caracterizada por el tipo de organismo y por consiguiente de los biomarcadores. Las clases de organismos que se han reconocido se incluyen bacteria, algas, alga marina y plantas más cercanas a la superficie. Por ejemplo algunas rocas relacionadas con aceite contienen botriococano, un biomarcador producido en zona lacustre, botriococcus es un organismo que prospera solo en medioambiente lacustre. El medio ambiente lacustre, terrestre e hipersalino muestra diferentes características en la composición de los biomarcadores.

La distribución cualitativa y cuantitativa de materia orgánica son factores que ayudan a determinar el hidrocarburo potencial en un petróleo y así a llegar a determinar el origen de la roca. La óptima preservación de materia orgánica durante y después de la sedimentación ocurre en ambientes anóxicos que comúnmente son ricos en plomo, el aceite depositado en este medio es originado de la fuente del petróleo.

Los biomarcadores son medios eficaces para poder conocer la madurez relativa del petróleo. Esta información puede proporcionar una pista de la cantidad y la calidad del aceite que pudo haber sido generado y, junto con medidas cuantitativas de la conversión del petróleo, puede ayudar a evaluar la migración del petróleo.

Los biomarcadores en un aceite pueden revelar información de la litología de la roca original; por ejemplo la ausencia de cambios en la estructura de los esteranos se puede utilizar para indicar los derivados del petróleo que se encuentran en arcillas y así determinar la fuente.

Continuando con el crecimiento en las aplicaciones geológicas de la tecnología de los biomarcadores. Los biomarcadores son útiles porque presentan estructuras complejas que revelan información acerca del origen de otro compuesto presente en el petróleo; además otra característica para identificar un biomarcador es que es químicamente estable durante la sedimentación.

Los biomarcadores se utilizan correlacionando cada aceite con sus rocas de la fuente, así, la migración del petróleo, y los biomarcadores posibles de la exploración se pueden utilizar para evaluar la madurez y/o biodegradación termal, proporcionando la información vital necesaria para evaluar correctamente la distribución y variación regionales en el tipo de aceites y las rocas de la fuente de acuerdo al tipo de materia orgánica y las características del ambiente deposicional. Finalmente, los biomarcadores ofrecen la mejor posibilidad para la comprensión de la cinética de la generación de petróleos y la historia termal de la cuenca.





Los biomarcadores existen porque sus estructuras básicas permanecen intactas a través de procesos asociados con sedimentación y diagénesis.

*Diagénesis* se refiere a alteraciones biológicas, físicas y químicas de materia orgánica en sedimentos de dos productos primarios el keroseno y el betumen.

Tras la deposición de la materia orgánica en sedimentos comienza un proceso de compactación y cementación llamado diagénesis. El proceso tiene lugar cerca de la superficie y a temperaturas y presiones relativamente bajas, ocurren debajo de 200° C y 25 kilómetros de profundidad, en el que se expulsan gases y agua pero en el que se excluye cualquier cambio de volumen de los materiales consolidados y la migración de minerales que alteren la composición química de la roca. Después de la deposición, se condensan los sedimentos mientras que se entierran debajo de capas sucesivas de sedimento y son cementados por los minerales que se precipitan de la solución. La porosidad disminuye generalmente durante la diagénesis.

El estudio de la diagénesis en rocas se utiliza para entender la historia tectónica que han experimentado, la naturaleza y el tipo de líquidos que han circulado a través de ellas, desde un punto de vista económico, permite el gravamen de la probabilidad de encontrar varios minerales e hidrocarburos.

En rocas sedimentarias que han experimentado el proceso de la Diagénesis, la materia orgánica consiste en dos productos primarios el keroseno y betumen, en menor cantidad gases de hidrocarburos. El keroseno esta formado por partículas orgánicas que son insolubles en solventes orgánicos y consiste de mezclas reconstituidas por productos degradados de materia orgánica. La parte del keroseno representa productos hidrocarburos reconstituidos de la degradación del peso molecular de la biomasa.

El betún es un material fabricado o refinado del petróleo crudo. Estos materiales se han derivado de materiales orgánicos producidos en procesos de varios millones de años en la historia de la tierra. El material y el fango orgánicos se acumularon densamente en centenares de capas. El peso de las capas comprimió el fango en roca sedimentaria. El uso del calor de los procesos de la tierra, bioquímicos y bacterianos así como la presión convirtió los materiales orgánicos en el aceite.

El betún consiste en hidrocarburos y de otros compuestos orgánicos dispersados en rocas sedimentarias que pueden ser extraídos usando solventes orgánicos. Los biomarcadores se encuentran libres en el betún y el límite del keroseno en rocas de la fuente del petróleo. También están presentes en los aceites que emigran de las rocas de grano fino de la fuente a las rocas del depósito.

Las características cualitativas y cuantitativas de la materia orgánica preservada durante la diagénesis de un sedimento determina el potencial del petróleo generado de la roca. Varios factores desempeñan un papel en la preservación de la materia orgánica durante la sedimentación, notablemente el contenido de oxígeno de la columna de agua y sedimentos, la circulación del agua, productividad orgánica, y la sedimentación. Estos factores interfieren entre los ambientes deposicionales.





En una cuenca sedimentaria la acumulación de un gran espesor de rocas sedimentarias, en un tiempo geológico, es un requisito fundamental para la existencia de hidrocarburos.

A continuación se nombran los diferentes tipos de rocas necesarias para que se lleve a cabo este proceso.

1) Roca Madre: es una roca generalmente pelítica de colores no oxidantes, que alberga materia orgánica. La transformación de la misma por presión y temperatura los convierte en hidrocarburos. Tiene que haber aproximadamente 1500m de espesor de rocas para que se generen altas temperaturas y altas presiones. Parte de la presión sirve para la expulsión de los hidrocarburos desde la roca madre hasta la roca reservorio, este proceso se conoce como migración.

2) Roca Reservorio: Aloja a los hidrocarburos en un medio poroso permeable rodeado por rocas impermeables. Deben existir poros intercomunicados (permeabilidad efectiva) para poder extraer el petróleo. Los principales reservorios son las areniscas, y en menor proporción conglomerados y rocas carbónicas.

3) Trampa: lugar donde se han concentrado los hidrocarburos. Es una anomalía estratigráfica o estructural. Pueden estar vinculadas a estructuras anticlinales, fallas directas e inversas.

4) Roca Sello: es una roca impermeable que debe estar sobre el reservorio para que sea efectivo, las más comunes son las pelitas, las mejores son las evaporitas (sal tipo yeso).

La preservación de la materia orgánica esta relacionada con la presencia de oxígeno, por lo que debe ser tapada rápidamente lo que significa una rápida sedimentación, y una baja energía en el medio.

Materia orgánica: materia con forma de monómeros derivados directamente de los organismos. La calidad y cantidad de materia orgánica nos va a dar la calidad de la roca madre.

### *Migración y Acumulación*

Una vez generado el petróleo no genera acumulaciones explotables, se ha formado a partir de una roca con abundante materia orgánica (pelita) en un ambiente tranquilo y de carácter reductor.

La migración es el movimiento del petróleo y gas en el subsuelo, hay una migración primaria y otra secundaria, la primaria se realiza desde la roca madre hacia una roca de mayor permeabilidad, en tanto que la migración secundaria se realiza dentro de la misma roca porosa y permeable hasta que encuentra un entrapamiento y una roca sello que impide que siga viajando y forma un yacimiento.





La materia orgánica asociada a los sedimentos sufre etapas de transformación.

En el proceso de formación y acumulación del petróleo se diferencian tres etapas.

Etapa 1: Diagénesis:

Se produce a profundidades someras (cientos de m) se producen cambios por acción microbiológica y química, la temperatura y la presión no son importantes. A partir de esto la materia orgánica empieza a concentrarse y forman un compuesto sin estructura definida llamado keroseno a veces el keroseno está asociado a partículas de betumen que es solvente y móvil.

En esta etapa se produce entonces la transformación de la materia orgánica en keroseno.

Etapa 2: Catagénesis:

Se logra a mayor profundidad y por lo tanto a mayor temperatura y presión, el keroseno se transforma en hidrocarburos, esto se llama maduración, se libera una fracción soluble (betumen) que puede migrar y acumularse.

Es la principal zona de generación de hidrocarburos que sigue a mayor temperatura generando compuestos más livianos tales como el petróleo liviano y gas húmedo.

En esta etapa se da la ventana del petróleo es decir el rango de madurez en el cual el aceite es generado de la materia orgánica la cual se encuentra entre ~0.6-1.4% de materia orgánica propensa, la cual se encuentra dentro de la zona de la catagénesis la cual contiene ~0.6-2.0% de materia orgánica propensa.

Si los procesos continúan el hidrocarburo se pierde y se transforma en gas metano. Esto ocurriría en la tercer etapa denominada Metagénesis.

Durante la catagénesis, los biomarcadores experimentan cambios estructurales que se pueden utilizar para calibrar el grado de calefacción de los sedimentos o los aceites que emigraron de estos sedimentos. Además, los biomarcadores en cualquier roca representan un sistema distintivo de organismos que contribuyen a la distribución en el betún restante en una roca de la fuente es una " huella digital " que puede ser utilizada relacionándola con un aceite emigrado que puede estar a muchos kilómetros.

Etapa 3: Metagénesis:

Este proceso se lleva a cabo alrededor de temperaturas entre 150 a 200 °C, las moléculas orgánicas son agrietadas por el gas. En este proceso los biomarcadores son severamente reducidos en concentración o desaparecen por su inestabilidad bajo estas condiciones.





### Biodegradación Del Aceite.

Bajo ciertas condiciones, los microorganismos vivos (sobre todo bacterias, pero también las levaduras, y los hongos filamentosos) pueden alterar y/o metabolizar varias clases de compuestos presentes en el aceite. La biodegradación afecta derrames del aceite y filtra su superficie. Además, según lo observado hace más de 30 años, la biodegradación también altera acumulaciones sub-superficiales del aceite (Ej; Winters y Williams, 1969). Las acumulaciones bajas en aceite que se encuentran en depósitos a temperaturas menores a 80°C se degradan comúnmente como los mencionados en las tablas 3 y 4.

### Efectos de la biodegradación en el aceite

La biodegradación destruye gradualmente derrames del aceite y el aceite filtra por el metabolismo secuencial de varias clases de compuestos presentes en el aceite (Ej; Bence *et al*; 1996). Cuando la biodegradación ocurre en un depósito de aceite, el proceso afecta dramáticamente las características fluidas (Ej; Miiller *et al*; 1994) y por lo tanto el valor y la productividad del aceite. Específicamente:

- ⇒ Levanta la viscosidad del aceite (que reduce productividad del aceite),
- ⇒ Reduce la gravedad API del aceite (que reduce el valor del aceite producido),
- ⇒ Aumenta el contenido de asfalteno (concerniente al contenido de la parte saturada y aromática del hidrocarburo),
- ⇒ Aumenta la concentración de ciertos metales,
- ⇒ Aumenta el contenido del sulfuro.

Por ejemplo, en un sistema de aceites genético relacionados de Oklahoma, Miiller *et al*. (1987) encontraron los cambios siguientes en características del aceite con el aumento de niveles de la biodegradación:

TABLA 3.  
Características del petróleo.

	Gravedad API	Sulfuro (% en peso)	Vanadio (PPM)	Níquel (PPM)
Aceite No-degradado	32	0.6	30.6	16.4
Aceite Moderadamente degradado	12	1.6	224	75.1
Biodegradación Pesada (Arena De Alquitrán)	4	1.5	137.5	68.5



TABLA 4.  
Composición del petróleo.

	Saturado	Aromático	Polar	Asfalteno
Aceite No-degradado	el 55%	el 23%	el 21%	el 2%
Aceite Moderadamente degradado	el 25%	el 21%	el 39%	el 14%
Biodegradación Pesada (Arena De Alquitrán)	el 20%	el 21%	el 41%	el 21%

Durante la biodegradación del aceite, las características fluidas del aceite cambian porque diversas clases de compuestos en petróleo tienen diversas susceptibilidades a la biodegradación (Ej. Goodwin *et al*; 1983). Los primeros tiempos de la biodegradación del aceite son caracterizados por la pérdida de n-parafinas (los n-alkanos o alkenos normales) seguidas por la pérdida de los isoprenoides acíclicos (Ej. norpristan, pristino, phytane, etc.). Comparando estos compuestos con otras clases de compuestos (Ej. los hidrocarburos saturados altamente ramificados y cíclicos así como compuestos aromáticos) son más resistentes a la biodegradación. Sin embargo, incluso esas clases compuestas más resistentes se destruyen eventualmente mientras que procede la biodegradación.

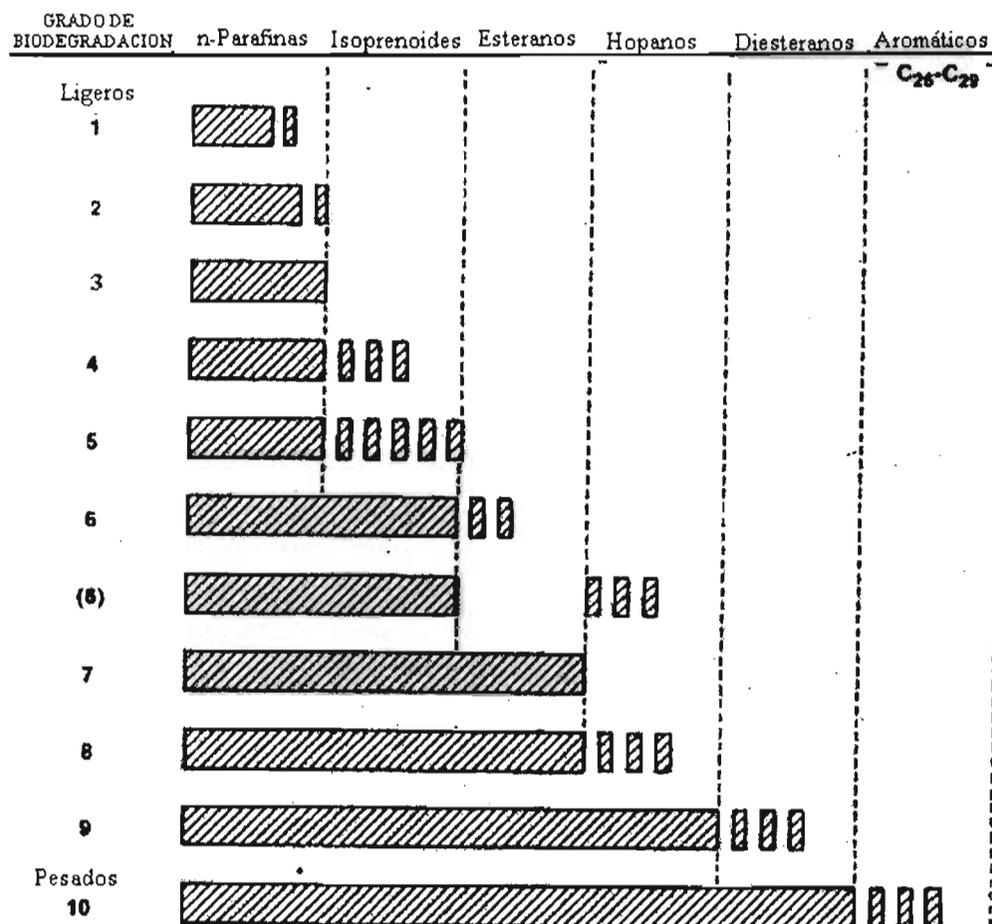
Peters y Moldowan (1993) propusieron una escala del 1-10 en la cual el grado de biodegradación de un aceite puede ser alineado basado en el análisis de la geoquímica del aceite (Ej. con la presencia o la ausencia de varios biomarcadores que tienen diversas susceptibilidades a la biodegradación,, con "1" indica la degradación muy temprana (pérdida parcial de n-parafinas) y "10" indica el aceite seriamente degradado.

En la figura 1 podemos observar varios niveles de efectos en la biodegradación en un aceite maduro. La biodegradación del petróleo es casi secuencial entre el compuesto mas resistente que puede ser atacado antes de su destrucción completa hasta el menos resistente.



FIGURA 1.

Medida de destrucción de los biomarcadores.



1. Degradación baja de n-parafinas.
2. Degradación de n-parafinas.
3. Trazas de n-parafinas.
4. n-parafinas, isoprenoides acíclicos intactos.
5. Ausencia de isoprenoides acíclicos.
6. Esteranos parcialmente degradados.
7. Esteranos degradados, diasteranos intactos.
8. Hopanos parcialmente degradados.
9. Ausencia de hopanos, diasteranos atacados.
10. C<sub>26</sub>-C<sub>29</sub> esteroides aromáticos atacados.



### Condiciones Bajo Las cuales La Biodegradación Puede Ocurrir

Un proceso de la biodegradación es el lavado por degradación mecánica del crudo debido a que con el paso del agua los compuestos como metano, etano, benceno y tolueno son disueltos por ser compuestos solubles y el hidrocarburo pierde compuestos livianos y se enriquece la fracción pesada o asfaltenos (Hunt, 1995). Así mismo la biodegradación que ocurre por oxidación microbiana de los crudos ocurre generalmente en yacimientos someros o cercanos a la superficie y/o en contacto con aguas meteóricas o acuíferos con recarga de aguas meteóricas. La evaporación y oxidación ocurre en presencia del aire y es la degradación que transforma los crudos a crudos muy pesados y/o bitúmenes sólidos hasta la destrucción total del crudo (Blanck y Connan, 1994).

Las comunidades bacterianas se pueden establecer a diferentes profundidades dentro de la columna del sedimento (Ej; Parkes *et al*; 1994). La biodegradación del aceite por las bacterias puede ocurrir bajo condiciones óxicas y anóxicas (Ej; Zengler *et al*; 1999), por la acción de diversos consorcios de organismos. La biodegradación del aceite ocurre bajo condiciones anóxicas, medidas por la reducción termoquímica del sulfato (Ej; Holba *et al*; 1996).

Se ha observado que las acumulaciones biodegradadas del aceite ocurren en los depósitos que están a temperaturas menores a 80 ° C (Ej; Connan, 1984; Barnard y Bastow, 1991). En temperaturas más altas, muchos de los microorganismos implicados en la biodegradación superficial del aceite no pueden existir. Sin embargo, no todas las acumulaciones del aceite a temperaturas menores a 80 ° C se biodegradan. (Wilhelms *et al*; 2001a, 2001b) propusieron una explicación para esta observación: estos autores sugirieron que si un depósito de aceite se ha calentado a más de 80 ° C en cualquier punto desde su deposición, entonces, incluso si el levantamiento reduce más adelante la temperatura de 80 ° C, la "paleopasteurización" o la "esterilización" del depósito que ocurre en la temperatura más alta mata a los organismos necesarios para que ocurra la biodegradación del aceite después de la deposición. Por lo tanto, depósitos de aceite que han experimentado el levantamiento significativo pueden contener el aceite no-degradado, a pesar de la profundidad baja y la baja temperatura del depósito.

### Índices de la biodegradación del aceite

Larter y Aplin *et al*; (2003) sugirieron índices de  $10^{-6}$  a  $10^{-7}$  /año para la degradación anaerobia del aceite en depósitos a 60°C, y  $10^{-2}$  a  $10^{-1}$  /año para la degradación anaerobia del aceite en la superficie de la tierra.

El índice de la biodegradación del petróleo en la superficie inferior parece ser limitado por la disponibilidad de nutrientes y no por la fuente de carbono (Ej; Larter *et al*; 2001, 2003). Por lo tanto, el tamaño de la columna del agua (que entrega nutriente) afecta el índice de degradación. Larter *et al*; (2003) calculaban que: los procesos de la alteración del aceite proporcionan la pauta para predecir variaciones espaciales en las características del fluido (gravedad y viscosidad API) dentro de un yacimiento de petróleo o dentro de una serie de intervalos (Ej; McCaffrey, 1996; Smalley *et al*; 1996; Koopmans *et al*; 2002).



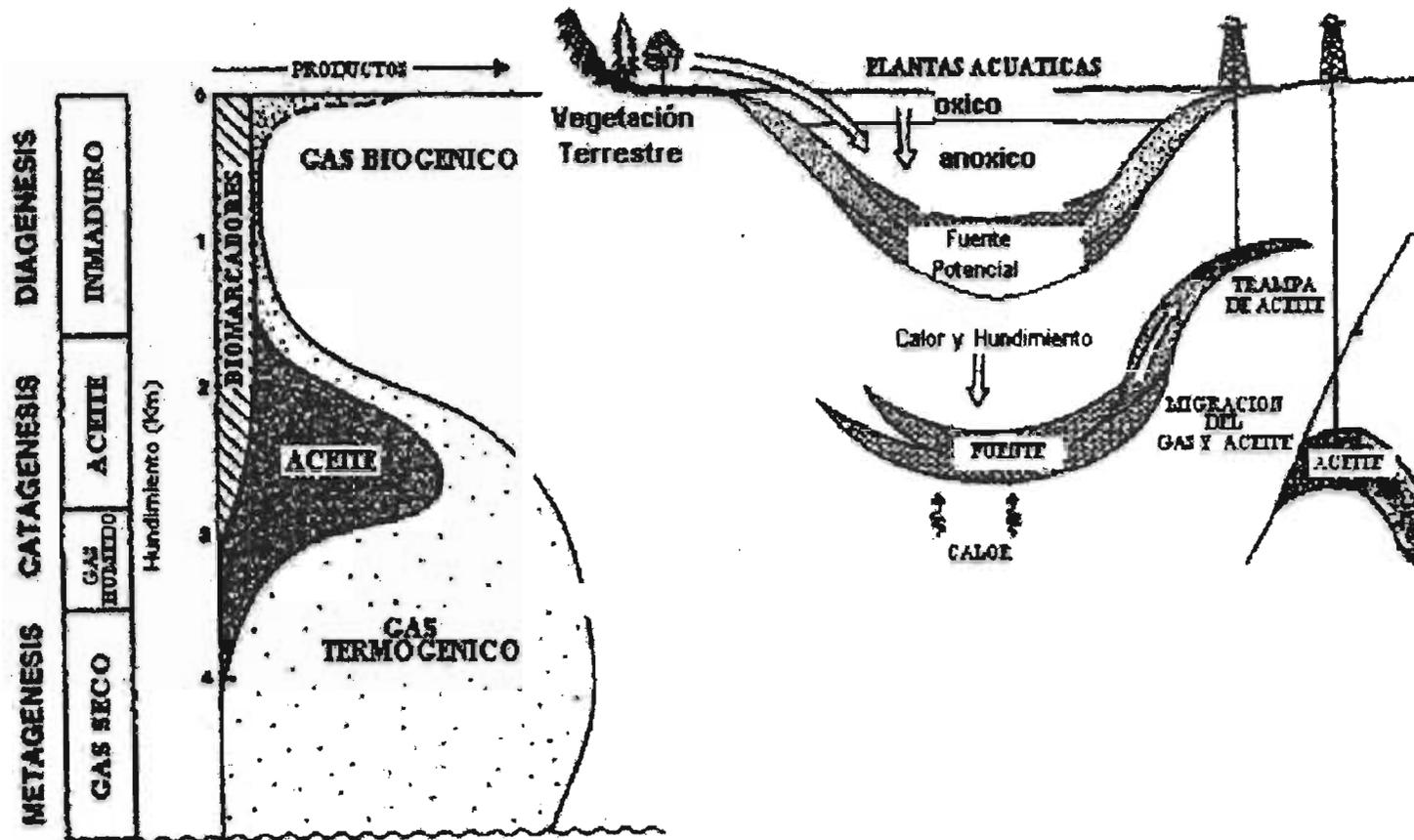


FIGURA 2. Etapas de transformación de la materia orgánica asociada a los sedimentos.





### Importancia de los biomarcadores.

En la actualidad el incremento de la explotación del petróleo y el desarrollo de la industria petroquímica puede ocasionar serios problemas de contaminación. Los residuos industriales, municipales y los derrames accidentales causados por la explotación y transportación del petróleo

El presente trabajo es un estudio básico sobre la concentración actual de hidrocarburos tomando como parámetro los marcadores biológicos (biomarcadores), que servirán para la evaluación del grado de contaminación en un futuro próximo y para completar una serie de estudios de impacto ambiental por las actividades petroleras de la zona.

Los aceites crudos son una mezcla de cientos de compuestos orgánicos, al ser liberados al medio ambiente sufren cambios físicos, químicos y biológicos. Estos procesos incluyen la adsorción, volatilización, disolución, biodegradación, fotólisis, hidrólisis y oxidación (Peters *et al*; 2004; Barakat *et al*; 2001; Peters y Moldowan, 1993). Los efectos de la lixiviación son difíciles de predecir debido a que cambian con el medio ambiente.

El estudio de los hidrocarburos con ayuda de su "huella digital ambiental" en el medio ambiente esta principalmente asociado a la contaminación ya que por medio de este análisis se puede establecer su origen ((Kennicutt y Comet, 1992; Volkman *et al*; 1992; Sauer *et al*; 1993; Le Dréau *et al*; 1997).

Los petróleos crudos contienen una fuente específica de compuestos conocidos como "biomarcadores" los cuales tienen una estructura química distintiva que se aproxima a los precursores biológicos producidos por las plantas, bacterias y algas. La distribución de estos biomarcadores, particularmente los estéranos, terpenos y hopanos, varía significativamente de un petróleo a otro y son característicos de su origen y fuente del petróleo, además pueden ser usados para caracterizar las rocas madre de los petróleos aunque solamente se tengan los aceites disponibles, debido a su bajo nivel de degradación a lo largo del tiempo geológico (Barakat *et al*; 1999; Jones *et al*; 1996; Wang *et al*; 1994, 1995; Kvenvolden *et al*; 1995; Hostettler y Kvenvolden, 1994; Hostettler *et al*; 1992),

Los Biomarcadores son un grupo de compuestos, (sobre todo hidrocarburos), encontrados en aceites, en los extractos recientes del sedimento, y los extractos del suelo. Los Biomarcadores presentan una estructura similar, y son producto de la diagénesis de los productos naturales específicos (compuestos producidos por organismos vivos). Típicamente, los biomarcadores conservan todo o la mayoría de su esqueleto original del carbón del producto natural original, y esta semejanza estructural es qué conduce al término "fósiles moleculares".



Los Biomarcadores tienen una variedad de usos en la explotación petrolera. Por ejemplo:

1. Cuando las muestras de las rocas de la fuente del aceite y del candidato están disponibles, los biomarcadores se pueden utilizar para hacer correlaciones de la roca del aceite-fuente, o
2. Cuando las muestras de las rocas de la fuente del candidato no están disponibles, la distribución del biomarcador en un aceite se puede utilizar para deducir las características de la roca de la fuente que generó el aceite, SIN examinar la roca misma de la fuente.

Específicamente, los biomarcadores en una lata de aceite revelan:

- (1) La cantidad relativa de aceite-propenso contra materia orgánica gas-propensa en el keroseno de la fuente,
- (2) La edad de la roca de la fuente,
- (3) El ambiente de deposición (marina, lacustre, fluvio-fluvio-deltaica o del hipersalino)
- (4) La litología de la roca de la fuente, y
- (5) La madurez termal de la roca de la fuente durante la generación (Ej., Peters y Moldowan, 1993).

La tabla 5 se enumeran algunos ejemplos de los parámetros del biomarcador del aceite que proporcionan la información sobre el ambiente deposicional de la roca de la fuente y el origen de la materia orgánica en la roca de la fuente.

Los parámetros del biomarcador se pueden utilizar en una variedad de maneras innovadoras. Por ejemplo, los parámetros específicos del biomarcador se pueden calibrar contra parámetros específicos de la calidad del keroseno en una muestra dada. Entonces, los cocientes del biomarcador se miden en una muestra del aceite, y los valores se proyectan sobre curvas de calibración cuantitativa que predicen las características de la roca de la fuente. Este acercamiento, permite que las exploraciones determinen si un aceite fue generado en una fase orgánica aceite-propensa o gas-propensa (Dahl *et al*; 1994; McCaffrey *et al*; 1994). La información ganada de los biomarcadores del aceite (tipo de la fuente, edad, madurez, calidad del keroseno) tiene impacto económico substancial porque proporciona estimaciones tempranas de la cantidad del aceite en la exploración en el campo de interés.





TABLA 5.  
Biomarcadores indicativos de entrada de la materia orgánica de la roca de la fuente y condiciones deposicionales.

Fuente Información	Parámetro	Comentarios
Lacustre-roca de la fuente-	Esteranos/Hopanos	El punto bajo en aceites deriva de rocas lacustres de la fuente. (Moldowan <i>et al</i> ; 1985)
	Esteranos de C <sub>29</sub>	Total en relación con C <sub>27</sub> del esteranos de C <sub>29</sub> . (Huang y Meinschein 1979; Moldowan <i>et al</i> ; 1985)
	Hopanos de C <sub>31</sub>	En carbón de la fuente.
Ambiente deposicional anóxico de la roca de la fuente	Hopanos de C <sub>35</sub>	Los hopanos totales en relación con el aceites derivaron de las rocas de la fuente depositadas bajo condiciones anóxicas (Peters y Moldowan, 1991). La abundancia de hopanos de C <sub>35</sub> en aceites (concerniente a C <sub>31</sub> - los hopanos de C <sub>34</sub> ) se correlaciona con el índice del hidrógeno de la roca de la fuente (Dahl <i>et al</i> ; 1994).
	Esteranos	Punto bajo en aceites del carbonato-origen. (Rubinstein <i>et al</i> ; 1975; Hughes, 1984)

La abundancia de ciertos biomarcadores en petróleo cambia en función a la madurez de la roca de la fuente. Consecuentemente, una variedad de parámetros del biomarcador que se han identificado son muy útiles para caracterizar la madurez de la roca de la fuente simplemente del análisis del aceite emigrado (Ej; Peters y Moldowan, 1993).

Parámetros como los biomarcadores (Ej. los parámetros tales como en la tabla 5) pasan varios procesos que ocurren durante la maduración de la roca de la fuente:

- El agrietarse -- las moléculas grandes se rompen en moléculas más pequeñas
- Isomerización -- cambios en los arreglos 3-dimencional de átomos en moléculas.





- Aromatización -- formación de los anillos aromáticos (pérdida de hidrógeno de los naftalenos)

TABLA 6.  
Biomarcadores como indicativos de la madurez de la roca de la fuente.

Fracción Del Petróleo (Clase Compuesta)	El parámetro de Biomarcador medido en la fracción del petróleo	Efecto de aumentar la madurez	Comentarios
Hidrocarburos Saturados	C <sub>29</sub> Esteranos	Aumento	Disminuciones en los niveles muy altos de la madurez.
	C <sub>29</sub> Esteranos	Aumento	Útil en la etapa media del aceite.
	Hopanos	Disminución	Útil en la etapa temprana del aceite.
	C <sub>31</sub> Hopano	Aumento	Útil en rocas no maduras al inicio de la etapa temprana del aceite.
	Esteranos	Aumento	Útil en la última etapa del aceite; también afectado por la litología de la fuente (bajo en carbonatos); también aumentos en los altos niveles de la biodegradación.

Varias consideraciones se deben tener presentes al usar biomarcadores del petróleo, para determinar la madurez termal de la fuente. Por ejemplo:

(1) La relación exacta entre un parámetro del biomarcador y la madurez de la fuente es una función de la temperatura, de las litofases de la fuente, y de la fase orgánica de la fuente (tipo de keroseno). Consecuentemente, la madurez exacta asociada a un valor dado para un parámetro del biomarcador puede cambiar dependiendo de la fuente. Además, la relación entre un indicador de la madurez del biomarcador y la madurez de la roca de la fuente es generalmente no lineal.





(2) Con el aumento de madurez, muchos biomarcadores alcanzan valores terminales; por lo tanto, un parámetro dado del biomarcador es aplicable solamente sobre una gama de madurez específica.

(3) Las concentraciones del biomarcador en petróleo disminuyen con la madurez termal.

A pesar de estas limitaciones, los biomarcadores son extremadamente útiles. Por ejemplo, los parámetros de la madurez del biomarcador se pueden utilizar para determinar cuál era el grado API de un aceite biodegradado *antes de biodegradación*.

Las descripciones de la roca de la fuente y la información de la madurez de la roca de la fuente derivada de la información aportada por los biomarcadores a menudo son datos de entrada dominantes para modelar la fuente de una perspectiva o de un bloque.

Los Biomarcadores en petróleo son analizados por la cromatografía total (GC-MS) o de gas de la cromatografía de gas – espectrometría total (GC-MS-MS). Los análisis se realizan típicamente en la fracción saturada del hidrocarburo o en las fracciones del hidrocarburo aromático.

La baja reactividad de muchos de los biomarcadores y su resistencia a la degradación fotoquímica y microbiana los capacita para ser usados en la correlación petróleo – petróleo y petróleo – roca madre, durante la exploración y en la correlación de petróleo crudo degradado.

En los estudios de contaminación por hidrocarburos, éstos compuestos han sido usados para identificar la fuente de los hidrocarburos del petróleo, para cuantificar el cambio del petróleo y su biodegradación y para determinar cambios en la composición en petróleos degradados.

Aunque los biomarcadores son componentes trazas en el petróleo, comúnmente representan compuestos abundantes cuyas estructuras son definidas.

Con anterioridad los biomarcadores se han utilizado casi como forma exclusiva para identificar a los hidrocarburos encontrados en extractos de rocas y aceites entre ellos, el petróleo. En el presente trabajo solamente se tomará en cuenta la aplicación de los biomarcadores como huellas digitales de los hidrocarburos del petróleo y la descripción de tres tipos de compuestos básicos para describirlo: Estéranos, Terpenos y Hopanos.

A continuación se nombran las características de los biomarcadores analizados en este trabajo.



## Estéranos

Los esteroides en eucariontes son precursores de los esteranos en sedimentos y petróleo (Mackenzie *et al*; 1982a; de Leeuw *et al*; 1989). Los esteroides son alifáticos muestran moléculas dimensionales similares al bacteriohopanetetrol. Como el bacteriohopanetetrol en procariontes, la configuración " plana " permite que los esteroides contengan y aumenten la rigidez de la membrana de la célula eucarionte.

Los esteroides en organismos vivos muestran la siguiente configuración:  $8\beta(H)$ ,  $9\alpha(H)$ ,  $10\beta(CH_3)$ ,  $13\beta(CH_3)$ ,  $14\alpha(H)$ ,  $17\alpha(H)$ , 20R.

Este tipo de compuestos ocurren como intermediarios en la diagénesis de los esteroides. Se localizan comúnmente en sedimentos recientes, y son importantes para mejorar el entendimiento de los procesos diagenéticos.

Los hidrocarburos alicíclicos, especialmente los biomarcadores estéranos y terpanos, son menos susceptibles a la degradación e intemperismo, respecto a los hidrocarburos isoprenoides y n-alcános son buenos indicadores para establecer la influencia de la actividad petrolera en diversos ambientes, incluyendo al marino.

El cociente regular de esteranos/ $17\alpha(H)$ -hopanes reflejan la entrada de eucarionte (principalmente las algas y plantas más altas) contra organismo procariontes (de las bacterias) de la roca de la fuente. Así, aceites relacionados de la caída termal de la madurez diferencia típicamente del esterano contra la concentración del hopano. Porque los organismos varían extensamente en su contenido del esteroide y hopanos, sólo las diferencias muy grandes en este cociente permiten el gravamen del eucarionte contra la entrada del procarionte.

### Esteranos $C_{27}$ , $C_{28}$ , $C_{29}$

La abundancia relativa de  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  y  $C_{29}$ -esteranos homólogos en aceites reflejan la distribución del número de carbonos de los esteroides en la materia orgánica en las rocas de la fuente para estos aceites (Mackenzie *et al*; 1983; Moldowan *et al*; 1985).

El estudio de estos compuestos refleja datos para predecir los aceites de varios ambientes deposicionales de petróleo en la roca fuente de los petróleos, con la posible excepción de ciertas muestras que contengan materia orgánica procedente de plantas (Moldowan *et al*; 1985).

Las concentraciones muy bajas del biomarcador son típicas de los extractos, de los aceites, o de los condensados altamente maduros de la roca, donde se ha destruido casi todo el biomarcador. Algunas muestras son intrínsecamente bajas en ciertas clases del biomarcador. Por ejemplo, algunos petróleos crudos provenientes de rocas lacustres son muy bajos en esteranos.



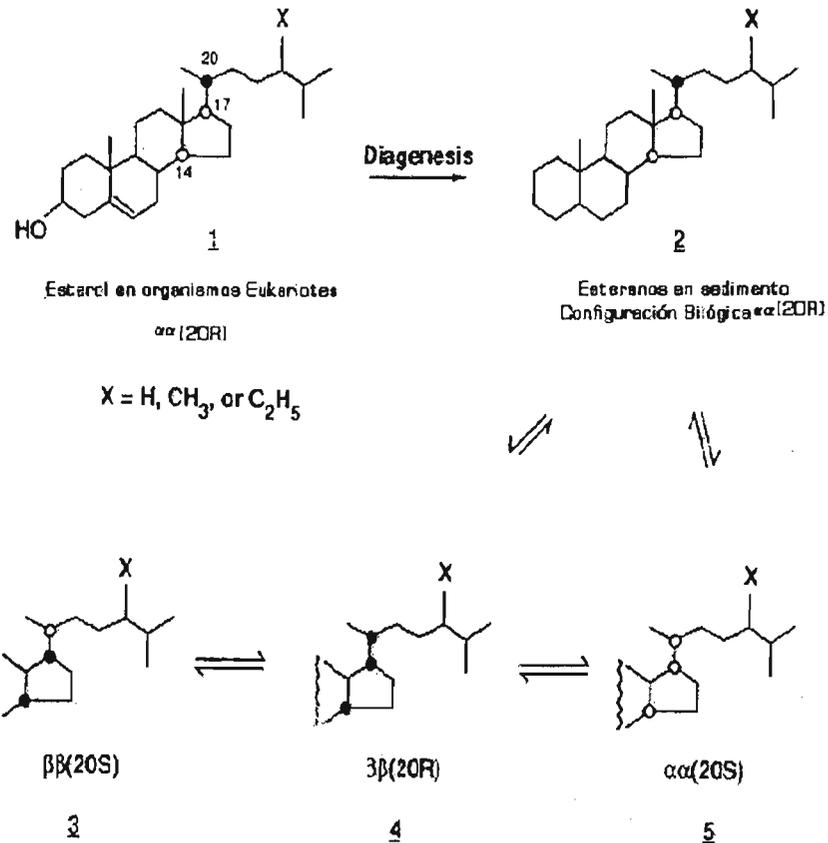


FIGURA 3.  
Origen de Esteranos en petróleo del esterol.

1. Encontrado en las membranas del lípido de organismos Eucariontes (Peters y Moldowan, 1991). La estereoquímica es indicada por ( $\alpha$ ) y los puntos del sólido ( $\beta$ ). La configuración biológica [ $14\alpha, 17\alpha(H), 20R$ ] impuesta ante el precursor del esterol y su producto saturado inmediato
2. Por las enzimas en el organismo vivo son inestables durante catagénesis y experimentan la isomerización a las configuraciones geológicas
3. 3, 4 y 5. Esteranos





## Hopanos

Más de 150 derivados individuales de hopanos han sido aislados de diversos tipos de materia orgánica de sedimentos. Los hopanoides, están ampliamente distribuidos en bacterias y algas azul-verdes donde son importantes componentes de la pared celular. Algunas plantas superiores pueden tener este tipo de compuestos, pero estos aparentemente llenan otro tipo de funciones. La desoxigenación y saturación de los hopanoides tiende a la formación de hopanos, los cuales pueden ser isomerizados y dealquilados. Los hopanos son generalmente detectados en el fragmento iónico a  $m/z$  191, los cuales se forman por la ruptura de los anillos A y B en la molécula. Un segundo fragmento iónico esta basado a  $m/z$  148 + R sobre los anillos D y E. La relativa intensidad de estos iones varía con la estequiometría de 17 (H) y 21 (H) (Peters y Moldowan, 1993).

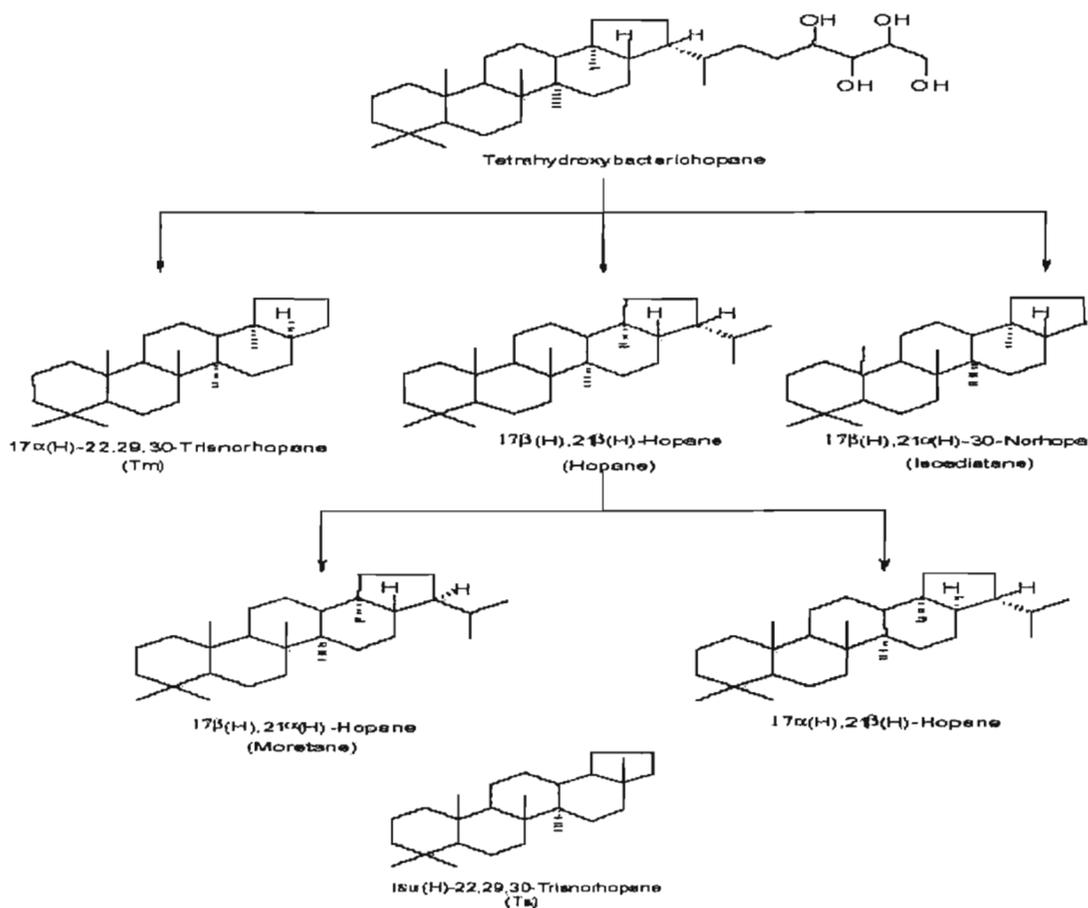


FIGURA 4.  
Transformación de hopanos en sedimentos.





Los hopanos  $C_{29}$  caracterizan muchos petróleos de las rocas de la fuente ricas en materia orgánica terrestre.

Los Hopanos comúnmente contienen de 27 a 35 átomos de carbono. Los hopanos se derivan de precursores de membranas bacterianas (Ourisson *et al*; 1979).

Los hopanos están compuestos por tres series estereoisoméricas, llamadas  $17\alpha$  (H),  $21\beta$  (H)- y  $17\beta$  (H),  $21\beta$  (H)-hopanos, y  $17\beta$  (H),  $21\alpha$  (H)-hopanos. Hopanos con  $17\alpha$  (H),  $21\beta$  (H) configuración ( $\alpha\beta$ ) en el rango de  $C_{27}$  - $C_{35}$  son característicos del petróleo por su gran estabilidad termodinámica comparado con otras series  $\beta\beta$  y  $\beta\alpha$ . La serie  $\beta\beta$  no se encuentra generalmente en petróleo porque este es termalmente inestable durante la temprana diagénesis. Las series  $\alpha\alpha$  no son productos naturales y ocurren sobre niveles trazas del petróleo (Bauer *et al*; 1983).

Los precursores principales para los hopanos en organismos vivos, bacteriohopanetetrol y bacteriohopanos relacionados, demuestran  $17\beta$  (H),  $21\beta$  (H)-hopanos o estereoquímica "biológica". Como los esteroides el bacteriohopanetetrol es alifático porque contiene extremos polares y no polares. La configuración plana y carácter alifático son necesarios para caber en la estructura de la membrana del lípido (Rohmer, 1987), porque este arreglo stereoquímico es termodinámicamente inestable, en la digénesis y catagénesis del bacteriohopanetetrol, resulta en una transformación de  $17\beta$  (H),  $21\beta$  (H)-l precursor  $17\alpha$  (H),  $21\beta$  (H)-hopano.

El grado relativo de la biodegradación entre los esteroides y hopanos en aceites depende de varios factores, incluyendo el tipo de biodegradación a causa de las condiciones ambientales, y de la población microbiana.



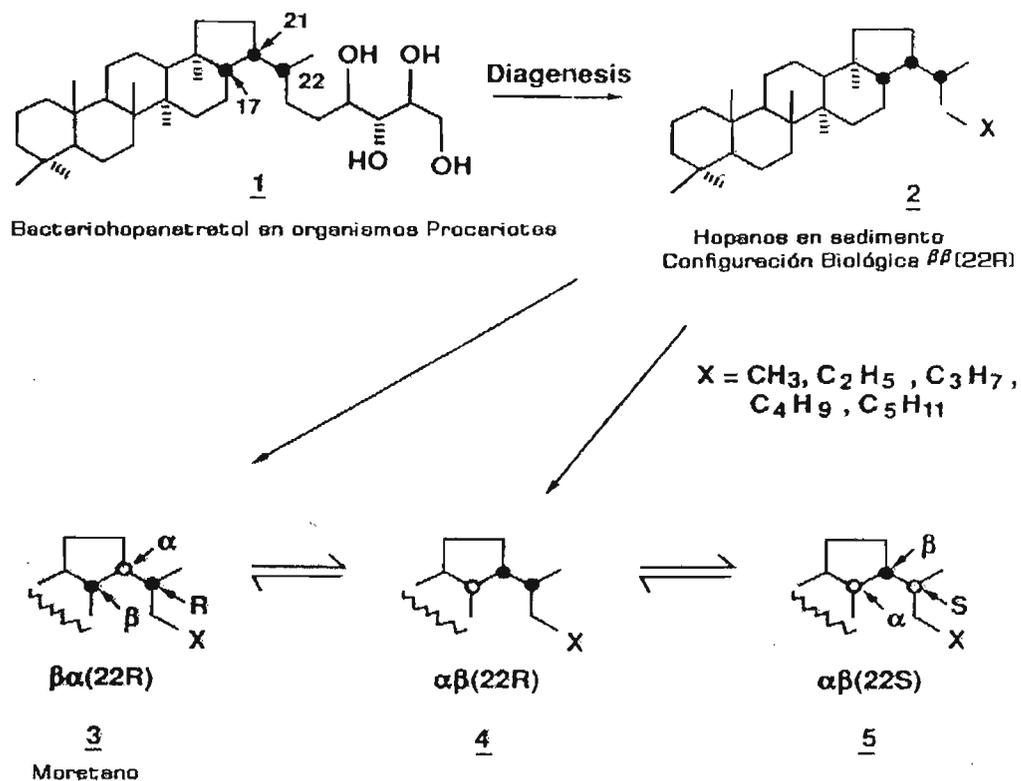


FIGURA 5.  
Origen de hopanos en petróleo del bacteriohopanetrol.

1. Encontrado en las membranas del lípido de organismos procarieotes (Peters y Moldowan, 1991). La estereoquímica es indicada por ( $\alpha$ ) y los puntos del sólido ( $\beta$ ). La configuración biológica [ $17\beta(\text{H}), 21\beta(\text{H}), 22\text{R}$ ] impuesta ante bacteriohopanetrol y su producto saturado inmediato.
2. Por las enzimas en el organismo vivo son inestables durante la catagénesis y experimentan la isomerización de las configuraciones geológicas.
3. El  $17\beta, 21\alpha(\text{H})$ -hidrocarburos son llamados moretanos.
4. Hopano.
5. Hopano



## Terpanos

Los terpanos son otro grupo de biomarcadores que son comúnmente usados en la correlación de petróleos crudos, identificación de su fuente y la determinación de la madurez y presentan una influencia grande de bacterias sobre la materia orgánica sedimentaria.

Los terpanos ( $C_{31} - C_{35}$ ) son aplicados como indicadores de oxicidad (potencial redox) de los sedimentos marinos durante la diagénesis y son derivados de bacteriohopanetrol y de otros terpanos polifuncionales de  $C_{35}$  comúnmente en microorganismos procariotes (Ourisson *et al*; 1979).

Estos compuesto se localizan por su huella digital en el rango de  $m/z$  172; se relacionan los aceites y la roca de la fuente. Las huellas digitales reflejan el ambiente deposicional de la roca de la fuente y la materia orgánica de que procede, los terpanos se encuentran en casi todos los aceites.

Los terpanos  $C_{28}$  y  $C_{29}$  han sido usados extensivamente en correlaciones en aceites y bitúmenes (Seifert *et al*; 1980). Los terpanos son derivados de un  $C_{30}$  (Aquino Neto *et al*; 1983) y son un componente en membranas (Ourisson *et al*; 1982) del prokariote; un trabajo reciente demuestra que las altas concentraciones de terpanos y de sus análogos aromáticos se correlacionan con las rocas ricas de materia orgánica, sugiriendo se pueden relacionar con algas primitivas (Aquino Neto y Azevedo *et al*; 1989; Volkman *et al*; 1989).

El origen de los terpanos es microbiano ya que se encuentran en sedimentos y petróleos crudos. Alexander (*et al*; 1983) Noble y Alexander (1989); propusieron un mecanismo para su formación por la oxidación del bacteriohopanetrol durante la diagénesis.

Basándose en estudios de su estructura los terpanos son más resistentes a la biodegradación y maduración que los hopanos.

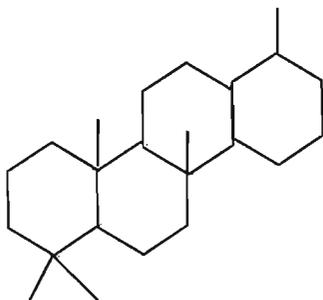


FIGURA 6. Estructura del Terpano.



## 5. DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

La península de Yucatán es una plataforma de materiales calcáreos arcillosos, producto del depósito de sedimentos marinos. La mayor parte esta constituida por rocas del Terciario, sin embargo, sus márgenes son más recientes, ya que los conforman rocas cuaternarias del Pleistoceno y el Holoceno.

La historia geológica de la península ha estado marcada por grandes cambios. Se sabe que en el periodo Jurásico inferior, esta región estuvo conectada con el Sur de México, Centroamérica y las Antillas Mayores. Desde entonces ha experimentado movimientos de emersión y sumersión. Se sostiene que el último levantamiento de la península comenzó en el Terciario Medio, sin embargo, parece haber permanecido estable desde el Pleistoceno Superior hasta la actualidad. Como producto de estos movimientos, el litoral de la península se presenta como un complejo de unidades fisiográficas a las que se asocian distintas comunidades vegetales entremezcladas.

La zona litoral de la península se caracteriza por numerosas lagunas costeras que se encuentran separadas del mar por un cordón litoral arenoso. En general, este cordón es una angosta franja de no más de 3km en sus partes mas anchas y está constituido por dunas arenosas de naturaleza calcárea y de origen marino. Las arenas que lo conforman iniciaron su depositación en el Holoceno, formándose sobre los sustratos del Pleistoceno; su conformación se ve influenciada por varios factores, entre ellos, las corrientes marinas, el oleaje, el viento y la biota. En aquellos sitios donde no se presenta la formación de la barra arenosa, se encuentra un litoral rocoso que data del Pleistoceno. Tal es el caso de localidades ubicadas en la porción noreste del estado de Quintana Roo y en la porción central de Campeche.

El área de estudio cubre al Oeste desde Punta Zapotitlán, Veracruz y al Este desde Puerto Progreso, Yucatán, teniendo el polígono las siguientes coordenadas.

TABLA 7.  
Polígono del área de estudio.

<i>Vértice</i>	<i>Lat. Norte</i>	<i>Lat. Oeste</i>
1	22°00'00"	91°00'00"
2	18°30'00"	91°00'00"
3	22°00'00"	95°15'00"
4	18°30'00"	95°15'00"

Para comprender mejor como ocurre la distribución de los biomarcadores tenemos que conocer el área de estudio así como el tipo de sedimento que se encuentra en ella, lo cual permitirá entender mejor la distribución de los biomarcadores.



La proporción de los componentes determina una serie de propiedades que se conocen como propiedades físicas o mecánicas del sedimento: textura, estructura, densidad y temperatura.

1. La textura depende de la proporción de partículas minerales de diverso tamaño presentes en el suelo. Las partículas minerales se clasifican por tamaño en tres grupos: arcillas, arenas y limos.
2. La estructura es la forma en que las partículas del suelo se reúnen para formar agregados. De acuerdo a esta característica se distinguen suelos de estructura esferoidal, laminar, prismática, en bloques y granular.
3. La consistencia se refiere a la resistencia para la deformación o ruptura.
4. La densidad se refiere al peso por volumen del suelo, y está en relación a la porosidad. Un sedimento muy poroso será menos denso; un sedimento poco poroso será más denso. A mayor contenido de materia orgánica, más poroso y menos denso será el sedimento.
5. La temperatura del sedimento es importante porque determina la distribución de las plantas e influye en los procesos bióticos y químicos.

El tipo de sedimentos que se encuentran en el área de estudio son los siguientes:

**Arcilla:** Sustancia mineral, empapada en agua, impermeable y plástica, formada principalmente por silicato de aluminio. El tamaño de un grano de arcilla es inferior a 0,0002 mm.

**Arenas:** Pequeñas partículas procedentes de la desintegración de minerales y rocas en la superficie de la Tierra. Sedimento constituido mayoritariamente por partículas detríticas de composición muy diversa (cuarzos, carbonatos, etc.) y un tamaño de grano relativamente grueso, comprendido entre 0,05 mm y 1 mm de diámetro.

La mayor parte de las arenas contienen cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ). Los granos de arena son ásperos al tacto y no forman agregados estables, porque conservan su individualidad.

**Limo:** Son pequeños granos minerales de suelo, de intermedios entre la arcilla y la arena, de 0,002 y 0,500 mm de diámetro, según el sistema internacional. Depósito sedentario propio de lagos, pantanos y aguas marinas muy tranquilas. Pueden tener origen eólico, como los loess; es rico en sílice y pobre en alúmina, su granulación es constante e intermedia entre las arenas y las arcillas, al tacto es como la harina o el talco, y tiene alta capacidad de retención de agua.

El Golfo de México, es una cuenca oceánica semicerrada tiene un área aproximada de 2 millones de  $\text{km}^2$ , un volumen de agua de 20 millones de  $\text{km}^3$  y su dimensión Este-Oeste es alrededor de 1,600 km. En su parte occidental tiene una extensión Norte-Sur de 1,300 km. y entre Yucatán y Florida mide aproximadamente 900 km.





El área de estudio presenta en la parte Este, frente a las costas de Campeche y Yucatán una amplia y somera plataforma, mientras que la parte Oeste presenta una plataforma estrecha, la cual puede alcanzar profundidades mayores a 1000 m cerca de la costa.

En su parte costera, está presente el área natural protegida de la Laguna de Términos, Campeche; el Parque Ecológico de la Laguna de Meacoacán, Tabasco; el área natural protegida de Río de Celestum, Yucatán; así como, áreas de gran sensibilidad social como la Península de Atasta, Campeche, y el sistema lagunar de Carmen, Pajonal-Machona. En mar abierto, además se encuentran áreas coralinas de gran importancia como la de Cayo Arcas y Triángulos.

La zona de estudio en su parte marina presenta, un área de transición sedimentológica entre las provincias deltaica (al Oeste) y carbonatada (al Este) del Golfo de México, donde las principales fuentes de sedimentos son el sistema fluvial Grijalva-Usumacinta y la plataforma carbonatada de Yucatán, además de la importante descarga de la Laguna de Términos sobre la plataforma continental.

El número de estaciones para el muestreo fue de 76 y comprende las principales zonas con actividad petrolera en la zona marina donde se ubica la principal producción de petróleo en el país. La manera conforme se llevo a cabo el derrotero de trabajo se muestra en la figura 6.

La colecta de muestras se desarrollo a bordo del Buque Oceanográfico “Justo Sierra” de la UNAM en Noviembre del 2002.

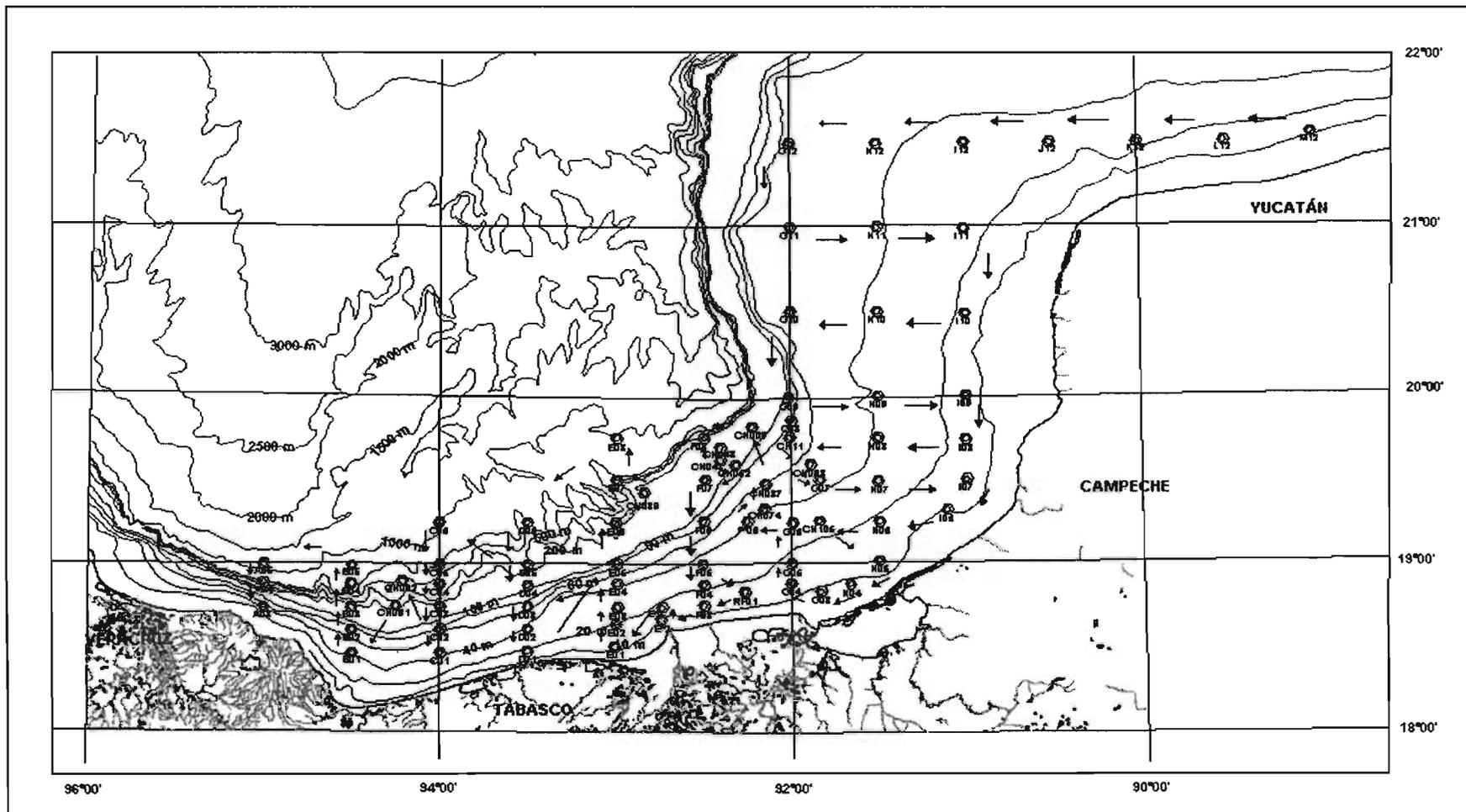


FIGURA 6. Localización de puntos de las estaciones de muestreo.





## 6. METODOLOGÍA

### 1. Toma de muestra.

La muestra de sedimento para el análisis de biomarcadores se colecta con la ayuda de un nucleador de caja el cual es lanzado mediante un winche desde el buque oceanográfico al fondo del mar para la colecta del sedimento marino a diversas profundidades. Una vez que el nucleador de caja llega al fondo es regresado mediante el winche a la superficie. Una vez en cubierta el nucleador de caja, el sedimento sin perturbar de superficie se colecta con una pala de madera, previamente lavada. En este caso para el análisis de biomarcadores se realiza la colecta de muestras a una profundidad de 0 a 5cm, es decir la primera capa del sedimento colectada por el nucleador de caja. La muestra se deposita en frascos de cristal de 200 ml previamente etiquetados y limpios, se cubrió la boca del frasco con papel aluminio y se tapo para posteriormente almacenarlos en refrigeración (a 4°C) y llevarlos al laboratorio de Físicoquímica del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la UNAM según las metodologías descritas por la UNEP-UNESCO (1982); IOC-UNESCO (1981); UNEP/IOC/IAE (1991).

### 2. Análisis

Los biomarcadores son componentes traza del petróleo crudo, para su análisis deben ser concentrados. Son extraídos del sedimento aplicando solventes ultra-puros para evitar contaminación. En sedimentos los biomarcadores están contenidos en mezclas complejas.

A continuación se muestra en el diagrama de flujo del tratamiento que se le dio a las muestras de sedimento.

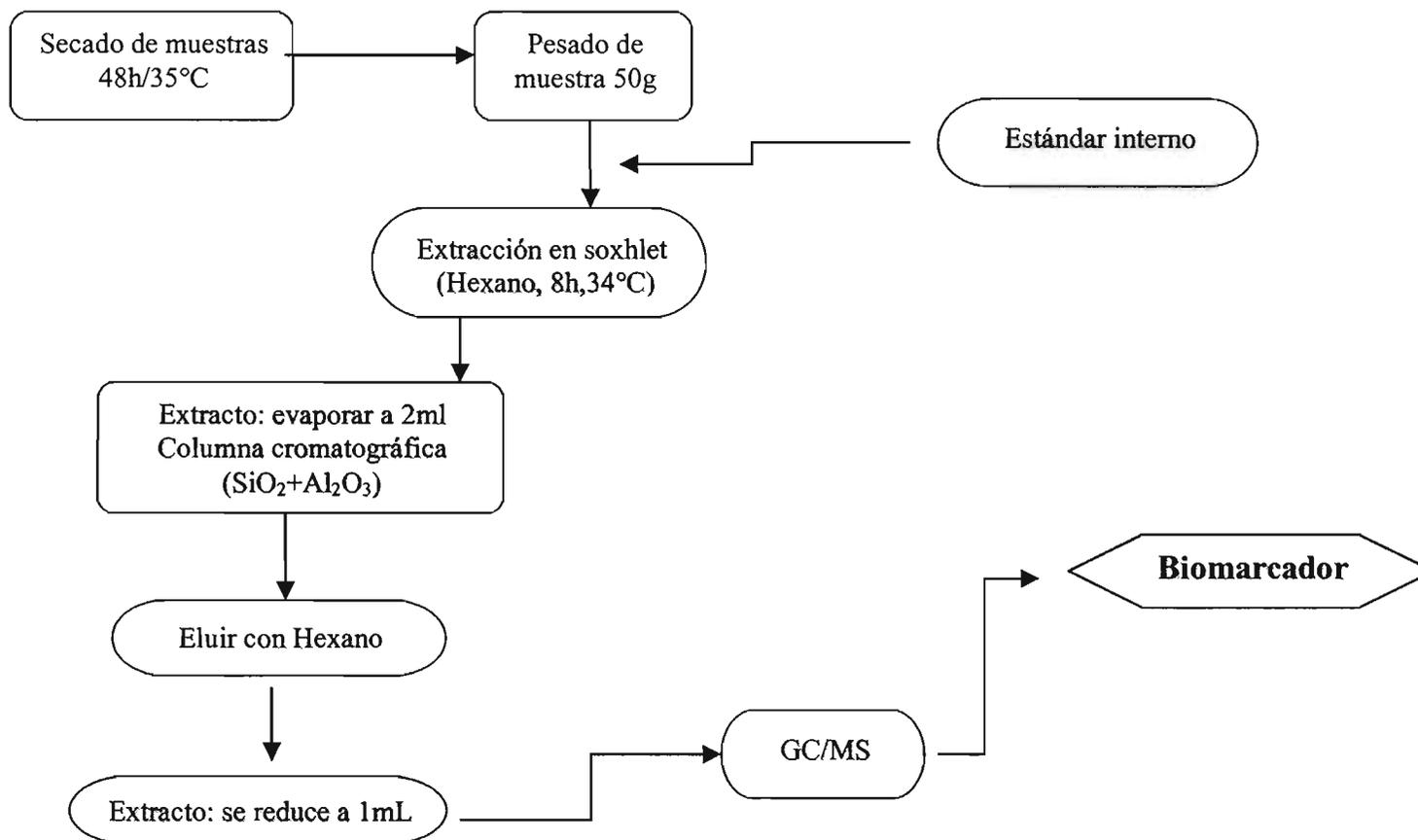


FIGURA 7. Diagrama de flujo del método de separación para el análisis de biomarcadores.





### Cromatografía de gases

Los parámetros de los biomarcadores son sensibles al método GC/MS (Steen, 1986; Fowler y Brooks, 1990). Un  $m/z$  dado junto con el tiempo de retención para cada compuesto es un diagnóstico de la estructura que se utiliza para su identificación. Los diagramas de intensidad de un *ion* específico contra el tiempo de retención llamados cromatogramas o fragmentogramas, permiten la identificación del número de carbonos, la distribución del isómero y el tipo de compuesto. El modo de operación que se empleó en este análisis fue el Monitoreo Seleccionado del Ion (SIM) o Detección Múltiple del Ion (MID). El método explora solamente los *iones* seleccionados usando un tiempo de detención de 100ms/ion. Este método nos da una respuesta confiable cuando se supervisan solamente dos o tres *iones* seleccionados. Para cada tipo de compuesto, el *ion* elegido es generalmente el más abundante del espectro total y se llama el pico bajo. Para este análisis se supervisaron  $m/z$  217, 191, 253 para los esteranos, hopanos y terpanos respectivamente.

Los cromatogramas de los *iones* seleccionados son huellas digitales usadas para los compuestos analizados en este caso Hopanos Terpanos y Esteranos.

La ventaja en el uso del modo SIM es un tiempo de detección más largo para el ion, y esto da lugar a una sensibilidad mejor.

Como desventaja se requiere el conocimiento del tiempo de retención y las características de fragmentación de las moléculas para que los datos espectrales sean completos, estudiando las pérdidas que se requieren a veces para identificar compuestos desconocidos.

### Descripción del equipo

La cromatografía de gases acoplado a masas es una de las técnicas más utilizadas para evaluar la presencia de biomarcadores en muestras geológicas y ambientales.

Para este estudio se utilizó un cromatógrafo de gases Agilent Technology Mod. 6890N acoplado a un detector de masas Mod. 5973N y un inyector automático de muestras. Para determinar y cuantificar la dispersión de biomarcadores se usó un programa automatizado Finningan computer system. El programa es usado para identificar picos en GC/MS análisis basados en INCOS.

Las características del programa son las siguientes:

- a) GC/MS tiempo relativo de retención del estándar interno comparado con la muestra.
- b) Comparación de espectros totales del compuesto desconocido con la librería de espectros estándar.





El programa INCOS cuantifica el área de cada pico identificado tanto el de la muestra como el del estándar interno, este agregado en una solución de concentración conocida; obtenido en el cromatograma de masa, La cantidad de cada compuesto en partes por millón (ppm) de una muestra es calculada usando las siguientes fórmulas:

$$\text{Concentración (ppm)} = \frac{(\text{Área del pico de cada compuesto}) (\text{Área del estándar})}{(\text{Área del estándar}) (\text{Factor de respuesta})}$$

Donde:

$$\text{Factor de respuesta} = \frac{(\text{Área del compuesto}) (\text{Área del pico/ concentración del compuesto})}{(\text{Área del estándar}) (\text{Concentración del estándar})}$$

Porque el factor de respuesta cambia con las condiciones instrumentales, un “estándar” contenido en un aceite en cantidades conocidas corre periódicamente. En este tiempo el factor de respuesta de los compuestos son ajustados en la cuantificación del programa, basado en la cuantificación del estándar del aceite. Este es necesario para interpretar una cuantificación absoluta para el uso de biomarcadores.



## 7. ANÁLISIS DE RESULTADOS

A continuación se muestran algunos ejemplos de cromatogramas de los biomarcadores analizados.

```
CHRO: bio-08-1                      03-Sep-02  Elapse: 54:40      2638
Samp: Vial 6 nicht aromatische KW      Start : 08:56:38  8151
Comm: MPLC, ISTD Squalan, InjSTD BAME ,1mA, 2,3 kV, mex-midl
Mode: EI +VE +LMR ESCAN LR NRM        Study : Mexico
Oper: barbara                          Inlet : GC      Vial  6
Peak: 1000.00 mmu      Label wndw: 2 > 8151  Masses: 169 > 269
Area: 0, 4.00, 0      Baseline : 0, 3      Label : 0, 40.0
```

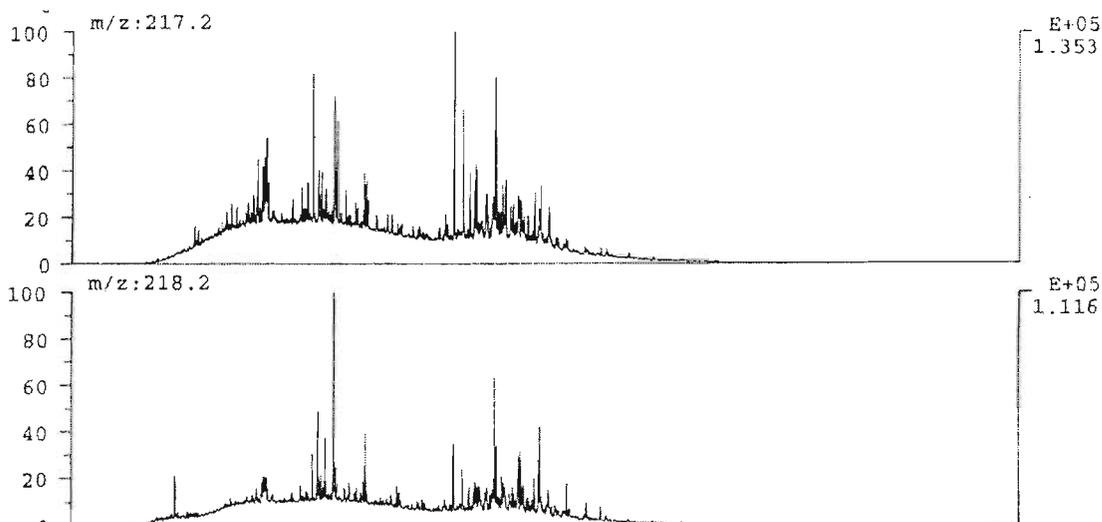


FIGURA 8.  
Cromatograma para analizar los esteranos.

```
010-
Samp: Vial 8      HC      Start : 06:28:46  8151
Comm: MPLC, 1 mA, 2.3 kV, mex-midl, hpstd60ml, no ISTD
Mode: EI +VE +LMR ESCAN LR NRM      Inlet : GC      Vial  8
Peak: 1000.00 mmu      Label wndw: 1181 > 5610  Masses: 169 > 269
Area: 0, 4.00, 0      Baseline : 0, 3      Label : 0, 40.0
```

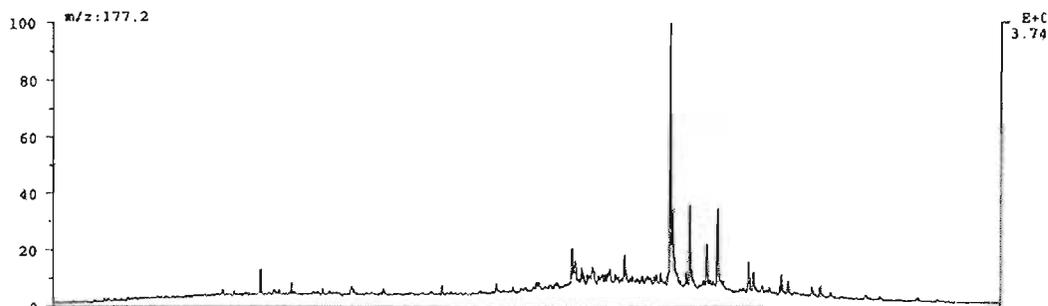


FIGURA 9.  
Cromatograma para análisis de Terpanos.





U10-  
Samp: Vial 8 HC Start : 06:28:46 8151  
Comm: MPLC, 1 mA, 2.3 kV, mex-midi, hpstd60ml, no ISTD  
Mode: EI +VE +LNR ESCAN LR NRM  
Inlet : GC Vial 8  
Peak: 1000.00 nmu Label wndw: 1181 > 5610 Masses: 169 > 269  
Area: 0.400, 0 Baseline : 0.3 Label : 0, 40.0

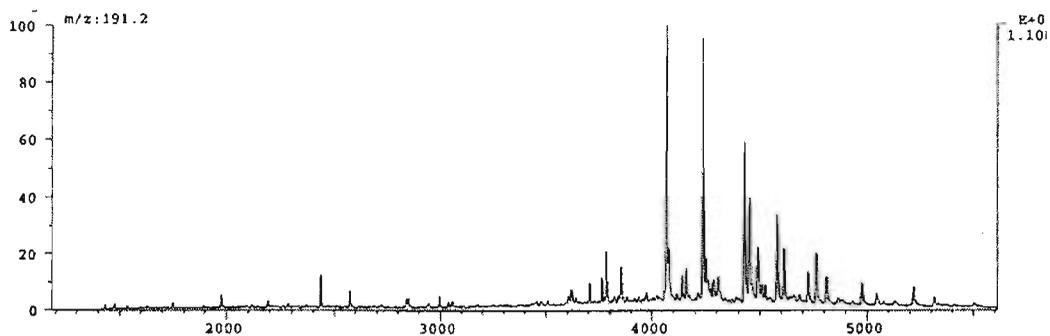


FIGURA 10.  
Cromatograma para análisis de Hopanos.

A continuación se describen los resultados del análisis de biomarcadores provenientes de las muestras de sedimentos superficiales marinos de la presente campaña oceanográfica cuyos resultados derivan de la relación molecular medida de los cromatogramas de masa ( $m/z$ ; fragmentogramas).



## Esteranos

Los esteranos de  $C_{27}$  para la relación de masa  $m/z$  218 se encuentran en sedimentos recientes. El cambio del  $\%C_{27}$ , muestra una distribución heterogénea; son claras tres zonas con alta concentración;

1. La más pequeña corresponde al área de las plataformas marinas, esto se atribuye a las actividades realizadas en plataformas como lo son la extracción y perforación; ya que en estos procesos pueden ocurrir pequeños derrames, además de los lodos de perforación utilizados para esto.
2. La segunda se localiza en la zona Norte y puede provenir de los aportes provenientes del Caribe o de los lastres desechados por las embarcaciones que navegan en esta zona,
3. Finalmente la tercera zona corresponde a las costas de Tabasco y se debe a las actividades de PEMEX Exploración y Producción (PEP) en el área costera y tierra adentro. En esta zona se encuentra la planta Petroquímica de la Venta, debido a la operación de la planta se causan problemas de inundación periódica en terrenos ejidales debido a la retención de aguas por la introducción de los ductos que transportan el crudo hacia la planta. También los aportes fluviales de materia orgánica ya que algunos desechos industriales finalmente desembocan en ríos

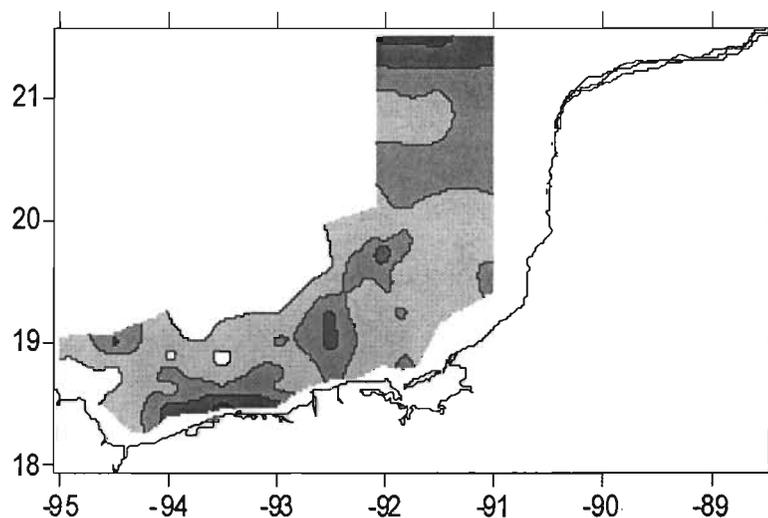


FIGURA 11.  
Distribución horizontal de esteranos ( $m/z$  218)  $\%C_{27}$ .

Estos valores se encontraron en el intervalo de 20.2 a 46.8%, con un valor promedio de  $31.0 \pm 5.7\%$ .



El cambio horizontal de los esteranos del %C<sub>28</sub> muestra una distribución homogénea, se presenta un aporte significativo frente a las costas de la Cd. de Campeche, Camp.; esto se debe a las actividades de extracción y conducción del petróleo y gas además de que pueden ocurrir derrames en ductos ya que el transporte se realiza en gasoductos. Estos valores se encontraron en el intervalo de 24.5 a 37.1%, con un valor promedio de  $27.7 \pm 2.4\%$  y se observan valores mayores en las zona Norte y Oeste del área de estudio.

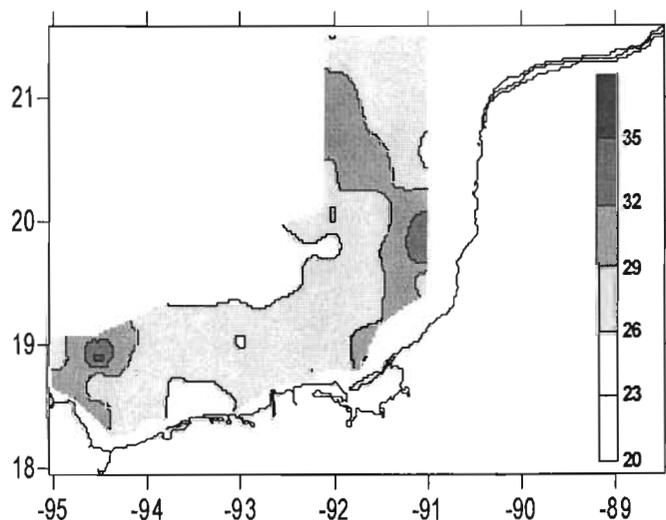


FIGURA 12.  
Distribución horizontal de esteranos %C<sub>28</sub>.



La distribución horizontal del %C<sub>29</sub>, presenta tres zonas claras:

- (i) La primera de baja concentración y que se encuentra de la zona Norte a la zona de las plataformas marinas, con un punto de concentración moderada; relacionada con las actividades que se realizan en plataformas por lo cual pequeños derrames se transportan con ayuda de las corrientes marinas.
- (ii) La segunda de concentración media y que se presenta en la zona costera desde Boca de Punta Real hasta Punta Zapotitlán donde se ubica la sonda de Campeche en la cual se encuentra la mayor actividad petrolera en el Golfo de México tanto de PEP, como refinación, traspotación perforación y extracción.
- (iii) La tercera de alta concentración y se encuentra al Nor-Oeste de la zona de plataformas marinas y por las corrientes marinas se extiende a lo largo de la zona profunda del área de estudio. No se aprecian aportes de este biomarcador en la zona costera.

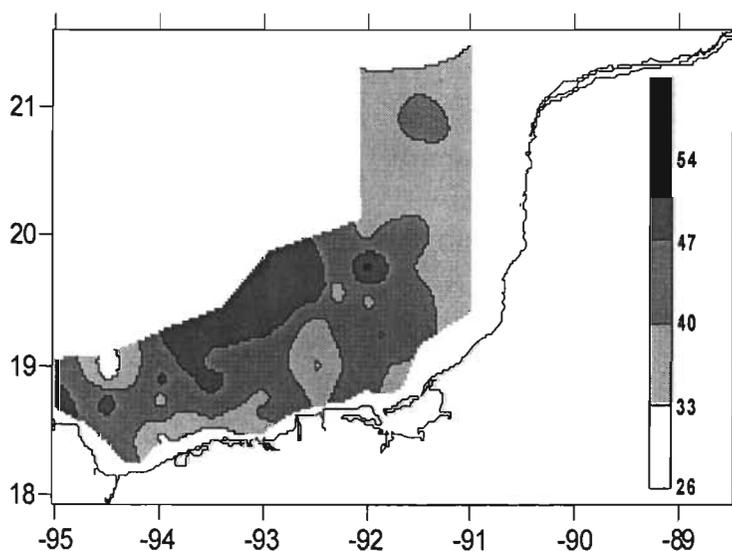


FIGURA 13.  
Distribución horizontal de esteranos %C<sub>29</sub>.

Estos valores se encontraron en el intervalo de 25.9 a 56.5%, con un valor promedio de  $42 \pm 6\%$  y se observan valores mayores en las zona central y Oeste del área de estudio.



## Hopanos

La concentración de los hopanos en sedimento muestran una zona de baja concentración en la parte Norte de la zona de estudio y en las zonas costeras; la zona profunda presenta los mayores valores, seguida de la zona frente al río Coatzacoalcos en la cual se realizan actividades de extracción. La distribución obtenida en este estudio, presenta en la zona profunda la más alta concentración. Los valores se encontraron en el intervalo de 8 a 310 con un valor promedio de  $158 \pm 85$  y se observa que las estaciones de la zona Oeste presentan mayores concentraciones debido a la explotación del petróleo ya que es uno de los mas importantes campos petroleros y en consecuencia se concentra el mayor número de instalaciones petroleras.

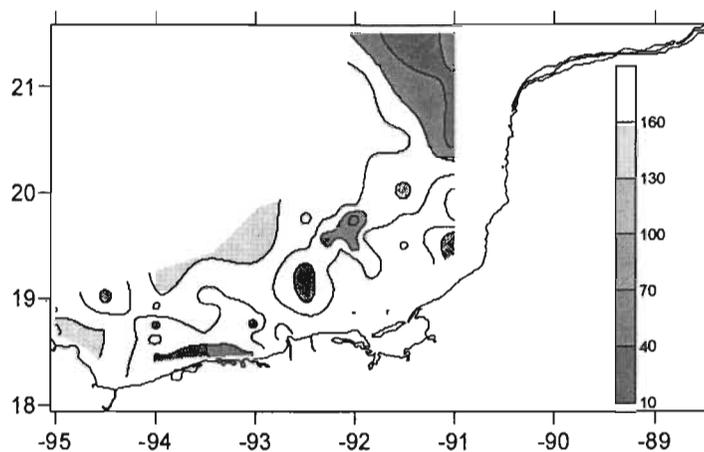


FIGURA 14.  
Distribución horizontal de hopanos en sedimento.



La distribución de las magnitudes de las relaciones iónicas de masa  $m/z$  191 para los sedimentos superficiales analizados, muestra que la zona de plataformas marinas presenta la mayor concentración esto se debe a las estaciones de las chapopoterías naturales que se ubican alrededor de la zona de plataformas. La zona Norte presenta valores de baja concentración, lo cual se observa también en la zona costera. Los valores se encontraron en el intervalo de 5,367 a 1,313, 000 unidades, con un valor promedio de  $415, 239 \pm 334,529$ .

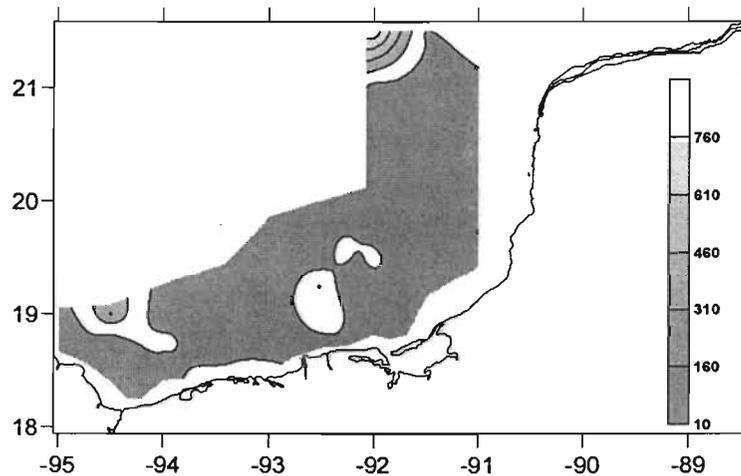


FIGURA 15.  
Distribución horizontal de hopanos en sedimento.

## Terpanos





El porcentaje de compuestos con  $C_{31}$ , muestran valores altos en la zona de plataformas los cuales se desplazan por las corrientes de fondo y las actividades de PEMEX Exploración y Producción hacia el Este y Sur-Oeste; también, la parte Norte presenta un área de alta concentración debido a las corrientes provenientes del Caribe.

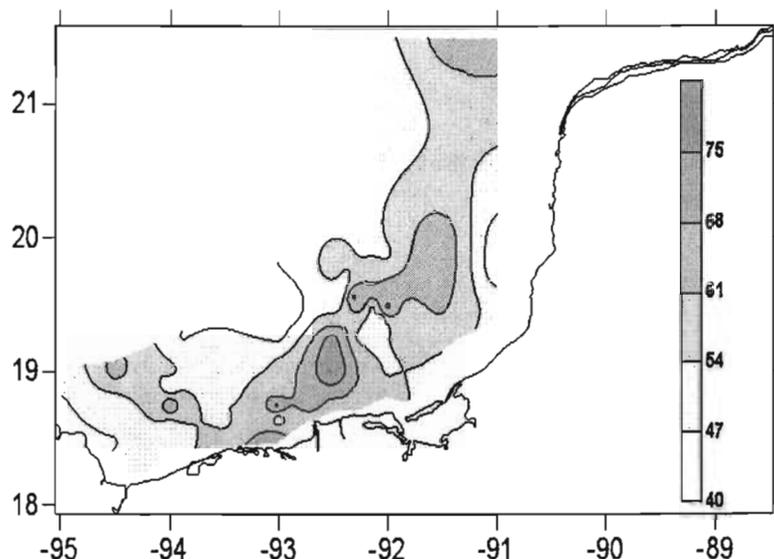


FIGURA 16.  
Distribución horizontal de terpenos del tipo  $\%C_{31}$ .

Se observa un aporte significativo en la zona de la Terminal Marítima de Dos Bocas debido a las actividades realizadas por los barcos abastecedores que dan servicio a las plataformas petroleras, (tanto de exploración como de producción) además de la ubicación de dos monoboyas instaladas para la carga de buques tanque para su posterior exportación de petróleo crudo, debido a estas actividades ocurren derrames que a su vez se desplazan hacia el río Gonzáles en Tabasco presentando concentraciones similares en esta zona. La mayor parte de la zona profunda presenta valores bajos, así como, la zona del río Coatzacoalcos, lo que indica que este tipo de compuestos está asociado principalmente con los hidrocarburos sin procesar. Los datos de este parámetro muestran un intervalo de 41.873 a 74.722%, con un valor promedio de  $55.038 \pm 7.577\%$ . Por lo tanto los cambios por estación, muestran que la zona Oeste presenta valores más bajos respecto a la zona Norte y Este.



Respecto al cambio horizontal del %C<sub>32</sub>, se observa que la parte Norte y Nor-Este del área de estudio presentan valores bajos respecto a la zona Oeste; en la parte Sur-Este de plataformas se presenta un núcleo de alta concentración. Los datos de este parámetro muestran un intervalo de 11.45 a 27.397%, con un valor promedio de  $23.268 \pm 2.690\%$ . Los cambios por estación, muestran que la zona Oeste presenta valores más altos respecto a la zona Norte y Este del área de estudio esto se debe a las actividades que se realizan en plataformas en las cuales pueden ocurrir pequeños derrames y las corrientes marinas las arrastren hasta esta zona además de la existencia de una chapopotera natural en esta zona.

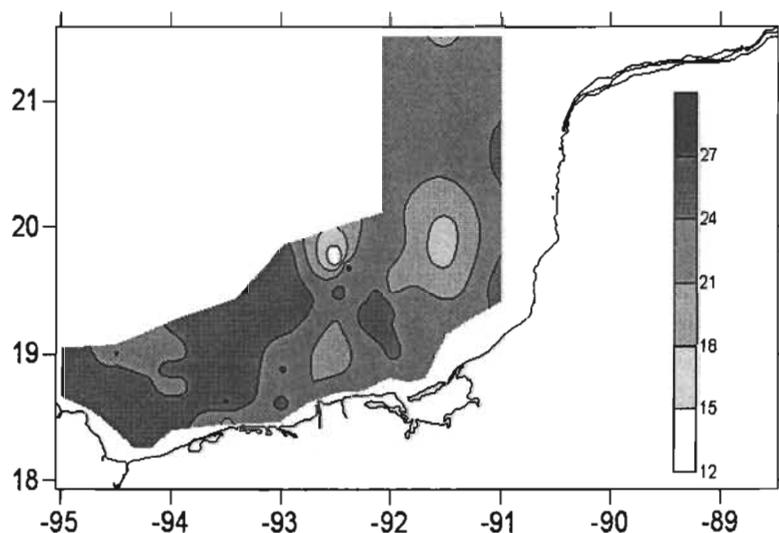


FIGURA 17.  
Distribución horizontal de terpenos del tipo %C<sub>32</sub>.



La variación horizontal para los porcentajes de los compuestos con  $C_{33}$ , presentan valores bajos en la zona de las plataformas marinas y se extiende hasta la zona de la Terminal Marítima de Dos Bocas, Tab. hacia la parte Este debido a la transportación del crudo hacia este puerto. Para este parámetro es más clara la alta concentración en la zona profunda del área de estudio y en la zona de Punta Zapotitlan, Ver.; se presenta una franja de alta concentración perpendicular a la costa en la parte central de la zona Norte del área de estudio. Para este parámetro se presenta un intervalo de 4.769 a 17.631%, con un valor promedio de  $12.358 \pm 2.921\%$ . Los cambios por estación, muestran que las estaciones más profundas y la zona Norte presenta valores más altos con respecto a la zona Oeste del área de estudio debido a que las corriente marinas desplazan los hidrocarburos derramados en las actividades realizadas en plataformas hacia esta zona .

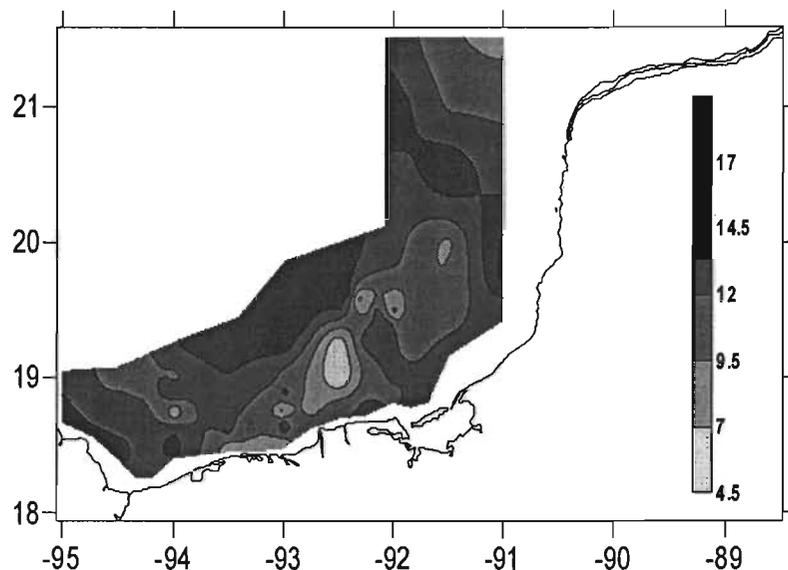


FIGURA 18.  
Distribución horizontal de terpenos del tipo  $\%C_{33}$ .



La distribución del  $\%C_{34}$ , muestra una zona central de baja concentración que se extiende de Norte a Oeste del área de estudio por las corrientes marinas en la zona y que abarca parte del área de las plataformas marinas; valores de alta concentración se presentan en la parte Nor-Oeste de la zona de las plataformas marinas y frente al río Lerma. las cuales se presentan por las descargas residuales de la refinería Salamanca. Otra zona de concentraciones altas se encuentra en la zona profunda y los límites de la plataforma continental; se alcanza a percibir un aporte costero proveniente de la boca de Puerto Real de la laguna de Términos que proviene de la zona de plataformas .debido a la explotación petrolera en la sonda de Campeche; además de la infraestructura ambas son fuentes actual y potencial hacia esta zona también la presencia de pequeños derrames incidentales de hidrocarburos. Este parámetro presenta valores en el intervalo de 0.954 a 8.815%, con un valor promedio de  $5.288 \pm 1.650\%$ , Los cambios por estación, muestran que las estaciones más profundas presentan valores más altos respecto a la zona central del área de estudio.

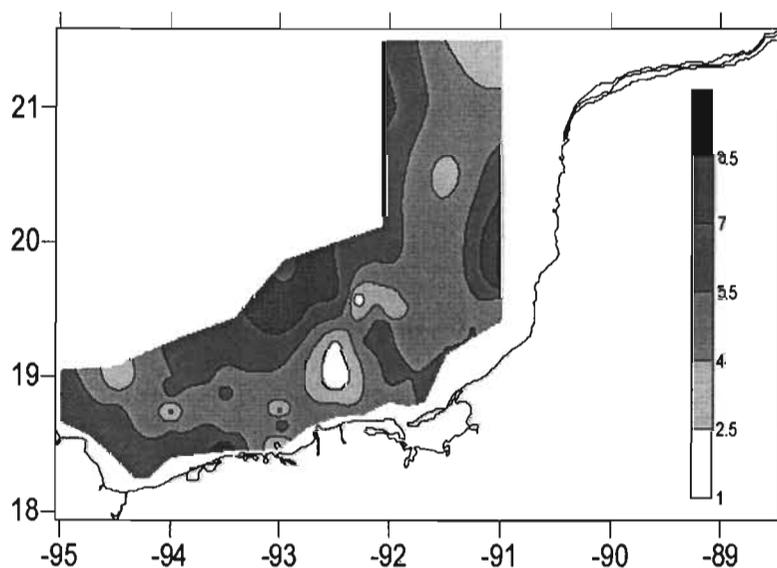


FIGURA 19.  
Distribución horizontal de terpenos del tipo  $\%C_{34}$ .



La distribución horizontal del %C<sub>35</sub>, muestra una zona central de baja concentración que se extiende de Norte a Oeste del área de estudio y que abarca parte del área de las plataformas marinas este desplazamiento se debe a las corrientes marinas que se presentan en esta zona; valores de alta concentración de presentan en la parte Nor-Oeste de la zona de las plataformas marinas y frente al río Lerma a causa de las actividades de Pemex refinería en Salamanca, Concentraciones altas se encuentra en la zona profunda en los límites de la plataforma continental; se alcanza a percibir un aporte costero proveniente de la boca de Puerto Real de la laguna de Términos presentando un cambio similar al presentado para el %C<sub>34</sub>. Este parámetro presenta valores en el intervalo de 0.477 a 7.805%, con un valor promedio de  $4.048 \pm 1.645\%$ . Los cambios por estación, muestran que la zona Norte presenta valores ligeramente más altos respecto a la zona Oeste.

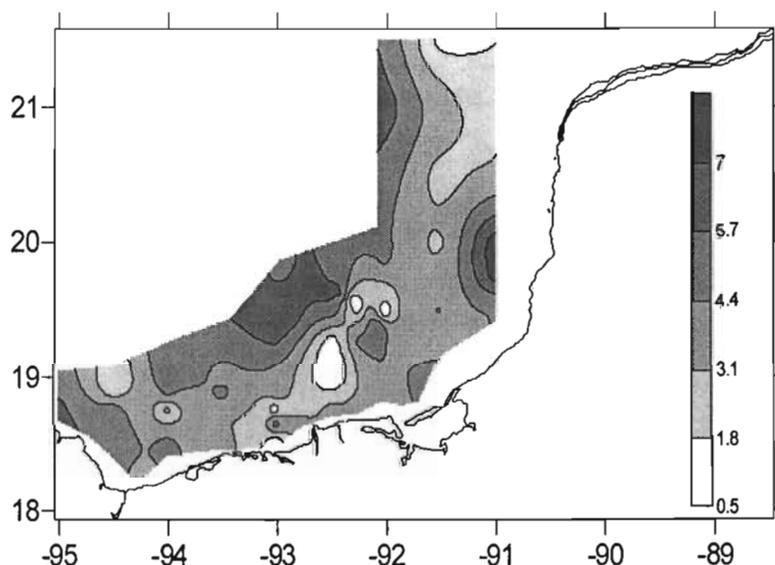


FIGURA 20.  
Distribución horizontal de terpenos del tipo %C<sub>35</sub>.

La presencia de esteranos, hopanos, y terpenos, muestran la influencia principalmente de la actividad petrolera en la zona, no obstante que se ha mejorado el manejo de los lodos de perforación, reducido los derrames, entre otras actividades. Estos hidrocarburos pertenecen a las actuales actividades petroleras o están relacionados con las chapopteras naturales.



## 8. CONCLUSIONES.

A continuación se muestran las conclusiones de cada biomarcador analizado.

### ESTERANOS

- Proviene del caribe o de los lastres desechados por las embarcaciones.
- Se observaron aportes en la zona costera provenientes de las actividades de PEMEX Exploración y Producción principalmente.
- Los aportes de este biomarcador cercanos a la costa provienen principalmente de materia orgánica aportada por los ríos y de actividades de transportación del crudo realizadas hacia y desde los complejos petroquímicos ubicados en la zona de estudio.
- Las corrientes marinas extiende a lo largo de la zona profunda del área de estudio a este biomarcador .

### HOPANOS

- Se observó una alta concentración en la zona profunda de plataformas debido a las actividades realizadas en ellas como lo son la perforación, extracción y transportación del crudo.
- En la zona costera su concentración es muy baja.
- Proviene de la materia orgánica aportada principalmente del río Coatzacoalcos debido a las actividades realizadas en costa y de los pozos de exploración que se encuentran cerca de esta zona.

### TERPANOS:

- Se observó una mayor concentración en la zona de plataformas y en los límites de la plataforma continental. Se relaciona principalmente con las actividades realizadas en plataformas.

PEMEX no es la única fuente de contaminación o afectación a los recursos naturales, es necesario observar el problema integralmente: desechos municipales, y actividades industriales además de la agroquímica han contribuido a dañar el medio ambiente.

El monitoreo de los biomarcadores, deberá de continuar realizándose. Considerando la alta inversión para este análisis, se recomienda que al menos durante una campaña se realicen mediciones a tres niveles de algunas estaciones que incluya: zona profunda, chapopoterías, zona de plataformas petroleras, zona costera de Campeche, Tabasco y Veracruz que permitan cubrir el área de estudio.





# 9. ANEXOS



## 9.1 TIPO DE SEDIMENTOS

### Nomenclatura de sedimentos

De acuerdo a la nomenclatura de sedimentos en los sedimentos superficiales, se nota el dominio de los limos arcillosos en un 70 %, seguidos de las arenas limosas en un 13 % en los sedimentos, las arenas en un 11 %, los limos arenosos son menores en los sedimento superficiales 4% y las arenas-limo-arcillosas 3% y 1% respectivamente. Existe solo una Arcilla, en la estación G-03 a 14 m de profundidad, localizado frente a la Laguna de Términos.

### Distribución geográfica

#### Tamaño gráfico promedio

En la Figura, 21 se presenta la distribución del tamaño gráfico promedio de los sedimentos superficiales (0-5 cm.), donde se puede observar que en la distribución textural de los sedimentos se nota un marcado predominio de limos en toda el área de estudio. Con un cambio transicional hacia texturas de arena media y gruesa al Este, sobre la Plataforma de Yucatán. Una anomalía de materiales gruesos, arena media y gruesa se ve muy claramente frente al Sistema Lagunar Carmen y Machona, pasando gradualmente a limos conforme se aleja de la costa.

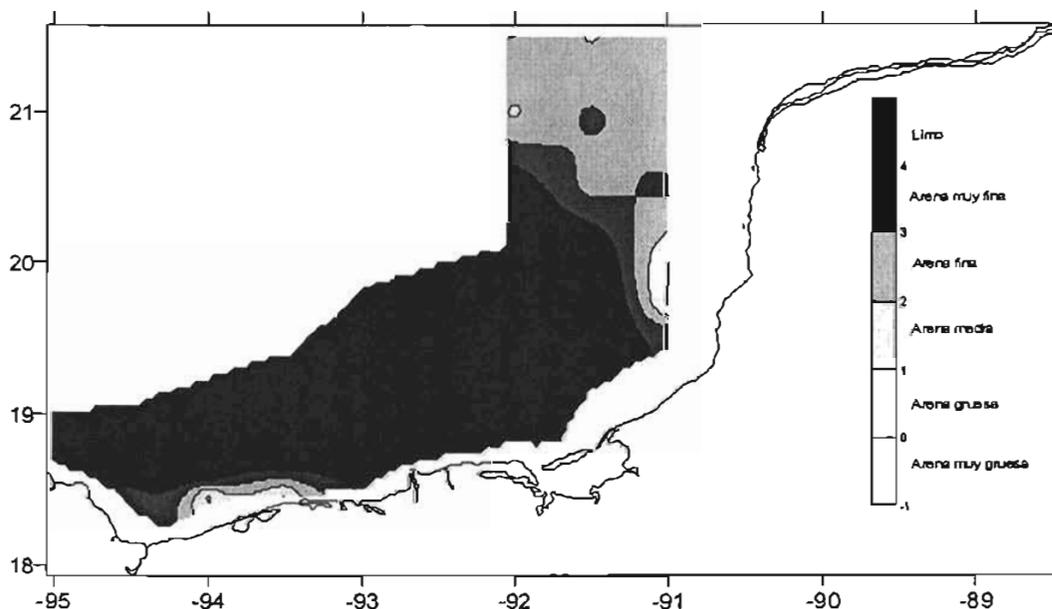


FIGURA 21.  
Tamaño gráfico promedio para el nivel de 0-5 cm.

## Limo

La distribución de los limos en superficie es contraria a la de las arenas, una menor cantidad en la zona cercana a la costa y una mayor cantidad hacia mar adentro (Figura 22), excepto frente a la boca de la Laguna de Términos en ciudad del Carmen, hasta la Desembocadura del Río San Pedro y San Pablo, donde predominan los limos.

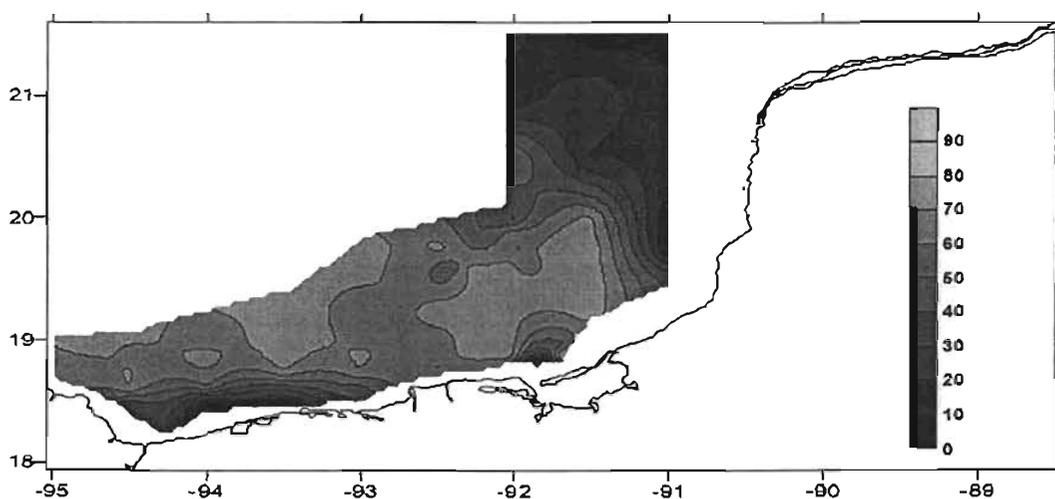


FIGURA 22.  
Distribución del porcentaje de limo para el nivel de 0 - 5 cm.

### Arcillas

Las arcillas se presentan en mayor cantidad hacia mar adentro, hasta un 40% en algunas partes, disminuyendo hacia la costa y hacia el Noroeste de Cayo Arcas y Plataforma de Yucatán. Se nota una fuerte anomalía de arcillas frente a la Laguna de Términos con más de 90% de arcilla en los sedimentos. Frente a las desembocaduras de los Ríos Grijalva- Usumacinta y de San Pedro y San Pablo se nota un contenido de arcilla mayor al 30% (Figura 23).

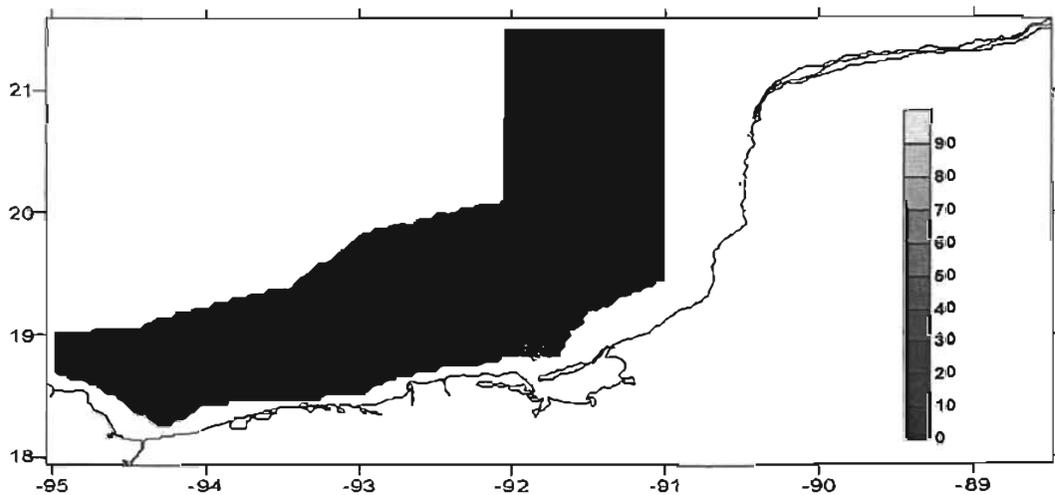


FIGURA 23.  
Distribución del porcentaje de arcilla para el nivel de 0 - 5 cm.



## 9.2 NORMATIVIDAD.

### Protección del medio marino

El medio marino es una de las principales preocupaciones de las Naciones Unidas en materia de medio ambiente. El PNUMA (Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente). Es el principal organismo de las Naciones Unidas encargado de la cuestión del medio ambiente el cual se encarga de:

- Evaluar y determinar el estado del medio ambiente mundial,
- Determinar qué cuestiones del medio ambiente requieren una cooperación internacional,
- Proporcionar asistencia para formular una legislación ambiental internacional,
- Integrar cuestiones ambientales en las políticas y programas sociales y económicos del sistema de las Naciones Unidas.

La intención del PNUMA es resolver problemas que los países no pueden enfrentar solos. Además sirve como un foro para crear consenso y llegar a acuerdos internacionales.

Por otro lado busca la participación de las empresas y la industria, la comunidad científica y académica, las organizaciones no gubernamentales y los grupos cívicos, entre otros.

El PNUMA también busca crear conciencia mundial acerca de los problemas del medio ambiente, a través de investigaciones y síntesis de información regional y mundial relativa al tema. Esta información ha llegado incluso a conducir a negociaciones internacionales conducentes a elaborar varias convenciones sobre el medio ambiente.

El PNUMA cuenta con la *Bases de Datos sobre Recursos Mundiales* (GRID) que facilita y coordina la reunión y difusión de datos e información sumamente fidedignos en el plano regional.

Además cuenta con INFOTERRA que es una red mundial de intercambio de información y servicios de respuesta a preguntas técnicas sobre medio ambiente con cobertura a más de 175 países

Ha logrado centrar la atención de la comunidad internacional gracias a diversas acciones tales como el "Programa de mares regionales" -que cuenta con la participación de más de 140 países y se encarga de proteger los recursos marinos e hídricos a través de 13 convenciones o planes de acción - y el "Programa de Acción Mundial para la protección del medio marino frente a actividades realizadas en tierra", de 1995, cuyo fin es proteger a las zonas costeras y marítimas de la contaminación causada por actividades desarrolladas en tierra firme, tales como la industria, la minería, las actividades agrícolas y las emisiones de los automóviles.





La importancia de este Programa radica en que la mayor fuente de contaminación oceánica proviene de los desechos industriales, minería, actividades agrícolas y la emitida por automóviles, así como el vertido al mar de sustancias químicas, contaminantes y residuos industriales.

Además la contaminación generada cerca de las costas afecta a cerca del 70 % de la superficie marina (el porcentaje de superficie mundial ocupada por zonas costeras y marinas).

Sin embargo, el organismo especializado dentro del sistema de las Naciones Unidas encargado de tomar las medidas necesarias para la protección del medio marino es la Organización Marítima Internacional (OMI), la cual se encarga de tomar acciones en contra de la contaminación marina proveniente de buques y el mejoramiento de la seguridad del transporte marítimo mundial.

A pesar del notable aumento del transporte marítimo, la contaminación marina por petróleo procedente de los buques disminuyó un 60 % en 1980 y los vertimientos de petróleo se han reducido considerablemente durante los últimos 20 años. Esto se debe principalmente a la mejora de los métodos de control de la eliminación de desechos y los controles más estrictos impuestos por los convenios que se han establecido desde 1954.

En esa fecha fue establecido el Convenio Internacional sobre prevención de la contaminación en las aguas del mar por los hidrocarburos y en 1959 la OMI tomo la responsabilidad de administrarlo.

Sin embargo, debido a una serie de graves accidentes con buques petroleros a finales de los 60's, la OMI formuló medidas para:

- Prevenir accidentes y vertimientos de petróleo en el mar,
- Reducir al mínimo las consecuencias de los accidentes y vertimientos de petróleo,
- Luchar contra la contaminación marina, incluida la causada por la descarga de desechos producidos como resultado de actividades en tierra.

Como resultado se han logrado los siguientes tratados:

- Convenio Internacional sobre la prevención en alta mar en los casos de accidentes de contaminación de las aguas por hidrocarburos (1969),
- Convenio sobre la prevención de la contaminación marina por el lanzamiento de desechos y otras cuestiones (1972),
- Convenio Internacional sobre cooperación, preparación y lucha contra la contaminación por hidrocarburos (1990).

La Organización Marítima Internacional se ha ocupado también de los efectos que se producen en el medio ambiente por operaciones de rutina, como la limpieza de los tanques de buques petroleros y la eliminación de los desechos de las salas de máquinas. Estas operaciones superan la cantidad de desechos vertidos en accidentes.





La medida más importante en relación con este aspecto es el "Convenio Internacional sobre la prevención de la contaminación marina por los buques", de 1973, y modificado por su protocolo de 1978 (MARPOL 73/78).

Este Convenio es producto de la Conferencia internacional sobre contaminación del mar, de 1973, mientras que su protocolo fue aprobado por la Conferencia internacional sobre seguridad de los buques tanque y prevención de la contaminación, convocada por la OMI en febrero de 1978.

Este convenio abarca no solo la contaminación petrolera accidental y la causada por operaciones en el mar, sino la contaminación causada por sustancias químicas, mercancías envasadas, aguas residuales y basura.

Asimismo el MARPOL 73/78 cuenta con cinco anexos:

- Anexo I: reglas para prevenir la contaminación por hidrocarburos.
- Anexo II: Reglas para prevenir la contaminación por sustancias nocivas líquidas transportadas.
- Anexo III: Reglas para prevenir la contaminación por sustancias perjudiciales transportadas por mar en bultos.
- Anexo IV: Reglas para prevenir la contaminación por las aguas sucias de los buques.
- Anexo V: Reglas para prevenir la contaminación por las basuras de los buques.

La OMI también cuenta con tratados que establecen un sistema de indemnización de daños financieros debidos a actividades contaminantes. Estos tratados son:

- Convenio Internacional sobre responsabilidad civil (1969).
- Convenio internacional sobre la constitución de un fondo internacional de indemnización de daños debidos a contaminación por hidrocarburos (1972).

Ambos convenios fueron revisados en 1992

Los distintos sistemas de responsabilidad, poseen aspectos positivos, pero sin lugar a dudas, son muchas más sus carencias. Los diferentes bloques de normas, se encuentran en compartimentos muy estancos y ante tanta diversidad de convenios y leyes aplicables, en la práctica se produce una falta de coordinación, que deriva en innumerable cantidad de situaciones de injusticia e indefensión, para quienes se ven afectados por los daños.

Las extraordinarias implicaciones económicas que los daños ambientales pueden llegar a presentar y las graves responsabilidades que pueden derivarse de un uso abusivo de los recursos del Planeta o de una degradación irreversible del mismo, han llevado a los Estados a bloquear la mayoría de los intentos de desarrollar el Derecho Internacional en la materia.

El Derecho Internacional del Medio Ambiente se configuró como un derecho sin sanción, recurriéndose en la práctica a una responsabilidad atenuada, *soft responsibility*.





Con el esbozo del principio rector en la materia, *quien contamina paga*, se comienza a considerar la obligación, para quien realice un daño por contaminación al medio ambiente, de repararlo. Este principio corre el riesgo de ser mal interpretado, si se entiende quien pague tiene derecho a contaminar. Desde otro punto de vista puede contribuir a la prevención, ya que si los contaminadores potenciales son consientes de que en caso de contaminar deberán pagar por los daños causados, esto podría servir para incentivarlos a tomar todas las medidas necesarias para evitar la contaminación. Además de evitar que terceros, no causantes de la contaminación deban pagar por ella. Sin embargo, en la práctica, no siempre paga quien contamina.

Responsabilidad Internacional por acto ilícito en materia ambiental:

La responsabilidad en el Derecho Internacional, se puede clasificar en responsabilidad por la comisión de un acto prohibido por el Derecho Internacional, o responsabilidad por la realización de actos no prohibidos por el mismo.

Existe responsabilidad internacional por acto ilícito en materia ambiental, cuando se determina que el accionar de un Estado viola una obligación del Derecho Internacional, en cuyo caso, se aplica el principio según el cual dicha violación, acarrea la obligación de reparar.

En la práctica se acepta un principio básico de Derecho Internacional, por el cual los Estados son responsables de los daños que causen que las actividades realizadas bajo su jurisdicción o control.

Así, se establece que "los Estados deben asegurarse que las actividades que se realicen bajo su jurisdicción o control no causen daño en el medio ambiente de otro Estado, o áreas fuera de la jurisdicción nacional".

A su vez, "los Estados deberán desarrollar la legislación nacional relativa a la responsabilidad y la indemnización respecto de las víctimas de la Contaminación y otros daños ambientales. Los Estados deberán cooperar así mismo de manera expedita y más decidida en la elaboración de nuevas leyes internacionales sobre responsabilidad e indemnización por los efectos adversos de los daños ambientales causados por las actividades realizadas dentro de su jurisdicción o bajo su control, en zonas situadas fuera de su jurisdicción".

El Estado tiene la obligación de cesar todo acto dañoso, con la mayor rapidez posible, y de restablecer la situación que hubiera existido si ese acto no hubiera tenido lugar, y finalmente proveer una compensación por los daños ocasionados.

"Pese a las discusiones subsistentes, parece que existe acuerdo doctrinal entre la conducta estatal lícita e ilícita vienen marcados por el criterio de la *debida diligencia*, es decir, por el despliegue efectivo de una actividad suficientemente diligente para asegurar los objetivos establecidos por las normas internacionales relativas a la protección del medio ambiente.





Existen zonas oscuras, sobre todo si se tiene en cuenta que las normas ambientales internacionales se caracterizan por su falta de concreción y por los demás elementos de fluidez propios de la esfera del *soft law*, al que pertenecen".

Se contempla la figura del *crimen ecológico internacional*, la cual estaría constituida por determinados actos ilícitos de extrema gravedad, en violación de una norma de esencial importancia para la salvaguardia del ser humano y protección del medio ambiente y la existencia de una intención antijurídica del Estado responsable que busca producir un daño masivo al medio ambiente (dolo).

Responsabilidad Internacional por actos no prohibidos por el Derecho Internacional:

Con respecto a la responsabilidad de los Estados por daños ambientales resultantes de actos no prohibidos por el derecho internacional, es aquí donde podríamos situar a la responsabilidad por contaminación por hidrocarburos.

Debido a que la mayoría de las normas jurídicas en materia ambiental constituyen meras declaraciones, necesitan una posterior positivización. Pertenecen al llamado *soft law*, resulta entonces necesario que las actividades que en sí mismas son legales, pero que son esencialmente riesgosas y peligrosas, se encuentren amparadas por el establecimiento de una garantía extraordinaria, por lo cual es el Estado el que asume una responsabilidad objetiva por los daños que su accionar pudiera ocasionar, en zonas situadas fuera de su jurisdicción.

No hay que perder de vista que este tipo de actos no solo entrañan graves riesgos, sino que aportan grandes beneficios para quienes los llevan a cabo y no se consideran ilegales porque los beneficios superan los riesgos.

Es un tipo de *responsabilidad objetiva o por el riesgo*, independiente de la existencia de culpa o dolo por parte del autor del daño, simplemente es necesario que medie causalidad material entre la actividad y el daño.

Tiene una función reparadora, ya que satisface de un interés lesionado, y asimismo, una función preventiva, porque quienes realicen este tipo de actos, tendrán en cuenta que si provocan un daño, el costo que deberán pagar será mucho mayor que el que hubiera resultado por la adopción de las medidas precautorias necesarias.

Relación de causalidad:

A los efectos de una mejor comprensión de los motivos, por los cuales, el sistema de responsabilidad ambiental en la práctica no funciona, resulta conveniente destacar que el mayor inconveniente a la hora de atribuir responsabilidad internacional en materia ambiental, lo constituye la prueba de la relación de causalidad, ya que como se mencionó anteriormente, para poder exigir cualquier tipo de responsabilidad civil ambiental, es necesario acreditar la existencia de una relación entre el daño producido y la acción u omisión imputada a quien causa el daño. Para una mayor comprensión del tema, luego de explicar sus principales inconvenientes, se detallarán algunas sentencias.



En la práctica resulta extremadamente difícil la prueba plena de la misma. En reiteradas ocasiones, la contaminación se disemina, se traslada a grandes distancias. Sus efectos pueden no sentirse en el momento de su producción, sino mucho tiempo después. Otras veces la contaminación se produce como resultado de actividades de distintas partes, se pueden acumular diferentes sustancias contaminantes, y que esto potencie a su vez los efectos dañosos de las mismas, o se puede reunir una mayor cantidad del mismo tipo de sustancia contaminante, pero procedente de un foco diferente. Por otra parte, el mismo contaminante no siempre produce las mismas consecuencias, ni éstas perduran el mismo tiempo, hay que tener en cuenta que factores climatológicos y naturales pueden influir sobre su impacto y ubicación, la luz solar, el viento, las lluvias, los niveles de las aguas o mareas, entre otros. A su vez, dentro del mar, aumenta el grado de dificultad para acreditar la misma, debido a su gran extensión y a la diseminación que se produce de las sustancias contaminantes.

Aunque se destaca que, "existen muchas dudas científicas en relación con el nexo causal, entre la exposición a la contaminación y el daño, y puede ocurrir que la parte responsable intente refutar las pruebas de causalidad presentadas por la parte perjudicada planteando otras posibles explicaciones científicas sobre el daño".

Debido a la gravedad de la situación, hay quienes admiten la inversión de la carga de la prueba de la relación de causalidad, por lo cual, ante la dificultad existente, debe ser el demandado judicialmente, el que ha de probar que su actividad no ha provocado un determinado daño ambiental. En definitiva ninguna carga probatoria debería ser a cargo del perjudicado; otros autores en cambio, opinan que con esto se podría considerar violado el Principio de Presunción de Inocencia, pero que de todas formas es conveniente que el Juez atenúe el rigor de la carga del nexo causal. Para lo cual, se ha admitido el sistema probatorio de la verosimilitud, en reemplazo de una prueba absoluta y plena, se exige que el juez compruebe que el supuesto se adapta a un cierto grado de presunción, probabilidad o verosimilitud del nexo causal, requerido por la ley específica que regule el tema, o en caso de silencio de la misma, establecido por él. Otro sistema probatorio es el de admitir la prueba indiciaria.

Muchas veces es difícil concretar para el caso en que hubiera varias partes contaminantes, el aporte de cada una y su grado de responsabilidad.

Respecto de lo cual, se han pronunciado los jueces de los distintos Estados. Se destaca que, ante la existencia de multiplicidad de focos contaminantes, y debido a la dificultad de determinar la responsabilidad, se justifica la regla del atenuante de la prueba del nexo causal, bastando que la actividad del agente sea potencialmente degradante para atribuirle la responsabilidad. Existe responsabilidad solidaria entre los distintos responsables.

"Si se evidencia que los vertidos de petróleo del buque del demandado perjudicaron a las instalaciones del demandante, está probada la relación de causalidad, aunque otros buques hubieran llevado a cabo también vertidos en las mismas fechas [15]".





En una sentencia, con fecha Junio 14 de 1982, el Tribunal Supremo, estableció que para el caso, en el cual, una concurrencia de causas hubieren producido el daño, se debe tener en cuenta la causa decisiva y determinante del mismo.

En una sentencia del tribunal Supremo del 19 de Diciembre de 1992, se establece que hay que observar en cada caso, si del acto que se presenta como la causa del daño, posee virtualidad suficiente para que del mismo se derive como consecuencia necesaria, el efecto dañoso producido. Para la acreditación de la relación de causalidad, se deben valorar las condiciones o circunstancias que el buen sentido señale, en cada caso, como índice de responsabilidad.

El daño ambiental:

Se considera importante a los efectos de determinar la responsabilidad y la cuantía de los daños, su definición. El daño ambiental, puede definirse como el daño que se produce sobre el patrimonio ambiental, afectando a la colectividad, como así también el que produce el medio ambiente, indirectamente, sobre los intereses legítimos de una persona determinada. Se configura cuando la degradación de los elementos que constituyen el medio ambiente o el entorno ecológico, adquiere cierta gravedad que excede los niveles guía de calidad, estándares o parámetros que constituyen el límite de la tolerancia que la convivencia impone necesariamente. Es todo menoscabo material que sufre el ambiente y/o sus procesos naturales, contraviniendo una disposición jurídica y que genera efectos negativos actuales o potenciales.

No hay acuerdo doctrinal sobre el objeto del daño ambiental, el grado a partir del cual un impacto puede considerarse tal daño, quién tiene el derecho a decidir sobre estos aspectos. Pero debería abarcar los daños que se produzcan sobre el conjunto los elementos bióticos y abióticos, y su interrelación.

Para que un daño sea indemnizable debe ser real, cierto e individualizado.

Una vez expuesto de forma descriptiva el sistema de responsabilidad internacional ambiental, y sus principales problemas, se procede a realizar el estudio en detalle de los principales convenios internacionales, leyes argentinas y españolas, y proyectos de normas comunitarias específicas sobre el tema de estudio, así como también, otras cuestiones fundamentales para el entendimiento del sistema de responsabilidad por daños por contaminación por hidrocarburos.

Instrumentos de Derecho Internacional Privado:

1) Convenio Internacional sobre Responsabilidad Civil por contaminación de las aguas del mar por hidrocarburos, celebrado en 1969 y sus protocolos modificativos:



### 1.1) Objeto:

El Convenio entró en vigor en el año 1975, su objeto, radica en unificar reglas, métodos, conceptos, fijar montos limitados para otorgar una indemnización adecuada a quienes sufran daños causados por la contaminación resultante de derrames o descargas de hidrocarburos procedentes de buques, establecer un sistema para canalizar la responsabilidad de los daños que se produzcan, todo ello dentro del marco del Derecho Internacional Privado.

A pesar de lo cual, en la práctica, los afectados por los daños, generalmente, no obtienen una indemnización adecuada, que alcance para cubrir los gastos realizados para la recuperación del medio afectado y las pérdidas obtenidas como consecuencia de la contaminación, en un tiempo razonable.

### 1.3) Competencia y ley aplicable:

El Convenio otorga competencia exclusiva, a los Tribunales del Estado Parte en el cual se produjo el daño derivado del siniestro. En cuanto a la ley aplicable, el litigio se resuelve con la aplicación de la ley interna de éste Estado.

### 1.4) Protocolo modificativo de 1976:

En 1976 se realizó el primer Protocolo modificativo del Convenio, que entró en vigor en 1981, por el cual se modifica la unidad de cuenta, que pasó de ser una unidad basada en el valor oficial oro, los *francos oro*, a los *derechos especiales de giro, D.E.G.*, establecidos por el Fondo Monetario Internacional.

"Su valor se fija sobre la base de un promedio de cotizaciones de una canasta de monedas de los principales países desarrollados, dólar, libra, marco, etc. La referencia es a la moneda papel, obviamente, con lo que toda devaluación rebaja los límites. Las monedas sufren una devaluación notoria.

Dentro de diez o veinte años, inflación mediante, los límites se habrán reducido a la mitad o menos. La única unidad de cuenta admisible y que ha demostrado funcionar es la unidad oro".

Sin embargo deja librada la posibilidad para un Estado Contratante que no sea miembro del F.M.I. y cuya ley no permita la aplicación de los *D.E.G.*, la utilización de una unidad monetaria equivalente, los francos oro.

### 1.4) Protocolo modificativo de 1984:

En el año 1984 se realizó un segundo Protocolo modificativo del Convenio, pero nunca llegó a entrar en vigor. El mismo ampliaba el ámbito de aplicación y el monto indemnizatorio. Debido a que en la realidad los montos establecidos en el año 1969 resultaban demasiado bajos.





#### 1.4) Protocolo modificativo de 1992:

"Una de las razones principales de que el Protocolo de 1984 no entrara en vigor fue la resistencia de Estados Unidos, gran importador de hidrocarburos a aceptarlo. Prefería un régimen de responsabilidad ilimitada que introdujo en su ley de 1990 sobre la contaminación por hidrocarburos. Por ello, en 1992, se redactó un Protocolo modificativo, de forma tal, que no fuera necesaria la ratificación de E.E.U.U. para garantizar su entrada en vigor, se redujo de seis a cuatro el número requerido de países con grandes flotas". Dicho Protocolo entró en vigor en Mayo 30 de 1996.

#### 1.6) Ámbito de aplicación territorial en el Convenio de 1969 y en el Protocolo de 1992:

El ámbito de aplicación territorial del Convenio de 1969, se limitaba a los daños de contaminación producidos en el territorio de un Estado Parte, incluyéndose su mar territorial, debido a que en 1969 no se había celebrado aún la Convención de Naciones Unidas sobre Derecho del Mar, por lo cual no existía todavía la Zona Económica Exclusiva, como tal. Con el protocolo modificativo de 1992, se amplía el mismo, incluyéndose también los daños producidos en la Zona Económica Exclusiva, o zona equivalente, esto es, 200 millas marinas contadas desde las líneas de base a partir de las cuales se mide la anchura del mar territorial de dicho Estado.

No se incluye en el Convenio de 1969, ni en ninguno de sus Protocolos modificativos la zona correspondiente a Alta Mar, por lo cual, cualquier suceso que provoque daños por contaminación por hidrocarburos en esta zona, no se encuentra amparado por este Convenio.

En cambio se aplica a las medidas preventivas, donde quiera que se tomen para evitar o reducir al mínimo dichos daños.

#### 1.7) Daños incluidos en el Convenio de 1969 y en el Protocolo de 1992:

En el Convenio de 1969, se cubren los daños causados fuera del buque, por la contaminación resultante de las fugas o descargas de hidrocarburos procedentes de ese buque.

En el Protocolo de 1992 se respaldan idénticos daños, pero la indemnización por deterioro del medio, aparte de la pérdida resultante de dicho deterioro, estará limitada al costo de las medidas razonables de restauración del medio ambiente.

No se explican cuales son las mencionadas medidas razonables, porque si consideramos la importancia de garantizar un medio ambiente adecuado para las generaciones futuras y tenemos en cuenta que los daños sobre el medio ambiente no reconocen fronteras políticas, todas las medidas posibles deben ser consideradas razonables.

En el marco del Convenio de 1969, no se incluía el costo de las medidas preventivas, realizadas con el objeto de evitar o minimizar los daños por contaminación, lo cual se introduce con el Protocolo de 1992.





### 1.8) Responsabilidad:

En principio, se atribuye la responsabilidad al propietario del buque, al tiempo de producirse el suceso. En el caso de que el suceso, esté constituido por una serie de acaecimientos, se atribuye responsabilidad, al propietario del buque, al tiempo de producirse el primero de éstos, de todos los daños ocasionados por contaminación que se deriven del buque, como consecuencia del siniestro, por el cual se hayan derramado o descargado todos los hidrocarburos persistentes de origen mineral, como crudos de petróleo, fuel oil, aceite diesel pesado y aceite lubricante.

Sin embargo no se impide que se puedan interponer acciones contra aquellas personas que han ocasionado o agravado un accidente, como por ejemplo, exigir la responsabilidad de las empresas constructoras y armadoras de los buques.

El tipo de responsabilidad que se establece, es la *objetiva*, pero hay determinadas circunstancias bajo las cuales el propietario puede eximirse de ella, demostrando en cada caso la concurrencia de las mismas.

En el caso de que el siniestro se produzca por el número de dos o más buques y no se puedan determinar los daños provocados individualmente por cada uno, serán *solidariamente responsables* respecto de los mismos.

En principio, el propietario del buque tiene *derecho a limitar su responsabilidad*, respecto de cada suceso, salvo, según el Convenio de 1969, si el acontecimiento se debió a una falta concreta o culpa suya.

Según lo establecido por el Protocolo de 1992 carece de derecho a la limitación de su responsabilidad si se prueba que los daños se debieron a una acción u omisión suyas y que actuó así con intención de causar esos daños, o bien, temerariamente y a sabiendas de que probablemente se originarían los mismos.

Con esta modificación se disminuye la responsabilidad del propietario, ya que debido al Protocolo de 1992 el propietario del buque no puede limitar su responsabilidad si actuó con dolo, mientras que en el Convenio de 1969, no puede hacerlo si actúa con culpa o negligencia.

En el Convenio de 1969 el límite establecido, según la unidad de cuenta de fijada en el Protocolo de 1976, corresponde a 133 *D.E.G.* por cada tonelada de arqueo bruto del buque. Con una responsabilidad máxima de 14 millones de *D.E.G.* por cada acontecimiento.

EL Protocolo de 1992 amplía el límite respecto de cada suceso a una cuantía de 3 millones de *D.E.G.* para buques cuyo arqueo bruto no exceda de 5 mil unidades de arqueo. Si excede este límite por cada unidad de arqueo adicional se sumaran a la cantidad anteriormente mencionada 420 *D.E.G.*

La cuantía total nunca puede exceder 59,7 *D.E.G.*





### 1.9) Constitución de un Fondo:

Pero para poder beneficiarse de la limitación de la responsabilidad, se debe constituir un fondo, cuya suma total sea equivalente al límite de su responsabilidad, depositando dicha suma o aportando una garantía bancaria o de otra clase. De esta manera queda asegurado el cobro de la respectiva indemnización.

Cualquiera que provea una garantía financiera puede constituir el fondo como si lo hiciera el propietario, incluso en los casos en los que el propietario no tenga derecho a limitar su responsabilidad, pero en dichos casos, la constitución no perjudicará los derechos de ningún reclamante.

### 1.10) Seguro:

El Convenio exige a los buques que transporten más de 2.000 toneladas de hidrocarburos a granel la suscripción de un seguro u otra garantía financiera, por el importe al que asciendan los límites de su responsabilidad.

No se explica el motivo de esta diferencia, ya que un buque que transportara 1999 toneladas de hidrocarburos podría provocar igualmente graves daños al medio ambiente y al no estar asegurada, que no pudiera hacerse cargo de los daños ocasionados.

### 1.11) Buques incluidos en ambos Convenios:

El Convenio de 1969 se aplica a buques que transporten hidrocarburos a granel como carga, en otras palabras buques - tanque con carga. No están incluidos los derrames de los buques tanque en lastre, o los derrames de combustible líquido de cualquier otro tipo de buques.

El protocolo del año 1992 se aplica a toda nave apta para la navegación marítima y todo artefacto flotante en el mar, del tipo que sea, construidos o adaptados para transportar hidrocarburos a granel como carga.

Se encuentra incluido además de cualquier viaje en el que se esté efectivamente transportando hidrocarburos a granel como carga, cualquier otro viaje efectuado a continuación de ese transporte, a menos que se demuestre que no hay a bordo residuos de los hidrocarburos transportados anteriormente. Por lo cual se aplica a buques - tanque, cargados o sin carga. También a los derrames de combustible líquido de los depósitos de dichos buques. Pero no se aplican a los derrames de combustible líquido de otro tipo de buques.

El Convenio no se aplica a buques de guerra u otros barcos cuya propiedad o explotación corresponda a un Estado y no estén destinados a servicios comerciales del gobierno.





En este caso, entraríamos dentro del marco del Derecho Internacional Público. En cambio, el Convenio es aplicable a los buques de propiedad de un Estado que se utilicen con fines comerciales, estos buques no necesitan estar asegurados, ya que pueden llevar un certificado expedido por autoridad competente del Estado de matrícula en el que conste que el barco es propiedad del Estado y que la responsabilidad está cubierta.

El Protocolo de 1992 deja librada la posibilidad de que un Estado Parte pueda expedir o refrendar certificados a buques que estén matriculados en otro Estado que no sea Parte o que sea parte del Convenio de 1969 pero que no haya ratificado el Protocolo de 1992.

La importancia de esto radica en la libertad de navegación y la libertad de comercio. Porque podría ocurrir que un buque no posea un certificado, o posea uno sobre la base del Convenio de 1969, el cual establece una limitación de responsabilidad más alta, y por este motivo se le impidiera realizar operaciones en determinados países o zonas.

En la actualidad hay dos sistemas de responsabilidad civil diferentes en vigencia. Ya que muchos de los Estados Partes en el Convenio de 1969 no han ratificado aún el Protocolo de 1992.

2) Convenio de Constitución de un Fondo Internacional de indemnización de daños debidos a la contaminación por hidrocarburos de 1971 y sus Protocolos modificativos:

Como instrumento complementario del Convenio de Responsabilidad Civil de 1969, en el año 1971 se celebró el presente Convenio, entrando en vigor en Octubre de 1978. Ambos Convenios se aplican en forma conjunta.

A través del mismo, se creó un Fondo independiente, cuya sede se encuentra en Londres. El mismo se constituye por los aportes regulares de los sujetos importadores de hidrocarburos.

2.1) Hidrocarburos sujetos a contribución:

Los hidrocarburos que están sujetos a contribución son el petróleo crudo y el fuel oil.

2.2) Modificaciones:

En el año 1976, se modificó el Convenio originario por medio de un Protocolo, por análogas razones a la modificación del Convenio sobre Responsabilidad Civil, esto es por el cambio de unidad de cuenta.

En el año 1984, se realizó el segundo Protocolo modificativo del Convenio, que al igual que el segundo Protocolo modificativo del Convenio sobre Responsabilidad Civil, nunca llegó a entrar en vigor.

Fue sustituido por el Protocolo del año 1992, que entró en vigor en 1996. Su propósito fue aumentar las cuantías de indemnización.





El sistema del Convenio es similar al del Convenio sobre Responsabilidad Civil.

### 2.3) Objeto:

Su objeto radica en garantizar la reparación de los daños que no resulten adecuadamente cubiertos, a través del aporte de un monto adicional.

### 2.4) Casos en que debe indemnizar:

El Fondo estará obligado a pagar indemnización a los Estados y a las personas que sufran daños debidos a la contaminación por hidrocarburos en los siguientes casos:

Si concurre alguna circunstancia exonerarte de la responsabilidad, en virtud del Convenio sobre Responsabilidad Civil, y no es posible obtener indemnización alguna por parte del propietario del buque.

Si se da la circunstancia, de que la indemnización sobre la base del Convenio de Responsabilidad Civil, resulta insuficiente en relación con la gravedad de los daños reales causados, el Fondo debe pagar un monto adicional.

Si en virtud del Convenio sobre responsabilidad civil por contaminación por hidrocarburos, no surge responsabilidad alguna, por el daño en cuestión.

Se podría aplicar, para el caso de que no se encuentre el responsable de la contaminación causante del daño, siempre y cuando se acredite que el mismo proviene de uno o más buques, lo cual en la práctica resulta casi imposible de probar.

Asimismo, corresponde la indemnización, en el caso en que el propietario del buque, por razones financieras sea incapaz de dar pleno cumplimiento a sus obligaciones, y su garantía financiera, no contempla o no satisface plenamente a las demandas de indemnización suscitadas.

El Convenio establece, que los gastos o los sacrificios razonablemente realizados por el propietario del buque, de forma voluntaria para evitar o reducir una contaminación son considerados daños por contaminación. No se incluyen las pautas, para determinar cuando un gasto o un sacrificio debe ser considerado razonable.

El Convenio, cubre a las víctimas y también a los propietarios de los buques, a quienes exonera de una parte de sus responsabilidades financieras, distribuyéndose de una forma más equitativa la responsabilidad entre los propietarios del buque y los propietarios de los hidrocarburos.

"El sistema de exacciones sobre las importaciones de petróleo supone de hecho una colectivización del riesgo de contaminación, cuya carga se distribuye entre los anónimos consumidores del mismo".





## 2.5) Limitación de la Responsabilidad según el Convenio de Constitución del Fondo de 1971:

Establece que las obligaciones del Fondo se encuentran limitadas. La responsabilidad máxima por cada suceso, corresponde, a la cantidad de 16 millones de *D.E.G.* La suma total que se abone a las víctimas por el propietario del buque y el Fondo no puede exceder de la cuantía de 30 millones de *D.E.G.*

Para el caso de daños resultantes de un fenómeno natural, excepcional, inevitable, e incontrolable, la cuantía no excederá de 30 millones de *D.E.G.*

En determinadas circunstancias, según la experiencia adquirida por anteriores siniestros, o por la cuantía de los daños, o por las fluctuaciones del mercado monetario, la responsabilidad máxima se puede ampliar hasta 60 millones de *D.E.G.* por cada suceso.

En principio, el Fondo está obligado a indemnizar al propietario del buque o a su asegurador, por una parte de la responsabilidad. La suma corresponde a la cantidad de 100 *D.E.G.* por tonelada, o 8,3 millones de *D.E.G.* si es de una cantidad inferior.

## 2.6) Limitación de la Responsabilidad según el Protocolo modificativo de 1992:

Según el mismo, se amplía la limitación de la responsabilidad. La cuantía máxima que debe pagar el Fondo, por cada suceso, corresponde a 135 millones de *D.E.G.*

Para el caso de daños resultantes de un fenómeno natural, excepcional, inevitable, e incontrolable, la cuantía no excederá de 135 millones de *D.E.G.*

Pero en el caso de que tres Estados contribuyentes al Fondo reciban más de 600 millones de toneladas de hidrocarburos al año, el monto máximo se eleva a 200 millones de *D.E.G.*

Los Estados Contratantes pueden solicitar al Fondo que les preste asistencia, con personal, material y medios para prevenir o mitigar daños por los que cabría reclamarle indemnización.

En casos excepcionales, se puede admitir indemnización aunque el propietario del buque no haya constituido el Fondo requerido en el Convenio sobre Responsabilidad Civil.

## 2.7) Sistemas vigentes:

Actualmente, al igual que ocurre con el Convenio sobre Responsabilidad Civil, se encuentran vigentes ambos sistemas.

Lo cierto es que a pesar de los Convenios ampliaron los límites de la responsabilidad. Los montos indemnizatorios se encuentran limitados. Como consecuencia de lo cual en determinadas ocasiones pueden resultar insuficientes.





2.8) Estados, Organizaciones Intergubernamentales y Organizaciones no gubernamentales, como observadores:

La Asamblea del Fondo de 1971, así como la Asamblea del Fondo de 1992 han garantizado a un número de Estados No Miembros, el status de observadores.

Cooperan con ambos Fondos un importante número de Organizaciones Intergubernamentales, las cuales poseen también status de observadores. Debe destacarse la estrecha colaboración, concertada a través de distintos acuerdos, entre los Fondos y la Organización Marítima Internacional

Asimismo gozan de similar status, en virtud de ambos fondos, un gran número de organizaciones no gubernamentales.



## REFERENCIAS

- Alexander R, Kagi R. & Sheppard P.N. 1983. Relative abundance of dimethylnaphthalene isomers in crude oils. *J Chromatografic*. p. 267, 367-372.
- Alexander R, Kagi R. & Noble R. 1989. Identification of the bicycle terpenes in petroleum. *Journal of the chemical society, chemical communication*. p. 226-228.
- Aquino Neto, S.R, Trendel, J.M. Restle, A. Connan & Albreach P.A. 1983. Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpane in sediments and petroleum. *Advances in organic geochemistry*. p.659-676.
- Aquino Neto, .F.R. J.Azevedo, D.A, Rodriguez, R. & Simoneit, V.R.T. 1989. Organic geochemistry of of geograficaly unrelated tasmanite. 14<sup>th</sup>. *Internacional meeting on organics geochemistry, Paris, September*. Abstract 189.
- Barakat A.O., A.R. Rullkötter J. & Hegazi, A.R. 1999. Application of a multimolecular marker approach to fingerprint petroleum pollution in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin* 38:p.535-544.
- Barnard, P.C., & M.A. Bastow. 1991. Hydrocarbon generation, migration, alteration, entrapment and mixing in the Central and Northern North Sea, *in* W. A. England, and A. J. Fleet, eds., *Petroleum Migration, Geological Society, Special Publication*. p.167-190.
- Bedair, H.M. & H.T. Al-Saad. 1992. Dissolved and Particulate Adsorbed Hydrocarbons in Water of Shatt Al-Arab River, Iraq. *Water, Air, Soil Pollution*.
- Bence A.E, & Burns W.A. 1996. Fingerprinting hydrocarbons in biological resources of the Exxon Valdez spill area. In: Wells PG, Butler JN, Hughes JS, editors. *Exxon Valdez oil spill: fate and effects in Alaskan waters*.
- Bennett, P.C., D.E. Siegel, M. J. Baedeker, & M.F. Hult. 1993. Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer .1. hydrogeology and inorganic geochemistry: *Applied Geochemistry*, v. 8. p.529-549.
- Bidleman, T.F.; A.A. Castleberry; W.T. Foreman; M.T. Zaransk & D. Wall. 1990. Petroleum Hydrocarbons in the Surface Water of Two Studies in the Southeastern United States Est. *Coast Shelf Science*.
- Blanc, P.H, & Connan, J. 1994. "Preservation, Degradation, and Destruction of Traped Oil". In: *The petroleum system-From source to trap*. A.A.P.G Memoir 60, L.B. Magoon and W.G Dow, ed., Tulsa, Oklahoma. p.237-247.
- Clark, R.C., Jr., & M. Blumer. 1967. Distribution of n-paraffins in marine organisms and sediment. *Limnology and oceanografic* (17). p.79-87.





- Connan J. 1984. Biodegradation of crude oils in reservoirs. In: Brooks J, Welte D. 1982. *Advances in Petroleum Geochemistry* 1. p.300-335
- Connan J. 1984. Biodegradation of crude oils in reservoirs. In: Brooks J; Welte H, editors. *Advances in petroleum geochemistry*, vol. 1. London: Academic Press. p. 299-335.
- Dahl J. E., Moldowan J. M., Teerman S. C., McCaffrey M. A., Sundararaman P., Pena M. & Stelting C. E. 1994. Source rock quality determination from oil biomarkers I. - An example from the Aspen Shale, Scully's Gap, Wyoming. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 78 (10). p.1507-1526.
- Farrington. 1985. Bitumen molecular maturity parameter. p.303-310.
- Goodwin N.S, Park P.J.D, Rawlinson T. 1983. Crude oil biodegradation. In: Bjorøy M, et al, editors. 1983. *Advances in organic geochemistry*. Chichester (UK): Wiley. p.650-8.
- Gutiérrez, E. M. 1990. Los Residuos Sólidos Peligrosos: ¿Un Riesgo sin Solución?. *Ciencias*. No. 20 UNAM.
- Holba, A.G., I.L. Dzou, J J. Hickey, S.G. Franks, S.J. May, & T. Lenney. 1996. Reservoir Geochemistry of South Pass 61 Field, Gulf of Mexico: Compositional Heterogeneities Reflecting Filling History and Biodegradation: *Organic Geochemistry*, v. 24. p.1179-1198.
- Hostettler F.D, Kvenvolden K.A. Geochemical. 1994. Changes in crude oil spilled from the Exxon Valdez supertanker into Prince William Sound. *Alaska Org Geochemical* 21. p.927- 36.
- Hostettler F.D, Rapp J.B, Kvenvolden K.A. 1992. Use of geochemical biomarkers in bottom sediment to track oil from a spill, San Francisco Bay, California. *Mar Pollut Bull* 24. p.15-20.
- Hunt J.M. 1995. "Petroleum geochemistry and Geol. W.H. Freeman and Company", New York. p.743.
- IOC-UNESCO (1981).
- Jones D.M, Rowland S.J, Douglas A.G. 1996. Steranes as indicators of petroleumlike hydrocarbons in marine surface sediments. *Mar Pollut Bull* 17. p.24- 7.
- Leeuw J.W, Sinninghe Damste J.S, Schenck P.A, Palmer S.E, & Zumberge J.E. 1989. Application of biological markers in the recognition of palaeo-hypersaline environments, in K. Kelts, A. Fleet, and M. Talbot, eds., *Lacustrine Petroleum Source Rocks: Special Publication*, v. 40: Blackwell, Geological Society. p.123-130.

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA





- Kennicutt M.C, Comet P.A. 1992. Research of sediment hydrocarbon sources: multiparameter approaches. In: Whelan J.K, Farrington J.W, editors. 2001. Organic matter: productivity, accumulation, and preservation in recent A.O. Barakat et al. / Environment International (27): p.291-310 and ancient sediments. New York (NY): Columbia University. p.308-38.
- Koopmans, M.P, S.R. Larter Z, Chunming B. Mei, T.W. & Y. Chen. 2002, Biodegradation and mixing of crude oils in Eocene Es3 reservoirs of the Liaohe basin, northeastern China: AAPG Bulletin, v. 86. p.1833-1843.
- Kvenvolden K.A, Hostettler F.D, Carlson R.R, Rapp J.B, Threlkeld C.N, Warden A. 1995. Ubiquitous tar balls with a California-source signature on the shorelines of Prince William Sound. Alaska Environ Sci Technol. 29. p.2684-2694.
- Larter, S., A. Wilhelms, I. Head, M. Koopmans, A. Aplin, R. Di Primio, C. Zwach, M. Erdmann, & N. Telnaes. 2003. The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface-part 1: biodegradation rates in petroleum reservoirs: Organic Geochemistry, v. 34. p.601-613.
- Larter S, & A Aplin. 2003. Mechanism of petroleum biodegradation and of caprock failure: New insights, applications of reservoir geochemistry, *in* J. Cubbitt, W. England, S. Larter, and G. Macleod, eds., Conference Abstracts: Geochemistry of Reservoirs II: Linking Reservoir Engineering and Geochemical Models (Geological Society of London, February 3-4, 2003), Geological Society of London.
- Larter S, A. Wilhelms, R. Di Primio, C. Zwach, A. Aplin, B. Bowler, M. Jones, & N. Telnaes. 2001. The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface. Some rules of biodegradation, 20th International Meeting on Organic Geochemistry, Nancy, France 10-14 September 2001 (abstracts), v.1. p.69-70.
- Larter S, M. P. Koopmans, I. Head, A. Aplin, M. Li, A. Wilhelms, C. Zwach, N. Telnaes, M. Bowen, C. Zhang, W. Tieshen, & C. Yixian. 2000. Biodegradation rates assessed geologically in a heavy oilfield Implications for a deep, slow (Largo) biosphere, Proceedings GeoCanada 2000. p.3.
- Le Dréau Y, Jacquot F, Doumenq P, Guiliano M, Bertrand J, Mille G. 1997. Hydrocarbon balance of a site which has been highly and chronically contaminated by petroleum wastes of a refinery. Mar Pollut Bull 34. p.456-68.
- Mackenzie, A.S; Lamb, N.A. & Maxwell, S.R.B. 1982. Hydrocarbon thermal history of sediments. Nature, Vol. 295. p.223-226.
- Mackenzie, A.S; R. N-W.E.I, Maxwell, S.R. Moldowan, J.M. 1983. Molecular of thermal maturation of cretaceous in overseas in organic geochemical. p.496-503.
- McCaffrey M.A., Dahl J., Sundararaman P., Moldowan J M. & Schoell M. 1996A. Source rock quality determination from oil biomarkers II. - A case study using Tertiary-reservoired Beaufort Sea oils. American Association of Petroleum Geologists Bulletin 78 (10). p.1527-1540.



- Jeganathan, & D.S. Watt. 1994B. Paleoenvironmental implications of novel C<sub>30</sub> steranes in Precambrian to Cenozoic age petroleum and bitumen: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 58. p. 529-532
- Miller R.N, editors. 1994. *Hydrocarbon bioremediation*. Boca Raton (FL): Lewis Publishers. p.219– 36.
- Moldowan, J.M., W.K. Seifert, & E.J. Gallegos. 1985. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks: *AAPG Bulletin*, v. 69. p.1255-1268.
- Moldowan, J.M., & W.K. Seifert .1980. First discovery of botryococcane in petroleum: *J.C.S., Chem. Comm.* 1980. p.912-914.
- Mora, C.A, Goncalvez, F., Giraldo, B., Blanco, Córdoba, F., & Kairuz, E.Ch. 2000. "Evaluación Geoquímica de los Pozos Orito-3 y Unicornio-1, Cuenca deL Putumayo". Reporte Técnico ICP para AEX-ECOPETROL.
- Noble, R.A., R. Alexander, R.I. Kagi, & J. Knox. 1989. Tetracyclic diterpenoid hydrocarbons in some Australian coals, sediments and crude oils: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 49. p.2141-2147.
- Ourisson G, Albrecht P, Rohmer M. 1979. The hopanoids. *Palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products*. *Pure Appl Chem* 51. p.709–729
- Ourisson G, Albrecht P, Rohmer M. 1982. Predictice microbial biochemical from moleculas fossils to procayotes membral. *Trend in geochemical ciencia*. p.236-239.
- Parkes, R.J., B.A. Cragg, S. J. Bale, J. M. Getliff, K. Goodman, P. A. Rochelle, J.C. Fry, A. J. Weightman, and S. M. Harvey. 1994. Deep bacterial biosphere in Pacific Ocean sediments: *Nature*, v. 371. p.410-413.
- Peters, K.E., & J.M. Moldowan. 1993. *The Biomarker Guide, Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*, Prentice Hall. p.363p.
- Peters, K.E. & Moldowan, J.M. 1991. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerisation of homohopanes in petroleum, in *Org. Geochem.*, v. 17. p. 47-61.
- Posada C.R., A. Rangel. P. Rodríguez, L.E. Pérez. R. Gaviria. 2001. "Geoquímica de Yacimientos de la Formación Caballos en el campo Orito. Putumayo-Colombia". *CT&F*. Vol. 2 Núm.2. p.105-122.
- Ramírez C.L, Bouchot G.G, Flores G.J, & Durán G.R. 2000. *Petróleo medio ambiente y sociedad. El incremento de la explotación petrolera y su impacto en la península de Yucatán*.



Sauer T.C, Brown J.S, Boehm P.D, Aurand D.V, Michel A.J, Hayes M.O. 1993. Hydrocarbon source identification and weathering characterization of intertidal and subtidal sediments along the Saudi Arabian coast after the Gulf War spill. *Mar Pollut Bull.* 27. p.117– 34.

Sauer T.C, Michel A.J, Hayes M.O, Aurand D.V. 1993. Hydrocarbon characterization and weathering of oiled intertidal sediments along the Saudi Arabian coast two years after the Gulf War spill. *Environ Int*;24. p.843– 60.

Smalley, P. C., N. S. Goodwin, J. F. Dillon, C. R. Bidinger, and R. J. Drozd. 1996. New Tools Target Oil Quality Sweetspots in Viscous Oil Accumulations: SPE Paper No. 36652. p.911-917.

UNEP/IOC/IAE (1991). Apartados 5.8.2 y 5.8.10.

UNEP-UNESCO (1982).

Volkman J.K, Banks, M.R; Denver, K. & Aquino Neto, F.R. 1989. Biocomposition and deposicional setting tasmanite oil shale from north tasmani. 14<sup>th</sup> International meeting on organics geochemistry, Paris, September. Abstract 168.

Volkman J.K, Holdsworth D.G, Neill G.P, Bavor H.J. 1992. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *Sci Total Environ* 112. p.203–19.

Wang Z, Fingas M, Sergy G. 1994. Study of 22 year-old Arrow oil samples using biomarker compounds by GC/MS. *Environ Sci Technol* 28. p.1733– 46.

Weiss, H.M., Wilhelms, A., Mills, N., Scotchmer, J., Hall, P.B., Lind, K. and Brekke, T., NIGOGA. 2000. The Norwegian Industry Guide to Organic Geochemical Analyses [online]. Edition 4.0 Published by Norsk Hydro, Statoil, Geolab Nor, SINTEF Petroleum Research and the Norwegian Petroleum Directorate. p.102. Available from World Wide

Wilhelms, A., S. Larter, I. Head, P. Farrimond, C. Zwach, & R. Di Primio, 2001a, Paleopasteurisation and the base of the biosphere - A petroleum geochemical viewpoint, 20th International Meeting on Organic Geochemistry, Nancy, France 10-14 September 2001 (abstracts), v. 1. p.67-68.

Wilhelms, A., S. R. Larter, I. Head, P. Farrimond, R. di Primio, & C. Zwach, 2001b, Biodegradation of oil in uplifted basins prevented by deep-burial sterilization: *Nature*, v. 411. p.1034-1037

Zengler M.A.S. 1999. Biomarker as source input indicator of several terrestrial basins of china. In *geochemical biomarkers*.

