



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

DISTRIBUCIÓN DE BIOMARCADORES EN SEDIMENTOS EN EL SUR DEL GOLFO DE MÉXICO

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
Química Farmacéutica Bióloga

PRESENTA:
Nelly Rodríguez Mejía

MÉXICO, D.F.

2006.



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.



Jurado Asignado:

Presidente	Prof. Gustavo Garduño Sánchez
Vocal	Prof. Víctor Manuel Luna Pabello
Secretario	Prof. Felipe Vázquez Gutiérrez
1er. Suplente	Profa. Norma Angélica Ortega Villar
2do. Suplente	Prof. Alfonso Durán Moreno

El presente trabajo se realizó en el Instituto de Ciencias del Mar y Limnología;
Departamento de Fisicoquímica, UNAM.

Asesor:
Dr. Felipe Vázquez Gutiérrez.

Sustentante:
Nelly Rodríguez Mejía.



A la Universidad Nacional Autónoma de México, por darme el privilegio de ser parte de ella.

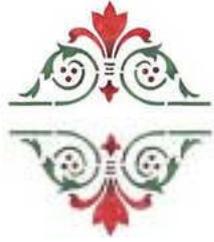
A todos los profesores que dejaron huella en el camino de mi formación profesional.

A PEMEX por el apoyo y las facilidades brindadas, durante el convenio PEP-UNAM: No. Contrato 418813848, Programa de monitoreo ambiental del sur del Golfo de México Campaña Oceanográfica SGM-8, 2003 septiembre-octubre y al proyecto UNAM: 132 que hicieron posible la realización de esta tesis.

Al Doctor Felipe Vázquez Gutiérrez mi asesor de tesis, por su dirección y apoyo.

A Antonia Mendoza por su ayuda dentro del Laboratorio de Fisicoquímica.

Al señor bicho Adrián y Héctor Alexander por su contribución en el desarrollo de esta tesis.



A mi mamá con todo mi cariño, por estar a mi lado, por darme su amor, apoyo y aliento en cada momento de mi vida. Eres mi mejor amiga.

A mi hermana Isabel (chachalaquita), por su confianza y confidencias, tu sabes a que me refiero, te quiero, eres mi hermanita.

A mi hermana Celina (chachalaca), por aguantar bromas, son solo bromas no las tomes muy en serio, te quiero aunque estés loquita.

A mis tías Eva y Carmen por brindarme su confianza y cariño, gracias por estar conmigo y darme tantas cosas desde que era niña.

A Jorge por creer en mí y por haberme enseñado otra forma de ver la vida y que hay muchos caminos.

A mis amigos y compañeros que conocí a lo largo de la carrera: Emmanuel, Rosa Laura y Moy por los momentos felices y tristes que pasamos juntos.



Índice

Capítulo 1

1.1.	Justificación.....	1
1.2.	Resumen.....	2
1.3.	Introducción.....	3
1.4.	Objetivos.....	5
1.4.1	Objetivo General.....	5
1.4.2	Objetivos Particulares.....	5

Capítulo 2

2.1	Generalidades.....	7
2.1.1	Petróleo.....	7
2.1.1.1	Origen.....	9
2.1.1.2	Composición.....	9
2.1.1.3	Hidrocarburos.....	10
2.1.1.4	Formación.....	12
2.1.1.5	Migración y Almacenamiento.....	15
2.1.1.6	Fuentes de Hidrocarburos Marinos.....	16
2.1.1.7	Efecto del Intemperismo sobre Hidrocarburos.....	16
2.1.1.8	Impacto Ambiental.....	17
2.1.1.9	Toxicidad de HPA's.....	20
2.1.2	El Petróleo en México.....	21
2.1.2.1	Gravedad Específica.....	21
2.1.2.2	Crudos Mexicanos.....	21
2.1.2.3	Petróleos Mexicanos, PEMEX.....	23
2.1.3	Normatividad.....	27
2.1.3.1	Legislación ambiental en materia de Hidrocarburos...	27
2.1.3.2	Reglamento para prevenir y controlar la contaminación del mar por vertimiento de desechos y otras materias.....	30
2.1.3.3	NOM's.....	32
2.1.3.4	MARPOL.....	37
2.1.4	Biomarcadores.....	39
2.1.4.1	Definición.....	39
2.1.4.2	La Regla del Isopreno.....	39
2.1.4.3	Tipos.....	40
2.1.4.4	Población y familia de Petróleos.....	48
2.1.4.5	Utilidad de biomarcadores.....	49
2.1.4.6	Biodegradación.....	51





Capítulo 3	
3.1	Área de estudio..... 56
3.1.1	Clima..... 57
3.1.2	Hidrología..... 57
3.2	Metodología..... 61
3.2.1	Toma de muestra..... 61
3.2.2	Procedimiento Experimental..... 61
3.2.3	Análisis..... 62
3.2.4	Diagrama de Flujo..... 63
Capítulo 4	
4.1	Análisis de resultados..... 66
4.1.1	Hopanos..... 72
4.1.2	Esteranos..... 78
4.2	Conclusiones..... 86
4.3	Bibliografía..... 87





Índice de Tablas

- TABLA 1: Fracciones de hidrocarburos del petróleo, dependientes del punto de ebullición. Se indican sus usos más comunes.12
- TABLA 2: Propiedades que caracterizan a los crudos mexicanos.....22
- TABLA 3: Límites permisibles o niveles de limpieza en algunas entidades de EE.UU.....28
- TABLA 4: Límites permisibles para HPA's establecido por Canadá y los Países Bajos y criterios de limpieza desarrollados por la PROFEPA.....29
- TABLA 5: Límites máximos permisibles NOM-CCA-003-ECOL-199334
- TABLA 6: Clasificación de residuos peligrosos por giro industrial y proceso...36
- TABLA 7: Cambios en las propiedades de petróleo biodegradado.....51
- TABLA 8: Porcentajes de compuestos de acuerdo con el grado de biodegradación.....52
- TABLA 9: Parámetros biomarcadores utilizados.....67





Índice de Figuras

- FIGURA 1: Derivados del petróleo.....8
- FIGURA 2: Origen y maduración del petróleo.....9
- FIGURA 3: Moléculas de algunos Hidrocarburos Alifáticos.....10
- FIGURA 4: Estructura de Hidrocarburos Aromáticos.....11
- FIGURA 5: Compuestos NSO.....11
- FIGURA 6: Evolución generalizada de materia orgánica.....14
- FIGURA 7: Perforación de un pozo para extracción de petróleo..... 15
- FIGURA 8: Complejos Petroquímicos.....24
- FIGURA 9: Infraestructura PEMEX-Refinación.....25
- FIGURA 10: Biomarcadores más resistentes a la biodegradación bacteriana.40
- FIGURA 11: Un terpano tricíclico.....40
- FIGURA 12:Un hopano en la membrana bacterial.....41
- FIGURA 13: Origen de hopanos en el petróleo.....42
- FIGURA 14: Estructura química de un moretano.....43
- FIGURA 15: Proceso de diagénesis sobre un hopanopoliol.....43
- FIGURA 16: Non-hopanos.....44
- FIGURA 17: Origen de esteranos en petróleo a partir de esteroides.....46
- FIGURA 18 : Estructura básica de un esterano y un diasterano, respectivamente47
- FIGURA 19: El colesterol, una estructura biogénica del colestano un biomarcador.....47
- FIGURA 20: Alcance de la destrucción de biomarcadores.....53





- FIGURA 21: Área de estudio de la campaña oceanográfica SGM-8.....56
- FIGURA 22: Puntos de muestreo SGM-8 (PEP-UNAM).....58
- FIGURA 23: Ríos de la Vertiente Oriental del Golfo de México.....59
- FIGURA 24: Equipo para análisis de biomarcadores.....64
- FIGURA 25: Ríos aledaños, terminales marítimas y de almacenamiento en el área de estudio66
- FIGURA 26: Condiciones de operación del cromatógrafo de gases.....68
- FIGURA 27: Parámetros establecidos para método MID.....68
- FIGURA 28: Cromatogramas de terpanos pentacíclicos u hopanos en sedimento analizado a), b), c), e) m/z 191 y d) m/z 217.....69
- FIGURA 29: Cromatogramas de esteranos en sedimento analizado f), g) ión m/z 217 y h) ión m/z 218.....71
- FIGURA 30: Distribución de Hopanos m/z 191.....72
- FIGURA 31: Distribución de hopanos de tipo %C31.....73
- FIGURA 32: Distribución de hopanos de tipo %C32.....74
- FIGURA 33: Distribución de hopanos de tipo %C33.....75
- FIGURA 34: Distribución de hopanos de tipo %C34.....76
- FIGURA 35: Distribución Σ C31-C35 alfa beta.....77
- FIGURA 36: Distribución Esteranos/Hopanos X 1000.....78
- FIGURA 37: Distribución de Esteranos m/z 217.....79
- FIGURA 38: Distribución de Esteranos %C27.....80
- FIGURA 39: Distribución de Esteranos %C28.....81
- FIGURA 40: Distribución de Esteranos %C29.....82
- FIGURA 41: Distribución de Esteranos cociente %C27/%C29.....83





- FIGURA 42: Distribución de Esteranos $C_{29}\alpha\alpha S / (\alpha\alpha S + \alpha\alpha R)$84
- FIGURA 43: Distribución de Esteranos $C_{29}\beta\beta / (\beta\beta + \alpha\alpha)$85



1.1 Justificación

Con el paso del tiempo la población ha venido aumentando lo que trae como consecuencia un aumento en el consumo de recursos naturales y energéticos así como un incremento de los desechos originados por esta.

Por lo tanto el mar se ve directamente afectado por la descargas de aguas residuales, residuos de combustibles de transportes marítimos en general, actividades petroleras por ejemplo.

Existen otros factores, el derrame de petróleos es uno de ellos, causa un daño extensivo a la vida marina, vida terrestre, salud humana y recursos naturales. Para que no sea ambigua la caracterización de petróleo derramado, así como el conocimiento de las fuentes relacionadas a este, importante es para la evaluación del daño ambiental entender el destino, comportamiento y predicción del impacto potencial del alcance de los aceites derramados sobre el ambiente.

Por lo antes mencionado es necesario llevar a cabo monitoreos ambientales para conocer el estado actual y así poder seleccionar apropiadamente acciones con fundamentos y toma de decisiones efectivas.

Además de comunicar, contribuir o apoyar estudios posteriores para tener un conocimiento mas certero del grado de impacto ocasionado sobre el ecosistema marino.



1.2 Resumen

Para la identificación de contaminantes se pueden determinar varios compuestos químicos dentro de la amplia gama que se encuentran en el petróleo, en este estudio los analitos analizados fueron los biomarcadores, estos son moléculas fósiles lo que significa que estos compuestos son derivados de organismos vivos.

Los biomarcadores son compuestos orgánicos complejos formados de carbono, hidrógeno y otros elementos los cuales son encontrados en aceite crudo y sus productos refinados, muestran un pequeño o ningún cambio en su estructura a partir de sus moléculas orgánicas originales en organismos vivos.

Una vez que se extraen los analitos de interés se analizaron por medio de la técnica Cromatografía de Gases, debido a la gran cantidad de compuestos característicos que se encuentran en el petróleo se pueden identificar sus huellas digitales o “fingerprinting”.

Los biomarcadores identificados fueron terpanos que poseen como característica común un fragmento iónico de m/z 191 que corresponde al pico base en el espectro, específicamente el tipo de terpanos analizados fueron los terpanos pentacíclicos u hopanos. La otra familia de biomarcadores fue esteranos donde el ión m/z 217 es el de mayor abundancia en la fragmentación de estos compuestos.

Los analitos identificados poseen alta especificidad debido a su estereoquímica característica, los hopanos identificados tienen una configuración $17\alpha(H)21\beta(H)$ la cual es encontrada en el petróleo y sus derivados.

En cuanto a los esteranos identificados presentan transposiciones de los grupos metilo que se encuentran en los carbonos 10 y 13 a las posiciones 5 y 14 durante la diagénesis o durante la catagénesis asociadas a las posiciones 5, 14 y 17, indicando que estuvieron involucrados en la formación de petróleo.



1.3 Introducción

El océano es un sistema complejo de gran importancia para los seres vivos, en el se encuentra gran parte de fauna y flora de nuestro planeta.

La economía del Golfo de México es sostenida por la explotación de petróleo y gas, la industria petroquímica, el transporte marítimo, los recursos pesqueros y el turismo.

La cantidad de petróleo y sus derivados, esparcidos en el mar debido a su explotación o por medio de barcos y puertos entre otras acciones, son una fuente importante de contaminación que causa daño extenso a la vida marina, originando un gran problema que, actualmente no ha podido resolverse.

Se han desarrollado métodos para tipificación de huellas digitales de hidrocarburos del petróleo en el ambiente marino para la identificación de fuentes accidentales o intencionales.

Debido a que cada tipo de petróleo o derivado de petróleo tiene una única "fingerprint" o huella digital, es decir una señal cromatografica o cromatograma de masas característico.

Específicamente los métodos huellas digitales son usados para:

- Identificación de fuentes e indicación apropiada de entrada de contaminantes a partir de fuentes antropogénicas y naturales.
- Evaluar el impacto inicial sobre el ambiente

El área involucrada en este tipo de métodos es la Geoquímica, que está relacionada con el estudio de la materia orgánica presente en materiales geológicos como aceites y rocas sedimentarias desde su incorporación a los diferentes ambientes de depósito hasta su transformación termoquímica en hidrocarburos.

Para ello se basa en el uso de biomarcadores que son hidrocarburos o moléculas fósiles con estructuras químicas estables, complejas y altamente variables que transmiten información sobre organismos a partir de los cuales fueron formados así como también la historia termal del aceite (maduración y origen). Presentan alta resistencia a la biodegradación bacteriana especialmente los terpanos y esteranos.

Estas características son útiles en la caracterización de petróleo y de diferenciación de contaminación de diversos orígenes.





En el presente trabajo se realizó una extracción de biomarcadores a partir de sedimento, seguida de un análisis cromatográfico de gases acoplado a un detector de masas.

En el sureste mexicano se encuentran un sinnúmero de sitios con diferentes niveles de impacto ambiental, resultado de la actividad petrolera de aproximadamente cincuenta años. Desde 1996, PEMEX Exploración y producción (PEP) inicio un programa de evaluación ambiental del efecto de la actividad petrolera en el sur del Golfo de México, por medio del desarrollo de cruceros oceanográficos.

Dentro de los sitios mas contaminados de acuerdo a diferentes estudios publicados, se encuentran los estados de Veracruz, Tabasco, Chiapas y Campeche.

El objetivo de este estudio es recavar información que apoye a este programa, para medidas posteriores que ayuden a resolver o minimizar el impacto ambiental que tiene la contaminación por petróleo y sus derivados sobre el ecosistema marino.



1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo General

- Establecer la presencia y distribución de los Biomarcadores en los sedimentos de superficie del fondo marino en el sureste del Golfo de México.

1.4.2 Objetivos Particulares

- Identificar los principales hopanos y esteranos contenidos en las muestras de sedimentos.
- Ubicar la distribución de los biomarcadores en el sureste del Golfo de México.

Capítulo 2



2.1 Generalidades

2.1.1 Petróleo

El petróleo es un recurso natural no renovable que aporta el mayor porcentaje del total de la energía que se consume en el mundo, corresponde al energético más importante en la historia de la humanidad.

La palabra petróleo se origina del latín *petra* (roca) y *oleum* (aceite). Geológicamente, la materia orgánica o bien restos de organismos muertos fueron transformados en petróleo por el calor y la presión acumulándose en rocas areniscas, rocas sedimentarias y esquistos.

Mediante la destilación del petróleo se obtienen varios derivados: keroseno, asfaltos, grasas, parafinas, lubricantes, diesel y gasolinas. Del petróleo y del gas se obtienen, también, amoniaco, azufre, heptano etileno, anhídrido carbónico, vinilo y polietileno, entre otros, que conforman la llamada industria petroquímica y son utilizados como materia prima para la fabricación de disolventes, plásticos, detergentes, colorantes, pinturas, fibras sintéticas, nylon, fertilizantes, pegamentos, fumigantes y medicamentos.

2.1.1.1 Origen

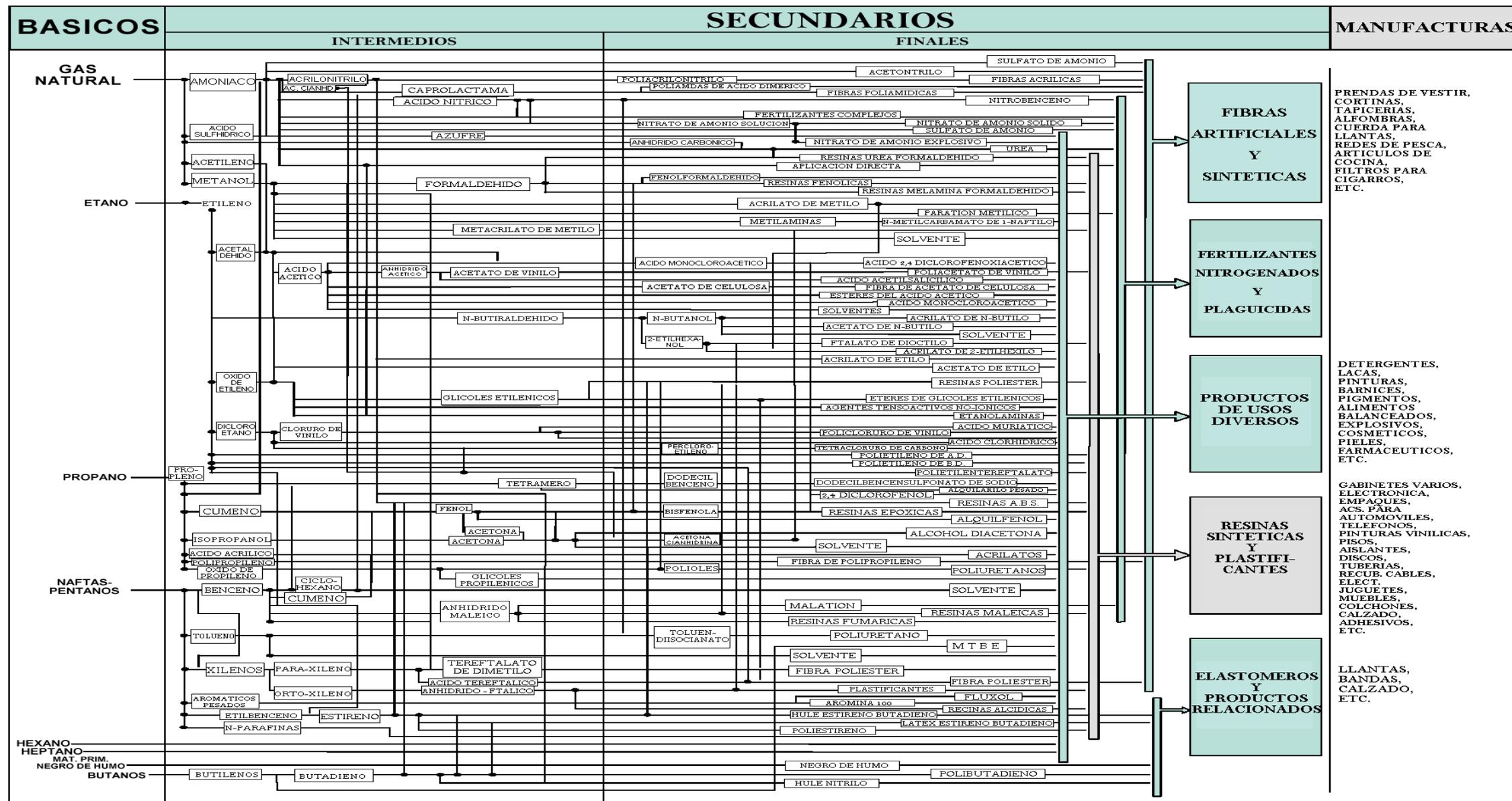
Todas las cosas vivientes están formadas a partir de pocas y simples moléculas base, las principales son carbohidratos, proteínas, lípidos (grasas) y lignano.

El petróleo se origina a partir de materia viva, alrededor del 10 al 20% del petróleo esta formado directamente de hidrocarburos sintetizados por organismos vivos o a partir de sus moléculas. En la siguiente figura se muestran dos vías de origen, la correspondiente al lado izquierdo ilustra moléculas que contienen mas de 15 átomos de carbono e incluye estructuras biológicas fácilmente reconocibles, la segunda vía, sobre la derecha, involucra la conversión de lípidos, proteínas y carbohidratos de material vivo a materia orgánica de rocas sedimentarias (kerogéno). Cuando este kerogéno es enterrado profundamente a altas temperaturas, es resquebrajado para formar bitumen que llegara a ser petróleo.

La primera vía representa una acumulación de los hidrocarburos libres a partir de organismos muertos, además de los hidrocarburos formados por actividad bacterial y reacciones químicas a bajas temperaturas en sedimentos recientes. Estos son los hidrocarburos que pueden ser extraídos a partir de sedimentos recientes con solventes orgánicos. En la segunda vía no hay hidrocarburos libres hasta que el



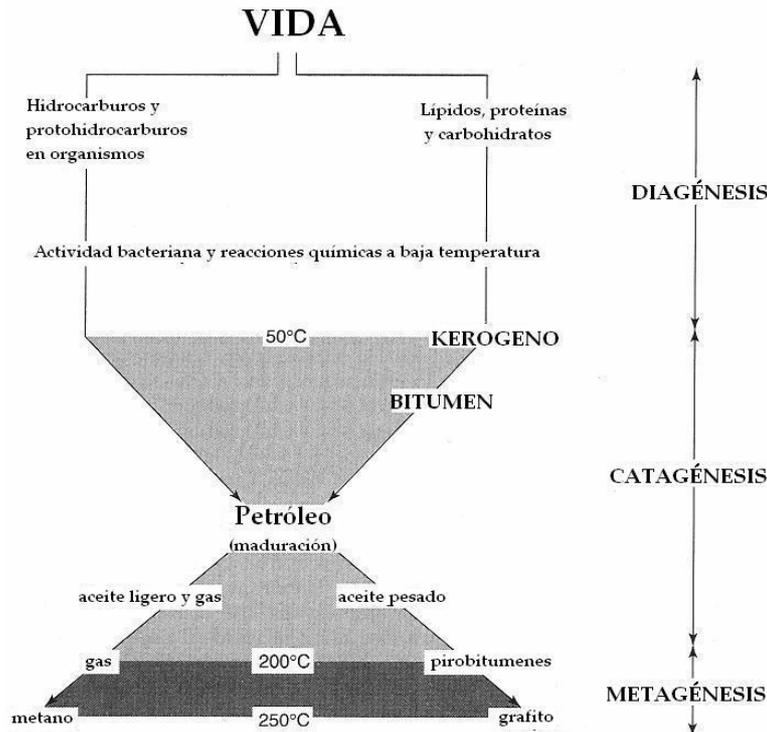
FIGURA 1.
Derivados del petróleo.





kerogéno es calentado a temperaturas lo suficientemente altas para romper y liberar los hidrocarburos. Del 80 al 90% del petróleo esta formado por esta vía.

FIGURA 2.
Origen y maduración del petróleo.



Hunt J.M., 1995. Petroleum Geochemistry and Geology, W.H. Freeman and Company, Second Edition, New York.

2.1.1.2 Composición

El petróleo es una mezcla compleja de miles de compuestos formados a partir de una gran variedad de materiales orgánicos, entre ellos los hidrocarburos que contienen solo carbono e hidrógeno, representan del 50 al 98%. Se encuentran como principales elementos, el carbono (80-87%) y el hidrógeno (10-15%), pero también contiene muy pequeñas cantidades de azufre (0-10%), oxígeno (0-5%) y nitrógeno (0-1%) como menores constituyentes (NAS 1985). Se han encontrado concentraciones variables de níquel, vanadio, hierro, aluminio, sodio, calcio, cobre y uranio. (Póstuma, 1977)

Los elementos carbono e hidrógeno son combinados como hidrocarburos que varían en tamaño y tipo de molécula en aceite crudo. Las diferencias en las propiedades físicas y químicas en el petróleo son debidas a las variaciones en la distribución de diferentes tamaños y tipos de hidrocarburos así como el porcentaje de compuestos NSO.



Debido a las diferencias en sus características de sus fuentes de origen del petróleo y a variaciones en los procesos de refinación, los productos refinados difieren en su composición química. Por lo tanto todos los aceites crudos y productos del petróleo tienen desiguales composiciones químicas que cambian de uno a otro.

Esta variabilidad en las composiciones resulta en una única “huella digital” química para cada aceite y provee de una base para identificar las fuentes del aceite derramado.

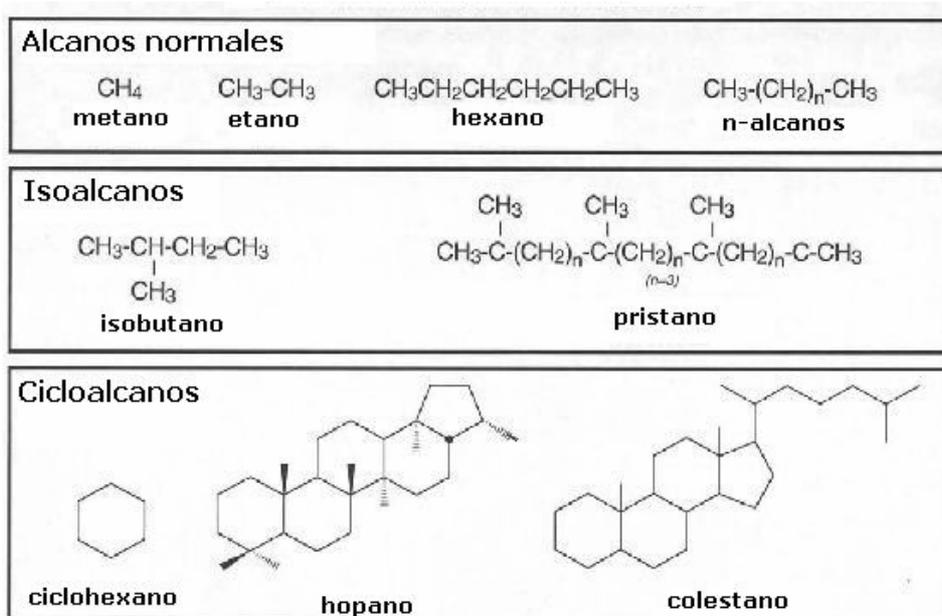
La molécula mas pequeña en el petróleo es el metano, mientras que las mas grandes son los asfáltenos entre estos dos extremos están cientos de compuestos desde una simple estructura hasta una muy compleja.

2.1.1.3 Hidrocarburos

Los compuestos orgánicos que contienen sólo carbono e hidrógeno reciben el nombre de hidrocarburos estos últimos además de compuestos conteniendo azufre, oxígeno y nitrógeno encontrados en el petróleo son subdivididos de acuerdo a sus estructuras: Alifáticos (alcanos, alcanos ramificados, cicloalcanos), Aromáticos y NSO.

- Hidrocarburos alifáticos, que no poseen un anillo aromático, estos pueden ser saturados como alcanos lineales o ramificados (parafinas e isoparafinas, respectivamente) y cicloalcanos (Naftalenos, Cicloparafinas) o insaturados como alquenos (olefinas) y alquinos.

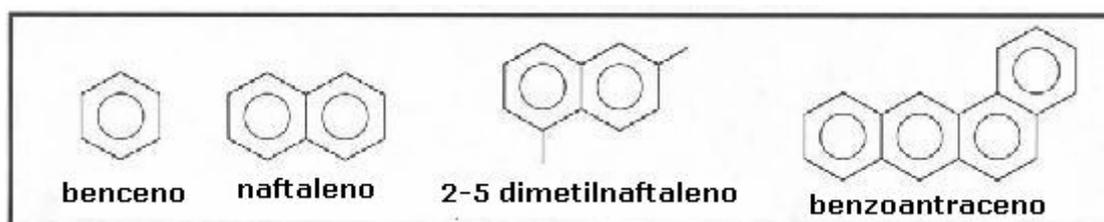
FIGURA 3.
Moléculas de algunos Hidrocarburos Alifáticos.





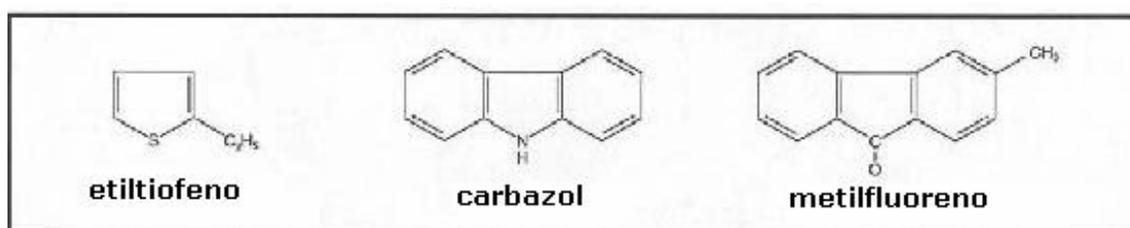
- Hidrocarburos aromáticos son insaturados su estructura se basa en el anillo bencénico, esta molécula puede contener uno o mas sustituyentes resultando en alquilbencenos o haber dos o mas anillos aromáticos unidos resultando PAHs (hidrocarburos policíclicos aromáticos). Hay dos clases de HPA's los de bajo peso molecular que tienen de 2 a 3 anillos (fenantreno, antraceno) y los de alto peso molecular que tienen de 4 a 7 anillos (criseno). Sus características físicas y químicas varían de acuerdo a su peso molecular y en consecuencia en su distribución y conducta del ambiente, lo mismo sus efectos biológicos. Son contaminantes ambientales comunes en sitios donde han ocurrido derrames de petróleo.

FIGURA 4.
Estructuras de Hidrocarburos Aromáticos.



- Compuestos NSO Nitrógeno, Azufre y Oxígeno. Están presentes en pequeñas cantidades, esta concentrados en las fracciones pesadas de destilación y en los residuos durante el refinado. Se hace referencia a ellos frecuentemente como *asfaltenos* los componentes de azufre incluyen tioles, sulfuros, tiofenos y benzotiofenos, los compuestos de nitrógeno incluyen pirroles, índoles, pirimidinas, quinolinas y carbazoles.

FIGURA 5.
Compuestos NSO.



Las principales formas de petróleo son *gas natural*, *condensado*, y *el crudo*, la parte líquida del petróleo. Luego de ser extraído es sometido a un proceso llamado de refinación, que tiene por objetivo separar en base al punto de ebullición, las fracciones que se transforman en productos los cuales se utilizan en diferentes actividades.



TABLA 1.

Fracciones de hidrocarburos del petróleo, dependientes del punto de ebullición. Se indican sus usos más comunes.

Fracción	Límite de tamaño de moléculas	Límite de punto de ebullición(°C)	Usos
Gas	C ₁ a C ₅	- 160 a 50	Combustible gaseoso, producción de H ₂
Gasolina	C ₅ a C ₁₂	30 a 200	Combustible para motores
Keroseno, aceite combustible	C ₁₂ a C ₁₈	180 a 400	Combustibles diesel, para hornos; pirólisis
Lubricantes	C ₁₆ y más	550 y más	Lubricación
Parafinas	C ₂₀ y más	Sólidos de baja fusión	Velas, cerillas
Asfalto	C ₃₆	Residuos gomosos	Superficie de carreteras, combustible

2.1.1.4 Formación

Los tres principales estados de la formación del petróleo son:

- Diagénesis

Se llevan a cabo alteraciones biológicas, químicas y físicas de la materia orgánica antes de un efecto pronunciado de la temperatura.

La materia orgánica tras la deposición en sedimentos comienza un proceso de compactación y cementación. Este proceso tiene lugar cerca de la superficie a presiones y temperaturas relativamente bajas. Una vez que las rocas han sufrido el proceso de diagénesis la materia orgánica consiste en dos productos el kerogeno y el bitumen entre otros. El kerogeno esta formado por partículas orgánicas que son insolubles en solventes orgánicos y consiste de mezclas reconstituidas por productos degradados de materia orgánica. El bitumen consiste en hidrocarburos y otros compuestos dispersados en rocas sedimentarias que pueden ser extraídos usando solventes orgánicos. Los biomarcadores se encuentran libres en el bitumen.



La cantidad de petróleo generado es determinado principalmente por la cantidad de hidrogeno en la materia orgánica en el sedimento, es decir por sus características cualitativas y cuantitativas, las cuales establecerán el potencial del petróleo.

- Catagénesis.

Caracterizada por la alteración termal de la materia orgánica, el rango de temperatura aproximado es de 50 a 150°C. Durante esta etapa los biomarcadores sufren cambios estructurales que pueden ser usados para medir el alcance del calentamiento o los aceites migrados a partir de sus sedimentos.

A partir del kerogéno se da la formación del bitumen el cual es definido como materia orgánica no volátil soluble en solventes orgánicos que es formado durante el calentamiento inicial mientras que el kerogéno es la materia orgánica insoluble, adicionalmente el calentamiento convierte el bitumen a aceite y gas. El residuo es la porción no volátil del kerogéno y el bitumen. Como ya se había mencionado.

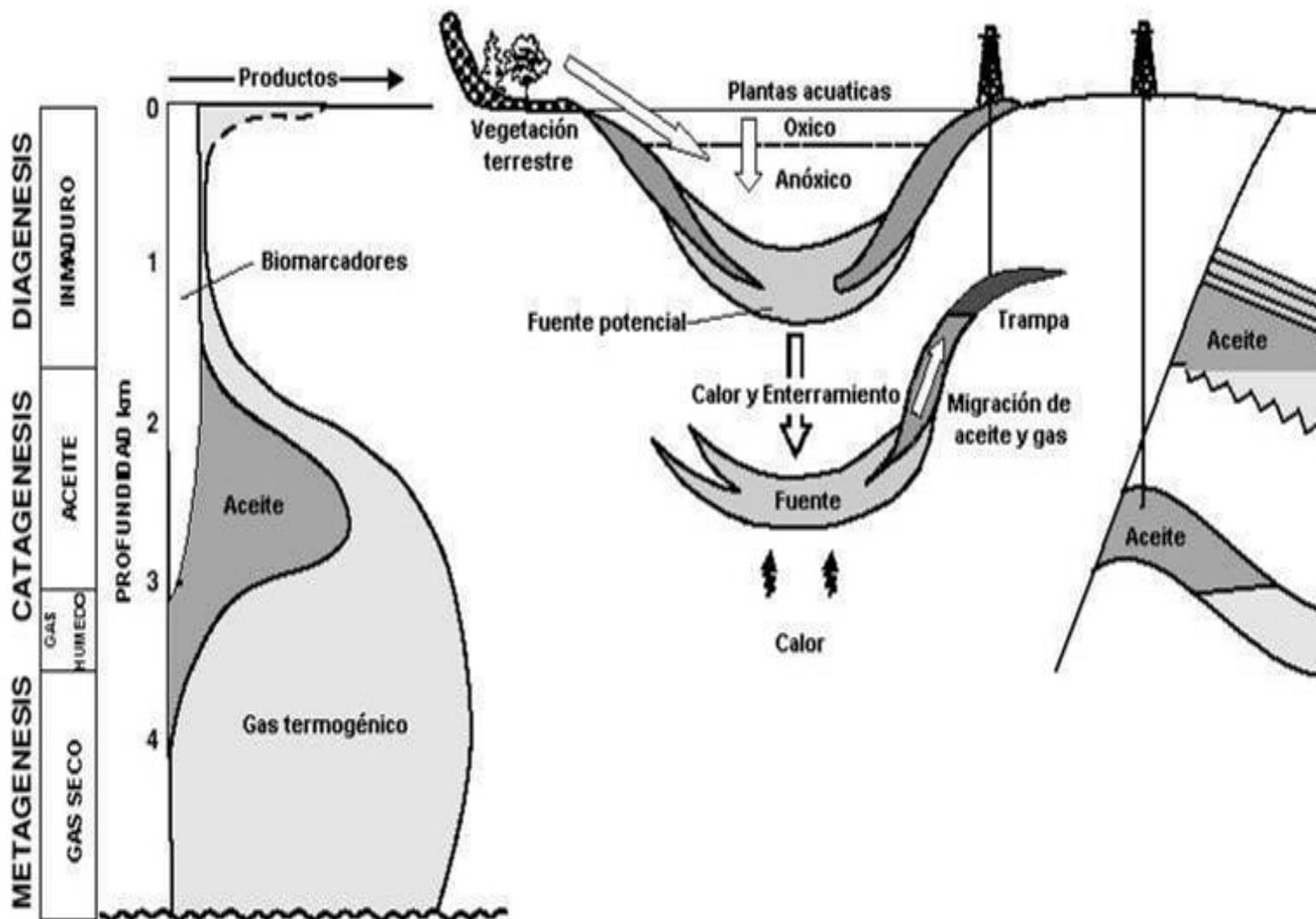
El intervalo de entierro en el cual la roca fuente de petróleo genera y expela la mayoría de su aceite es llamado la ventana de petróleo, este intervalo ocurre durante esta etapa, el cual se usa para evaluar la madurez del petróleo.

- Metagénesis.

Es el último estado de alteración termal de la materia orgánica, el rango de temperatura aproximada es de 150 a 200°C, las moléculas son resquebrajadas a gas, los biomarcadores son severamente reducidos en concentración o no se encuentran debido a su inestabilidad bajo estas condiciones.



FIGURA 6.
Evolución generalizada de materia orgánica.



Hunt J.M., 1995. Petroleum Geochemistry and Geology, W.H. Freeman and Company, Second Edition, New York.



2.1.1.5 Migración y Almacenamiento

El petróleo no se encuentra distribuido de manera uniforme en el subsuelo ni se encuentra en el lugar que se genera. Una vez formado a partir de la materia orgánica albergada por la roca madre, que es una roca generalmente pelítica. Tiene que haber aproximadamente 1500 m de espesor de rocas para que se generen altas temperaturas y altas presiones.

Posteriormente el petróleo se traslada a sedimentos de grano mas grueso, como areniscas y en menor proporción conglomerados y rocas carbónicas, por medio de un proceso llamado migración; a veces el petróleo no encuentra obstáculos en su migración por lo que sale o brota a la superficie como un manantial o bien queda atrapado. Las trampas son sitios del subsuelo donde existen condiciones adecuadas para que se acumulen los hidrocarburos también son consideradas anomalías estratigráficas o estructurales, pueden estar vinculadas a estructuras anticlinales, fallas directas o inversas.

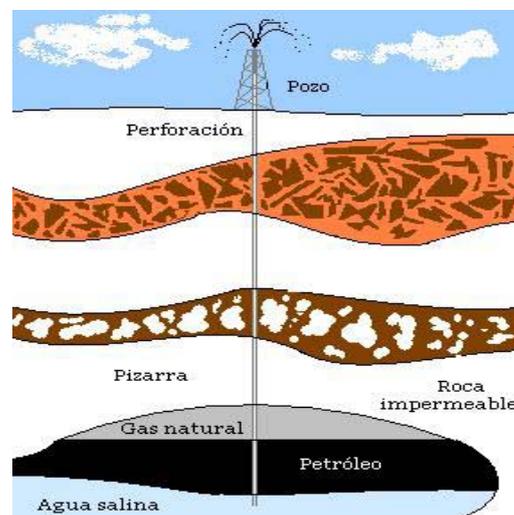
Las trampas se caracterizan por la presencia de rocas porosas y permeables conocidas como rocas almacén o reservorios donde se acumulan o almacenan los hidrocarburos bordeados de capas de rocas impermeables o rocas sello que impiden su migración, las rocas sello mas comunes son las pelitas, las mejores son las evaporitas (sal tipo yeso).

Existen dos tipos de migración:

- Primaria que se realiza de la roca madre a una roca de mayor permeabilidad.
- Secundaria se realiza dentro de la misma roca porosa y permeable hasta que se topa con un entrapamiento y una roca sello que detiene su migración y da origen a un yacimiento.

Mientras que la migración primaria se produce a través de cortas distancias, la migración secundaria se puede dar a muy largas distancias.

FIGURA 7.
Perforación de un pozo para extracción de petróleo.





2.1.1.6 Fuentes de hidrocarburos en el ambiente marino

Hidrocarburos biogénicos:

Son sintetizados por casi todas las plantas, animales terrestres y marinos, incluyendo la microbiota, bacterias, plancton marino, diatomeas, algas y plantas superiores (Bedair y Al-Saad, 1992). Su síntesis está controlada por rutas metabólicas, lo cual trae como resultado mezclas de compuestos de limitada complejidad estructural relacionada directamente con la función biológica específica. También pueden ser ingeridos con el alimento y alterados después de su ingestión. El fitano y el pristano son compuestos que se encuentran comúnmente en el petróleo, en los organismos sólo se conoce el pristano que al parecer ingresa con el alimento. Están caracterizados por:

- Los formados recientemente exhiben un alto nivel de n-alcenos de número impar
- El pristano es frecuentemente más abundante que el fitano
- Los aportes por detritus de plantas terrígenas se caracterizan por n-alcenos de número impar en la región de C_{21} - C_{33}
- Los aportes de origen marino se ven marcados por la presencia de los alcanos C_{15} , C_{17} y C_{19}
- Presencia de perileno el cual es indicativo de generación in situ de HPA's
- Compuestos de tipo aromático no se presentan frecuentemente o al menos en proporciones significativas

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 debido principalmente al humo generado por 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)

2.1.1.7 Efecto del intemperismo sobre hidrocarburos

Cuando el crudo o petróleo es accidentalmente liberado al medio ambiente esta sujeto inmediatamente a una amplia variedad de procesos de intemperismo (Jordan y Payne, 1980). 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. Los procesos de intemperismo pueden incluir los siguientes:





- Evaporación. En el corto período después de un derrame (de horas a días), la evaporación es el más importante y dominante proceso de intemperismo, en particular para los productos ligeros del petróleo. En los primeros días seguidos al derrame la pérdida puede ser arriba del 70% y el 40% del volumen de crudos ligeros y productos del petróleo. Para los aceites pesados o residuos las pérdidas son solo cerca del 5-10% del volumen. (Fingas, 1995)
- Disolución. La cantidad de hidrocarburos disueltos en agua a partir de la capa de aceite depende grandemente de la estructura molecular y la polaridad de un componente dado del aceite, así como la solubilidad relativa del componente del aceite en la fase acuosa vs. su solubilidad en la fase oleosa. En general los hidrocarburos aromáticos son más solubles que los hidrocarburos alifáticos.
- Biodegradación. La biodegradación de los hidrocarburos por poblaciones de microorganismos representa una de los mecanismos primarios por los cuales el petróleo es eliminado del ambiente (Prince, 1993; Leavy and Colwell, 1990). La biodegradación del petróleo en el medio ambiente es un proceso complejo, cuyos aspectos cuantitativos y cualitativos dependen del tipo, naturaleza y cantidad del aceite o hidrocarburo presente. Los hidrocarburos difieren en su susceptibilidad hacia el ataque microbiológico. En general la biodegradación se presenta a continuación en orden de susceptibilidad disminuida n-alcanos>alcanos ramificados>aromáticos de bajo peso molecular>aromáticos de alto peso molecular y alcanos cíclicos.
- Fotooxidación. Es considerada otro de los más importantes factores involucrados en la transformación del crudo o sus productos liberados al ambiente marino (Garrett *et al.*, 1998). La degradación fotoquímica produce una gran variedad de compuestos oxidados los cuales son altamente solubles en agua.
- Absorción. Ocurre en la superficie de los sólidos en suspensión, ya sea orgánico como el plancton o inorgánico como las partículas de sedimento, debido a la poca solubilidad del petróleo en agua, la absorción favorece que el petróleo se vaya al fondo.

De esta manera, la composición del petróleo vertido al mar cambia rápidamente, por lo tanto es difícil determinar su origen. En caso de que aparezca una mancha de petróleo, el intemperismo obstaculizará su origen.

2.1.1.8 Impacto Ambiental

El término “contaminación” de los sistemas acuáticos, en general, abarca efectos nocivos ocasionados por el hombre mediante acciones como son los vertidos de sustancias tóxicas y/o radiactivas, sobrecalentamiento del agua de mar como resultado de su paso por los circuitos de refrigeración de las instalaciones industriales costeras (contaminación térmica), vertidos de agentes patógenos, de desechos sólidos y dispersos, transporte de especies ajenas al hábitat local (contaminación biológica).

Actualmente, la contaminación química es la que tiene mayor importancia porque ocurre con mayor frecuencia y provoca mayor impacto ecológico.





En este contexto, cada año se vierten más de medio millón de toneladas de petróleo como resultado de operaciones marítimas, accidentes y descargas ilegales. El carácter de dicha contaminación no es solamente local, sino regional e incluso global. La contaminación perjudica la salud de la sociedad, el turismo, las actividades marítimas como la pesca y la acuicultura, empeora la calidad del agua y sus propiedades útiles pudiendo eliminar totalmente las cadenas tróficas.

Las fuentes generales más importantes de la contaminación química marina son las siguientes:

- Los vertidos directos de aguas residuales de industrias o desechos urbanos al mar o mediante los ríos.
- Los sedimentos y metales pesados, la basura y el material plástico.
- Las sustancias químicas (fertilizantes, nutrientes, pesticidas, etc.) procedentes de las tierras agrícolas o de los bosques.
- Hundimiento a propósito de los productos contaminantes al ambiente marino, incluyendo los radionucléidos.
- Vertidos accidentales, por averías y a propósito durante las operaciones técnicas de los buques mercantes, petroleros, plataformas petrolíferas y tuberías submarinas del petróleo.
- Transporte y deposición de contaminantes (aerosoles, productos gaseosos de las emisiones industriales atmosféricas, el escape de transportes automovilísticos, partículas sueltas, etc.) mediante la atmósfera.

Sin embargo, los productos petroquímicos vertidos al mar presentan la mayor amenaza para la ecología marina. Según diferentes fuentes, cada año se vierten en los océanos de 1.8 hasta 8.8 millones toneladas de petróleo, de los cuales cerca de 600.000 toneladas son el resultado de operaciones habituales de transporte marítimo, accidentes y descargas ilegales.

La aparición de los grandes buques petroleros si bien disminuyó el número de viajes necesarios para transportar combustible por vía marítima, incrementó de forma alarmante el impacto social, ambiental y económico de sus accidentes. Esto explica por qué la mitad de los 3 millones de toneladas derramadas entre 1970 y 1990 debido a los accidentes de más de 1.000 petroleros en el mundo, se vertió en los diez accidentes más graves.

El océano y la superficie marina ocultan los graves impactos que la industrialización en todos los sentidos hace a las comunidades marinas, al paisaje del fondo, a la calidad y al cambio de la composición físico-química del agua. Esta contaminación llega hasta las grandes profundidades, a donde llevan las corrientes marinas a lo largo



de cañones submarinos muchos productos del desecho terrestre; se encuentra una cantidad significativa de todo tipo de basura de origen industrial y urbano: bolsas y piezas plásticas, cristales, restos de neumáticos, etc.

Los productos petroquímicos de origen industrial manifiestan un peligro especial. Ellos contaminan a través de la cadena alimenticia desde las comunidades de plancton hasta las especies superiores.

Los derrames de crudo en alta mar y en las zonas costeras se consideran una de las mayores amenazas para la naturaleza. Por ejemplo, las sustancias de “*fuel oil*”, es el tipo de aceite o crudo considerado como uno de más tóxicos para los organismos marinos porque tiene una tendencia natural a dispersarse fácilmente en la columna de agua. Los derrames de crudo de este tipo se descomponen completamente en el ámbito marino por medio de microbios naturales en un período de uno o dos meses aproximadamente. En alta mar sus derrames se dispersan relativamente rápido, este hecho explica la dificultad de observar en estas condiciones medioambientales los peces afectados o muertos.

No obstante, en las aguas costeras el efecto mortal de los derrames de “*fuel oil*” se detecta con mucha más frecuencia. En aguas poco profundas las sustancias venenosas procedentes de los derrames afectan con mayor fuerza bancos de peces locales, comunidades bentónicas (mariscos, etc.), algas y plantas marinas. Además, el contacto directo con las sustancias oleosas afecta las aves y los animales marinos, provocando ahogamientos e hipotermia durante unas semanas después del desastre.

Los factores generales que inciden en la magnitud e impacto ambiental de los derrames de productos tóxicos en el mar son:

- El primero es la ubicación geográfica del vertido. La gravedad de impacto de sustancias tóxicas se incrementa cuando se produce en las zonas costeras debido a la gran diversidad biológica existente, a la concentración de zonas pobladas, lugares de turismo y de protección ambiental, y decrece en alta mar donde el número total de especies y de actividades humanas disminuye notablemente.
- El segundo, son los factores hidrometeorológicos imperantes en el lugar del accidente. Las mareas altas, las corrientes, el oleaje y los fuertes vientos agravan los efectos ambientales del derrame. Pero influyen, también, los factores ambientales secundarios como son las particularidades locales del proceso de la difusión de la sustancia vertida, la temperatura de la capa superficial del mar, el nivel de la salinidad de aguas marinas, la batimetría del lugar.



- Y el tercero es la composición de la sustancia tóxica vertida. También influye el período del tiempo de impacto, es decir si es un derrame instantáneo y puntual o prolongado mientras el buque averiado estaba en deriva.

2.2.1.9 Toxicidad de Hidrocarburos

Los HPA's constituyen contaminantes orgánicos relacionados con las actividades humanas. Los compuestos que más conciernen de los hidrocarburos del petróleo y de la pirólisis de combustibles son los hidrocarburos aromáticos policíclicos, sus homólogos alquil y los HPA's sustituidos con sulfuro o nitrógeno. Muchos de esos compuestos son estables y altamente tóxicos, algunos son potentes carcinógenos y otros mutagénicos. Se ha reportado que los HPA's son producidos a altas temperaturas de 400 a 500°C, mientras los homólogos alquil sustituidos se producen a bajas temperaturas de 100 a 150° C (Lesser, 1995).

Los HPA's de alto peso molecular son relativamente inmóviles y, por ende, de baja volatilidad y solubilidad. Dieciséis HPA's (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoreno, benzo(k)fluoreno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno y dibenzo(ah)antraceno son considerados como contaminantes prioritarios por EPA, la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Comunidad Económica Europea (CEE) debido a sus efectos carcinogénicos. (Menzie *et al.*, 1992)

Estos compuestos se encuentran distribuidos en el suelo, mar, sistemas fluviales y sedimentos, su presencia se ha atribuido principalmente a los derrames de petróleo y descargas de plantas petroquímicas, aún cuando también se puede deber al transporte atmosférico por los aportes de la combustión.

La presencia de alcanos o parafinas en el ambiente marino produce anestesia y narcosis en bajas concentraciones y daño celular y muerte en concentraciones elevadas.

Los naftenos se encuentran como productos naturales en la biota y aun así pueden interferir y bloquear importantes procesos biológicos de organismos marinos como búsqueda de alimento, escape a predadores, selección de hábitat y atracción sexual.

El grupo de olefinas o alquenos esta normalmente ausente en el petróleo crudo y se forma durante los procesos de refinación.



2.1.2 El petróleo en México

La existencia de la *piedra aceitosa*, petróleo de base asfáltica, era ya conocida por los pobladores del México prehispánico; el *chapopote*, palabra que se deriva de los vocablos *popochithi*, que quiere decir perfume, y *zaucatl*, pegamento, era mercancía común en los mercados aztecas.

Hay grandes diferencias de un petróleo a otro, dependiendo de la región en que fue formado, por ello existen métodos de clasificación de acuerdo a características generales que presentan.

2.1.2.1 Gravedad Específica

Un método regularmente utilizado es el de gravedad específica o grado API, entre mayor es la gravedad específica (crudo ligero), el crudo posee un valor mayor que un crudo de una gravedad específica menor (crudo pesado) debido a que contiene más fracciones ligeras como, gasolinas y menor cantidad de constituyentes pesados tales como los residuos asfálticos. De acuerdo a este criterio se tienen:

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

La gravedad API puede algunas veces ser usada para diferenciar rápidamente aceites a partir de diferentes fuentes. La biodegradación reduce la gravedad API del aceite e incrementa el azufre.

2.1.2.2 Crudos Mexicanos

Los crudos mexicanos producidos son:

- el Maya-22 pesado, que constituye casi la mitad del total de la producción;
- el Istmo-34, ligero, bajo en azufre, que representa casi un tercio del total de la producción;





- y el Olmeca-39, extra ligero, aproximadamente la quinta parte del total de la producción.

TABLA 2.
Propiedades que caracterizan a los crudos mexicanos.

Propiedades	Olmeca	Istmo	Maya
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

Otro factor relevante a nivel económico es la cantidad de azufre contenida en los crudos, entre mayor sea esta cantidad, menor será su pureza y su valor en el mercado.

México es actualmente el país latinoamericano que más crudo produce: 3,8 millones de barriles por día. Cerca de un tercio de los ingresos del Estado



proviene de esta actividad. Petróleos Mexicanos (PEMEX) es una de las grandes productoras del mercado internacional.

2.1.2.3 Petróleos Mexicanos (PEMEX)

El desarrollo petrolero y el crecimiento de la industria petroquímica han requerido de la utilización intensiva de los energéticos fósiles para cubrir las necesidades de una sociedad más consumista, en artículos indispensables en la industria, hogar, comercio y personal que ha llevado, a lo largo del tiempo, a una fuerte degradación del ambiente.

La infraestructura petrolera está integrada por pozos, baterías de separación, complejos procesadores de gas, centrales de almacenamiento y bombeo, red densa de ductos y presas para el confinamiento de desechos sólidos y líquidos procedentes de la perforación y mantenimiento de los pozos.

Por la importancia económica que representa el petróleo para México y, ante la demanda en el mercado exterior, a pesar de las fluctuaciones de su precio, se ha intensificado su explotación lo cual representa el renglón más fuerte en la captación de divisas.

Ante esta situación, México se ha convertido en el cuarto productor de petróleo en el mundo, con producción diaria de 3 millones de barriles, exportando 1.4 millones de barriles diarios. Este producto se exporta a Canadá, Estados Unidos, Centroamérica, España, Francia, Yugoslavia, Japón e Israel (Ayllon y Chávez, 1994).

A la industria petrolera la constituyen las áreas de explotación o exploración, producción, refinación y procesamiento de gas. Es una de las industrias más importantes por el volumen de producción, generación de empleos y necesidades que satisface, entre ellas la obtención de gasolina y lubricantes para la industria y el transporte.

PEMEX Exploración y Explotación

Los 347 campos productores de petróleo y gas se localizan en tres regiones: norte (Cuenca de Burgos), sur (Mesozoico Chiapas-Tabasco) y marina (Sonda de Campeche). En ellos operan 4,718 pozos de explotación y se cuenta con 139 plataformas marinas.





PEMEX Petroquímica.

Esta subsidiaria cuenta con 60 plantas distribuidas en 10 centros productores que son: Cangrejera, Morelos, Pajaritos, Cosoleacaque y Escolín en el Estado de Veracruz; Tula, Hgo.; San Martín Texmelucan, Pue.; Cd. Camargo Chih.; Reynosa Tamps. Y Salamanca, Gto. Los principales productos petroquímicos secundarios son: amoniaco, benceno, butadieno, etileno, metanol, ortoxileno, paraxileno, propileno, tolueno, acetileno, xilenos, butilenos y parafinas.

FIGURA 8.
Complejos Petroquímicos.



http://www.energia.gob.mx/wb/Sener/Sene_886_petroquimica

PEMEX Refinación

Para obtener los beneficios del petróleo es necesario refinarlo el cual es un conjunto de procesos que se le aplican para separar sus componentes útiles y adecuar sus características a productos que usamos cotidianamente como combustibles por ejemplo.

PEMEX- Refinación, es el organismo responsable de la producción distribución y comercialización de petrolíferos en todo el territorio mexicano. El Sistema Nacional de Refinación esta formado por:



- 6 Refinerías (Cadereyta, Madero, Tula, Salamanca, **Minatitlán** y Salina Cruz)
- 12,670 kilómetros de oleoductos (para el transporte de petróleo crudo) y poliductos (para el transporte de productos terminados como gasolinas y diesel)
- 77 terminales terrestres y 15 terminales marítimas para el almacenamiento y distribución de los hidrocarburos combustibles en todo el territorio nacional.

FIGURA 9.
Infraestructura PEMEX-Refinación.



Producción de PEMEX

Actualmente la producción de PEMEX es (Anuario Estadístico de PEMEX, 2003)

- Crudo (Mbd) 3 371
- Gas natural (MMpcd) 4 498
- Campos en producción 340
- Pozos en explotación 4 941
- Plataformas marinas 189

Ductos (Km.)

- Oleoductos 4 685
- Gasoductos 6 902





Reservas probadas (al 1 de enero de 2004)

- Crudo (MMb) 14 119.6
- Líquidos del gas (MMb) 1 920.2
- Gas seco (MMbpce) 2 855.4

Comparaciones Internacionales (2003)

Posición mundial de México

- Reservas probadas de petróleo crudo 13° lugar
- Reservas probadas de gas natural 34° lugar
- Producción de petróleo crudo 6° lugar
- Producción de gas natural 10° lugar
- Capacidad de destilación primaria 14° lugar



2.1.3 Normatividad

2.1.3.1 Legislación ambiental en materia de hidrocarburos

La Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA) se dedican a establecer los criterios a los que se debe sujetar el aprovechamiento racional de cada recurso, así como las acciones de gobierno que deben atender irrestrictamente estos criterios.

LGEEPA es el instrumento fundamental que introdujo la modificación en el régimen de las autorizaciones de obras o actividades "que pueden causar desequilibrios ecológicos o rebasar los límites y condiciones establecidos en las disposiciones aplicables para proteger el ambiente y preservar y restaurar los ecosistemas, a fin de evitar o de reducir al mínimo sus efectos negativos sobre el ambiente.

La protección de los elementos naturales quedan alineados en el ámbito general de La LGEEPA, por lo mismo, son aplicables sus instrumentos de control, la ordenación ecológica del territorio, la manifestación del impacto ambiental para obras y actividades, la adopción de medidas de protección en áreas naturales, a través del Instituto Nacional de Ecología (INE) y Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA), órganos desconcentrados de la Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, en la inspección, vigilancia y aplicación de medidas para la conservación y preservación del ambiente.

El sistema jurídico mexicano presenta vacíos normativos que impiden la adecuada protección, conservación y manejo de los recursos naturales referentes a zonas costeras y marinas.

Debido a esto en la tabla 3 y 4 se muestran las algunas referencias de organismos internacionales (Canadá, Países Bajos y Estados Unidos) para límites máximos permisibles de algunos hidrocarburos en agua. En los Estados Unidos, cada gobierno estatal ha desarrollado sus propios límites permisibles, los cuales fueron definidos de acuerdo a una evaluación de riesgo (Saval, 1995).

En México, la PROFEPA ha manejado criterios de limpieza desarrollados por el Grupo de Trabajo sobre Restauración de Suelos Contaminados conformado por esta dependencia.





TABLA 3.

Límites permisibles o niveles de limpieza en algunas entidades de E.U. HTP: Hidrocarburos totales de petróleo; M: método modificado (Tomado de Saval, 1995 en PEMEX: Ambiente y Energía).

Estado	Tipo de Contaminante	Parámetro Indicador	Límite (nivel de Suelo (mgkg ⁻¹))	Permisible limpieza) Agua subterránea (μ gl ⁻¹)	Método Suelo	Analítico Agua subterránea
Alabama	Gasolina diesel aceite gastado	HTP	100		EPA 9071, EPA 418.1	
Arizona	Gasolina	HTP		1		EPA 418.1
Arkansas	Gasolina diesel aceite gastado	HTP	100- 1000		EPA 418.1 EPA 8015M	
Delaware	Gasolina Diesel	HTP	100		EPA 418.1M EPA 9071 EPA 8015M	
Florida Idaho	Diesel	naftalenos HTP	40-200	100	EPA 9015	EPA 610
	Diesel	HTP	100- 2000		EPA 8015	
		HTP	100		EPA 418.1	
Georgia	Gasolina diesel aceite gastado	HTP	100-500		California M	
	Diesel	benzopireno		0.03-0.2		EPA 550 EPA 8270
		antraceno		110,000		EPA 8270
		criseno		0.3		EPA 8270
		fluorantreno		370		EPA 8270
		fluoreno		14,000		EPA 8270
		pireno		11,000		EPA 8270
Kansas	Gasolina diesel aceite gastado	HTP	100			
	Diesel	naftaleno		143		
Continuación Missouri	Gasolina	HTP	50-500	5-10	EPA 418.M	EPA 418.1
Montana	Gasolina diesel	HTP	100			
Nevada	Gasolina Diesel	HTP	100		EPA 8015	



TABLA 4.

Límites permisibles para HAP's establecido por Canadá y los Países Bajos y Criterios de limpieza desarrollados por la PROFEPA. Suelo 1: Se refiere a uso agrícola. Suelo 2: De uso residencial/recreativo. Suelo 3: De uso industrial (PROFEPA, 1999).

Fuente	Parámetro	Suelo 1 (mgkg ⁻¹)	Suelo 2 (mgkg ⁻¹)	Suelo 3 (mgkg ⁻¹)	Agua (m gL ⁻¹)
Profepa	HTP	1000	1000	2000	---
	Benzo(a)pireno	0.08	0.08	0.75	---
	Benzo(a)antraceno	0.8	0.8	7.5	---
	Benzo(b)fluoranteno	0.8	0.8	7.5	---
	Benzo(k)fluoranteno	8.0	8.0	75	---
	Criseno	80	80	750	---
Canadá	Benzo(a)antraceno	0.1	1.0	10.0	0.01
	Benzo(a)pireno	0.1	1.0	10.0	0.01
	Benzo(a)fluoranteno	0.1	1.0	10.0	0.01
	Benzo(b)fluoranteno	0.1	1.0	10.0	---
	Dibenzo(a,h)antraceno	0.1	1.0	10.0	0.01
	Indeno(1,2,3 cd)pireno	0.1	1.0	10.0	0.01
	Naftaleno	0.1	5.0	50.0	0.1
	Fenantreno	0.1	5.0	50.0	0.2
	Pireno	0.1	10.0	100.0	0.2
	Naftaleno	5			7.0
Países Bajos	Fenantreno	10			2.0
	Antraceno	10			2.0
	Fluoranteno	10			1.0
	Criseno	5			0.5
	Benzo(a)antraceno	5			0.5
	Benzo(a)pireno	1			0.2
	Benzo(k)fluoranteno	5			0.5
	Indeno(1,2,3-c,d)pireno	5			0.5
	Benzo(g,h,i)perileno	10			1.0
	HPA total	20			10

En el Código Penal Federal, Título vigésimo quinto “Delitos contra el ambiente y la Gestión ambiental” en materia de actividades tecnológicas y peligrosas establece:

Artículo 414

Se impondrá pena de uno a nueve años de prisión y de trescientos a tres mil días multa al que ilícitamente, o sin aplicar las medidas de prevención o seguridad, realice actividades de producción, almacenamiento, tráfico, importación o exportación, transporte, abandono, desecho, descarga, o realice cualquier otra actividad con sustancias consideradas peligrosas por sus características corrosivas, reactivas, explosivas, tóxicas, inflamables, radioactivas u otras análogas, lo ordene o autorice, que cause un daño a los recursos naturales, a la flora, a la fauna, a los ecosistemas, a la calidad del agua, al suelo, al subsuelo o al ambiente.



La misma pena se aplicará a quien ilícitamente realice las conductas con las sustancias enunciadas en el párrafo anterior, o con sustancias agotadoras de la capa de ozono y cause un riesgo de daño a los recursos naturales, a la flora, a la fauna, a los ecosistemas, a la calidad del agua o al ambiente.

En el caso de que las actividades a que se refieren los párrafos anteriores, se lleven a cabo en un área natural protegida, la pena de prisión se incrementará hasta en tres años y la pena económica hasta en mil días multa, a excepción de las actividades realizadas con sustancias agotadoras de la capa de ozono.

Cuando las conductas a las que se hace referencia en los párrafos primero y segundo de este artículo, se lleven a cabo en zonas urbanas con aceites gastados o sustancias agotadoras de la capa de ozono en cantidades que no excedan 200 litros, o con residuos considerados peligrosos por sus características biológico-infecciosas, se aplicará hasta la mitad de la pena prevista en este artículo, salvo que se trate de conductas repetidas con cantidades menores a las señaladas cuando superen dicha cantidad.

2.1.3.2 Reglamento para prevenir y controlar la contaminación del mar por vertimiento de desechos y otras materias

La contaminación del mar se controla a través del Reglamento para Prevenir y Controlar la Contaminación del Mar por Vertimiento de Desechos y otras materias, publicado en el Diario Oficial de la Federación el 23 de enero de 1979; el objeto de este reglamento es cumplir con las obligaciones derivadas del Convenio Internacional para la Prevención de la Contaminación del Mar por Vertimiento de Desechos y otras Materias, regula vertimientos deliberados de materias, sustancias o desechos en aguas jurisdiccionales mexicanas, realizados por buques, aeronaves, plataformas u otras estructuras.

Asimismo, establece la obligación de obtener permiso a efecto de verter alguno de los materiales señalados, cuando no existe otra alternativa, para lo cual la autoridad deberá tomar en consideración criterios relacionados con los efectos que se produzcan en los recursos pesqueros, la vida humana, los recursos minerales marinos y las playas.

La Secretaria de Marina a través de la Armada de México tiene como obligación aplicar este reglamento, además de dar autorización para algún vertimiento, la situación será evaluada previamente para poder permitirlo en caso de ser necesario se le indicara donde específicamente puede llevarse a cabo.

Es importante hacer mención de los siguientes artículos y fragmentos de Anexos contenidos en el Reglamento:



**ARTÍCULO 10**

No se otorgará permiso alguno para vertimientos que alteren las normas y calidad del agua o que pongan en peligro la salud humana, su bienestar o el medio marino, sistemas ecológicos o potencialidades económicas y que afecten las áreas recreativas tales como balnearios en las playas, “marinas” y zonas deportivas.

ARTÍCULO 11

No se permitirá el abandono o hundimiento deliberado en el mar de ningún barco o aeronave, plataforma u otra estructura que por sí mismos contaminen el ambiente marino o las áreas de recreo a que alude el Artículo anterior.

ARTÍCULO 29

Los propietarios, personas que se les equiparen y todos aquellos que infrinjan lo dispuesto en este Reglamento, serán sancionados por la Secretaría de Marina, de acuerdo con la gravedad de la infracción cometida, de la manera siguiente:

- I. Con multa de trescientos mil a un millón trescientos mil pesos, si la sustancia vertida se encuentra comprendida en el Anexo I
- II. Con multa de cien mil a seiscientos mil pesos, si la sustancia vertida se encuentra comprendida en el Anexo II de este Reglamento.
- III. Si la sustancia no está comprendida en ninguno de los Anexos y existe el riesgo de contaminación, la multa aplicada será la de la fracción anterior.

A continuación se presenta el Anexo I dispuesto en el Reglamento

ANEXO I

1. Compuestos orgánicos halogenados.
2. Mercurio y compuestos de mercurio.
3. Cadmio y compuestos de cadmio.
4. Plásticos persistentes y demás materiales sintéticos persistentes tales como redes y cabos, que puedan flotar o quedar en suspensión en el mar de modo que puedan obstaculizar materialmente la pesca, la navegación u otras utilidades legítimas del mar.
5. Petróleo crudo, fuel-oil, aceite pesado diesel, y aceites lubricantes, fluidos hidráulicos, y mezclas que contengan esos hidrocarburos, cargados con el fin de ser vertidos.
6. Desechos u otras materias de alto nivel radiactivo.
7. Materiales de cualquier forma (por ejemplo, sólidos, líquidos, semilíquidos, gaseosos o vivientes) producidos para la guerra química y biológica.

ANEXO II

Las sustancias y materias que para su vertimiento requieren especial atención se enumeran a continuación:

- A. Desechos que contengan cantidades considerables de las materias siguientes:
- Arsénico
 - Plomo.
 - Cobre y sus compuestos.
 - Zinc.





- Compuestos orgánicos de silicio.
- Cianuros.
- Fluoruros.
- Pesticidas y sus subproductos no incluidos en el Anexo I.

B. Al conceder permiso para el vertimiento de grandes cantidades de ácidos y álcalis, se tendrá en cuenta la posible presencia en esos desechos de las sustancias enumeradas en el apartado A y de las sustancias adicionales siguientes:

- Berilio.
- Cromo.
- Níquel y sus compuestos
- Vanadio.

C. Los contenedores, chatarra y otros desechos voluminosos que puedan hundirse hasta el fondo del mar y obstaculizar seriamente la pesca o la navegación.

D. Los desechos radiactivos u otras materias radiactivas no incluidos en el anexo

ANEXO III

Entre los factores que deberán examinarse al establecer criterios que rijan la concesión de permisos para el vertimiento de materias en el mar, están los siguientes:

A. Características y composición de la materia.

1. Cantidad total y composición media de la materia vertida (por ejemplo, por año).
2. Forma, por ejemplo, sólida, lodosa, líquida o gaseosa.
3. Propiedades: físicas (por ejemplo, solubilidad y densidad) químicas y bioquímicas (por ejemplo, demanda de oxígeno, nutrientes) y biológica (por ejemplo, presencia de virus, bacterias, levaduras, parásitos).
4. Toxicidad.
5. Persistencia: física, química y biológica.
6. Acumulación y biotransformación en materiales biológicos o sedimentos.

B. Características del lugar de vertimiento y método de depósito.

2.1.3.3 NOM's

Actualmente algunas de las normas que se encargan de regular lo concerniente a hidrocarburos o contaminantes generados por la industria petrolera son:

NOM-143-SEMARNAT-2003, Que establece las especificaciones ambientales para el manejo de agua congénita asociadas a hidrocarburos.

Los riesgos ambientales que se presentan en el manejo y disposición del agua congénita son la eventual contaminación de acuíferos en el proceso de inyección a formaciones receptoras, la contaminación de cuerpos receptores, sino se cuenta con material de limpieza y la contaminación del suelo cuando se producen derrames accidentales durante su transporte. Se entiende por agua congénita al agua asociada al hidrocarburo en el yacimiento y que surge durante la extracción del mismo. Contiene sales y puede contener metales. Se considera un subproducto no aprovechable.





La presente norma tiene por objetivo “Establecer especificaciones en materia ambiental para el manejo e inyección en formaciones receptoras, del agua congénita que se asocia a hidrocarburos y los límites máximos permisibles de los parámetros para su descarga a cuerpos receptores.”

Es de carácter obligatorio para cualquier organismo que maneje agua congénita en todo el territorio nacional o zonas marinas mexicanas.

El límite máximo permisible de hidrocarburos de agua congénita en cuerpos receptores de agua dulce es de 15mg /L y en aguas costeras y zonas marinas es de 40 mg/L

El límite máximo permisible de sólidos disueltos totales para la descarga de agua congénita en cuerpos receptores de agua dulce es de 500 mg/L

El límite máximo permisible de sólidos disueltos totales para la descarga de agua congénita en cuerpos receptores en aguas costeras es 32 000 mg/L y su descarga debe ser a una distancia que sobrepase los 2 km mar adentro.

NOM-CCA-003-ECOL-1993, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria de la refinación de petróleo y petroquímica.

Considerando que las descargas de aguas residuales en las redes colectoras, ríos, cuencas, cauces, vasos, aguas marinas y demás depósitos de corrientes de agua y los derrames de aguas residuales en los suelos o su infiltración en los terrenos, provenientes de la industria de refinación del petróleo y petroquímica, provocan efectos adversos en los ecosistemas, por lo que es necesario fijar los límites máximos permisibles que deberán satisfacer dichas descargas.

El objetivo de esta norma “Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria de la refinación de petróleo y petroquímica básica y secundaria.”

Las especificaciones son que las descargas de aguas residuales provenientes de la industria de la refinación de petróleo crudo, sus derivados, petroquímica básica y secundaria deben de cumplir con las especificaciones de la siguiente tabla.



TABLA 5.
Límites máximos permisibles NOM-CCA-003-ECOL-1993.

Parámetros	Límites máximos permisibles	
	Promedio diario	Instantáneo
pH (unidades de pH)	6-9	6-9
Grasas y aceites (mg/L)	30	45
Demanda química de oxígeno (mg/L)	100	120
Demanda bioquímica de oxígeno (mg/L)	60	72
Sulfuros (mg/L)	0.2	0.4
Cromo hexavalente (mg/L)	0.05	0.075
Cromo total (mg/L)	1.0	1.2
Fenoles (mg/L)	0.5	0.75
Sólidos suspendidos totales (mg/L)	70	85

En el caso que se identifiquen descargas que a pesar del cumplimiento de los límites máximos permisibles establecidos en esta norma causen efectos negativos en el cuerpo receptor, la Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos a través de la Comisión Nacional del Agua, fijará condiciones particulares de descarga para señalar límites máximos permisibles más estrictos de los parámetros de la TABLA 5 además podrá establecer límites máximos permisibles si lo considerara necesario en los siguientes parámetros:

- Cloruros
- Color
- Conductividad eléctrica
- Hidrocarburos que no se incluyen en tóxicos orgánicos
- Metales pesados
- Materia flotante
- Nitrógeno amoniacal
- Sólidos disueltos totales
- Sulfatos
- Temperatura
- Tóxicos orgánicos
- Unidades de toxicidad aguda con *Daphnia magna*

NOM-052-ECOL-93, Que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.

Tiene por objeto establecer “las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.”





Se consideran como peligrosos los residuos clasificados en la tabla 6. En casos específicos y a criterio de la Secretaría de Desarrollo Social, podrán ser exceptuados aquellos residuos que habiendo sido listados como peligrosos en la tabla 6 que puedan ser considerados como no peligrosos porque no excedan los parámetros establecidos para ninguna de las características indicadas en el punto.

Los residuos peligrosos atendiendo a su fuente generadora, se clasifican en residuos peligrosos por giro industrial y por procesos, así como por fuente no específica de acuerdo a la tabla 6.

No se presentan las tablas completas de residuos solo lo concerniente a la industria petrolera y relacionados.



TABLA 6.
Clasificación de residuos peligrosos por giro industrial y proceso.

No. DE GIRO	INDUSTRIAL Y PROCESO	CLAVE CRETI B	RESIDUO PELIGROSO	NO
10.	Petróleo y petroquímica.			
10.1	Extracción de petróleo.	(R,I)	Recorte de perforación de pozos petroleros en los cuales se usen lodos de emulsión inversa.	rp10.1/01
10.2	Refinación del petróleo.	(T)	Natas del sistema de flotación con aire disuelto (fad).	rp10.2/01
		(T)	Lodos del separador api y carcamos.	rp10.2/02
		(T)	Lodos sin tratar de tanques de almacenamiento que contengan sustancias toxicas que rebasen los límites permitidos por esta norma.	rp10.2/03
		(T)	Lodos de tratamientos biológicos que contengan metales pesados o sustancias toxicas que rebasen los límites permitidos por esta norma.	rp10.2/04
10.3	Petroquímica.			
10.3.1	Producción de acrilonitrilo	(T)	Polímeros y catalizador usado de la purga de la torre de apagado.	rp10.3.1/01
10.3.2	Producción de butadieno.	(T)	Residuos de la deshidrogenación del n-butano.	rp10.3.2/01
10.3.3	Producción de derivados clorados.	(C,T,I)	Clorados intermedios provenientes del fondo de la columna redestiladora de monómero de cloruro de vinilo.	rp10.3.3/01
		(C,T,I)	Clorados pesados provenientes de los fondos de la columna de purificación de dicloroetano.	rp10.3.3/02
10.3.4	Producción de acetaldehído.	(C,T,I)	Crotonaldehído residual del corte lateral de la torre de destilación del proceso vía oxígeno.	rp10.3.4/01
		(C,T)	Cloracetaldehído proveniente del fondo de la torre purificadora y torre lateral del proceso vía aire.	rp10.3.4/02
10.3.5	Producción de estirenoetilbenceno.	(T)	Catalizador con óxidos de fierro, cromo y potasio provenientes del reactor de deshidrogenación.	rp10.3.5/01
10.3.6	Producción de percloroetileno	(T)	Derivados hexaclorados provenientes de los fondos de la columna de recuperación de percloroetileno.	rp10.3.6/01
10.3.7	Tratamiento primario de efluentes.	(T,I)	Lodos de los separadores api y carcamos.	rp10.3.7/01
11.	Pinturas y productos relacionados.	(T)	Residuos de retardadores de flama y pinturas de base.	rp11.1/01
		(T)	Residuos del secador de barniz.	rp11.1/02
11.1	Producción de mastique y productos derivados.	(T,C)	Agentes limpiadores y lodos de tratamiento de aguas residuales.	rp11.1/03
		(T)	Bolsas y empaques de materia prima.	rp11.1/04
		(T)	Residuos del equipo de control de la contaminación del aire.	rp11.1/05
11.2	Producción de pinturas.	(T,I)	Agentes limpiadores y lodos del tratamiento de aguas residuales de la producción de pinturas base solvente.	rp11.2/01
		(T)	Residuos de materias primas en la producción de pinturas enlistadas en el anexo 4.	rp11.2/02
		(T,I)	Bolsas y envases de materia prima enlistadas en el anexo 4	rp11.2/03
		(T)	Lodos provenientes de la producción.	rp11.2/04
		(T)	Agentes limpiadores y lodos del tratamiento de aguas residuales de la producción de pinturas base-agua.	rp11.2/05



2.1.3.4 MARPOL

De las 5.400 millones de toneladas de mercancías que se mueven cada año en el mundo, 2.000 corresponden a crudo y productos del petróleo. El coste del flete marítimo es inferior al 2% del valor en destino de las mercancías. En consecuencia, el transporte marítimo es absolutamente vital para la economía moderna.

Aunque los accidentes de petroleros atraen la atención internacional, no constituyen una fuente importante de contaminación por hidrocarburos en los mares, excepto en el lugar donde se produce el accidente. Sin embargo, la cantidad total de hidrocarburos procedentes de vertidos por limpieza de tanques y operaciones de barcos es mucho mayor, y mucho más persistente en el largo plazo. Se estima que mientras que los vertidos por accidentes ascienden a unos 37 millones de galones anuales en todo el mundo, los vertidos por operaciones rutinarias superan los 137 millones de galones anuales.

Los petroleros y otros buques realizan vertidos ilegales de hidrocarburos principalmente a través de tres maneras diferentes:

- a) Mezclas oleosas en aguas de lastre (principalmente de petroleros)
- b) Mezclas oleosas resultantes de limpieza de las bodegas, vertidas directamente al mar, procedentes de cargueros
- c) Mezclas oleosas de “fuel”, procedentes de la sala de máquinas y las sentinas (desde todo tipo de buques)

La mayor parte del petróleo se usa en lugares muy alejados de sus puntos de extracción por lo que debe ser transportado por petroleros u oleoductos a lo largo de muchos kilómetros, lo que provoca espectaculares accidentes de vez en cuando. Estas fuentes de contaminación son las más conocidas y tienen importantes repercusiones ambientales, pero la mayor parte del petróleo vertido procede de tierra, de desperdicios domésticos, automóviles y gasolineras, refinerías, industrias, etc.

El Convenio Internacional para Prevenir la Contaminación por los Buques, también llamado Convenio MARPOL, es el instrumento jurídico internacional encargado de prevenir la contaminación del medio marino producida por buques ya sea en el normal transcurso de sus actividades económicas o por accidentes marítimos.

El primer MARPOL, adoptado el 2 de noviembre de 1973, cubría la contaminación producida por aceites, productos químicos, substancias peligrosas y desechos. El Protocolo de 1978 se adoptó en febrero de ese año como respuesta a una serie de accidentes producidos entre los años 1976 y 1977, y terminó por absorber el redactado original de modo que hoy se refiere técnicamente a la combinación de ambos instrumentos con el nombre de Convención Internacional para la Prevención de la Contaminación Marina producida por Buques de 1973 modificada por el Protocolo de 1978 (en adelante ‘la Convención’).

La Convención comprende una serie de reglas que tienden a prevenir a la vez que minimizar la contaminación de buques incluyendo seis diferenciados anexos:





primero, reglas para la prevención de contaminación producida por aceites; segundo, reglas para el control de la contaminación por sustancias líquidas contaminantes a granel; tercero, prevención de contaminación por sustancias peligrosas transportadas por mar; cuarto, prevención de contaminación por “sewage” de buques; quinto, prevención de contaminación por desechos de buques y sexto, prevención de contaminación del aire producida por buques, no estando éste último aun en vigor. Parece interesante resaltar en este punto que la Convención sólo establece como obligatorio para los Estados Parte el aceptar los dos primeros anexos, dejando la aplicación de los restantes a la libre elección de los mismos.



2.1.4 Biomarcadores

2.1.4.1 Definición

Los biomarcadores son hidrocarburos o moléculas fósiles con estructuras químicas estables, complejas y altamente variables que transmiten información sobre organismos a partir de los cuales fueron formados así como la historia termal del aceite (maduración y origen). Debido a esta variabilidad, pueden ser frecuentemente ligados directamente a un grupo específico de plantas, animales o bacterias de las cuales fueron originados. Sus complejas estructuras revelan más información acerca de sus orígenes que otros compuestos.

Las características distintivas de un biomarcador incluyen las siguientes:

- El componente muestra una estructura indicando que este fue, o pudo haber sido, un componente en organismos vivos.
- El componente original esta en alta concentración en los organismos, el cual muestra amplia distribución.
- La principal característica estructural es que los compuestos son químicamente estables durante la sedimentación.

2.1.4.2 La Regla del Isopreno

El isopreno (metilbutadieno) es la unidad básica estructural compuesta de cinco átomos de carbono que son encontrados en determinado tipo de biomarcadores. Los compuestos formados de subunidades isopreno son llamados terpenoides, isoprenoides o isopentenoides. Todos los organismos biosintetizan o requieren estas sustancias. La regla del isopreno expresa que la biosíntesis de estos compuestos ocurre por polimerización de subunidades isopreno C₅. A diferencia de otros biopolímeros, los terpenoides no son fáciles de despolimerizar debido a que estos están unidos por enlaces covalentes carbono-carbono C-C.

Los terpenoides saturados son divididos en familias agrupadas por el número aproximado de unidades isopreno que contienen. Estas familias están compuestas de una amplia variedad de estructuras cíclicas y acíclicas. Hemiterpanos C₅, monoterpanos C₁₀, triterpanos y esteranos C₃₀ difieren en su estructura, pero son derivados a partir de seis unidades isopreno, mientras que los tetraterpanos C₄₀ contienen ocho. Los terpenoides que contienen nueve o más unidades isopreno son llamados politerpanos. Debido a que sus precursores son químicamente reactivos y altamente volátiles, la utilidad de hemiterpanos y monoterpanos como biomarcadores es limitada.



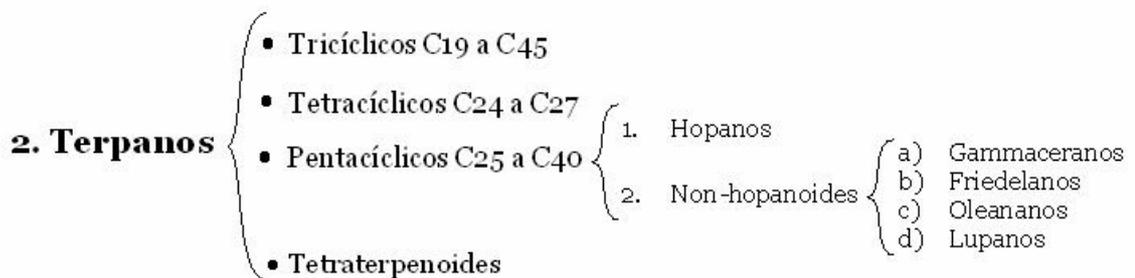


2.1.4.3 Tipos

Existen una gran variedad de biomarcadores pero los más utilizados como herramientas geoquímicas debido a su alta resistencia a la biodegradación tenemos a los esteranos y hopanos. En el siguiente esquema se muestran:

FIGURA 10.
Biomarcadores más resistentes a la biodegradación bacteriana.

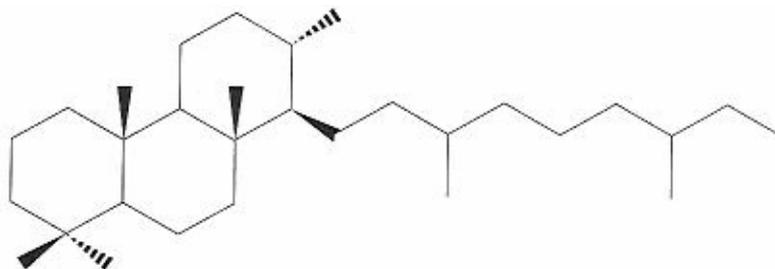
1. Esteranos



Terpanos tricíclicos, C₁₉ a C₄₅

Los terpanos tricíclicos son ampliamente distribuidos en aceites crudos y rocas fuente de origen marino o lacustre. Son considerados productos de diagénesis de membranas de procariotes (Ourisson *et al.*, 1982). Debido a su resistencia a la biodegradación, los terpanos tricíclicos permiten la correlación de aceites intensamente biodegradados. (Seifert y Moldowan, 1979)

FIGURA11.
Un terpano tricíclico.





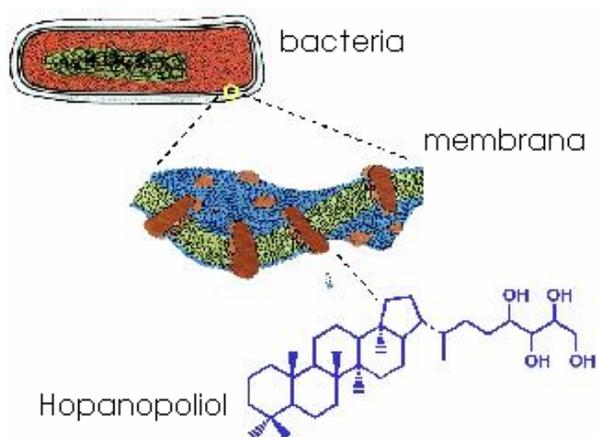
Triterpenoides Pentacíclicos: Hopanos, C₂₇ a C₄₀

Los componentes pentacíclicos son clasificados en dos grupos: hopanoides y *nonhopanoides*. Los hopanos son compuestos con 30 átomos de carbono o menos mientras que los que contienen mas de 30 átomos de carbono son llamados homohopanos, el prefijo “homo” se refiere a los grupos metileno adicionales sobre la molécula principal o molécula base. La alta abundancia de hopanos indica principalmente una entrada bacteriana a los sedimentos.

Están ampliamente distribuidos en bacterias, cianobacterias (algas azules-verdes) y otros organismos primitivos con células procariontas. Los hopanoides también se encuentran en helechos, líquenes y pocas plantas superiores. Los hopanoides C₃₁ a C₃₅, sin embargo se encuentran solo en microorganismos, los hopanoides no están presentes en la mayoría de los metanogénos y otras arqueobacterias.

Los hopanoides están en membranas de procariontas, donde proveen de rigidez y fortaleza. En las membranas celulares predominan lípidos acíclicos, pero también están presentes los triterpanoides policíclicos incluyendo el bacteriohopanotetrol. Los procariontes tales como las bacterias y cianobacterias están en organismos primitivos sin núcleo u otros organelos. La deshidratación y reducción del bacteriohopanotetrol durante la diagénesis resulta en bacteriohopano el cual pertenece a una clase de triterpanos de biomarcadores.

FIGURA 12.
Un hopano en la membrana bacterial.



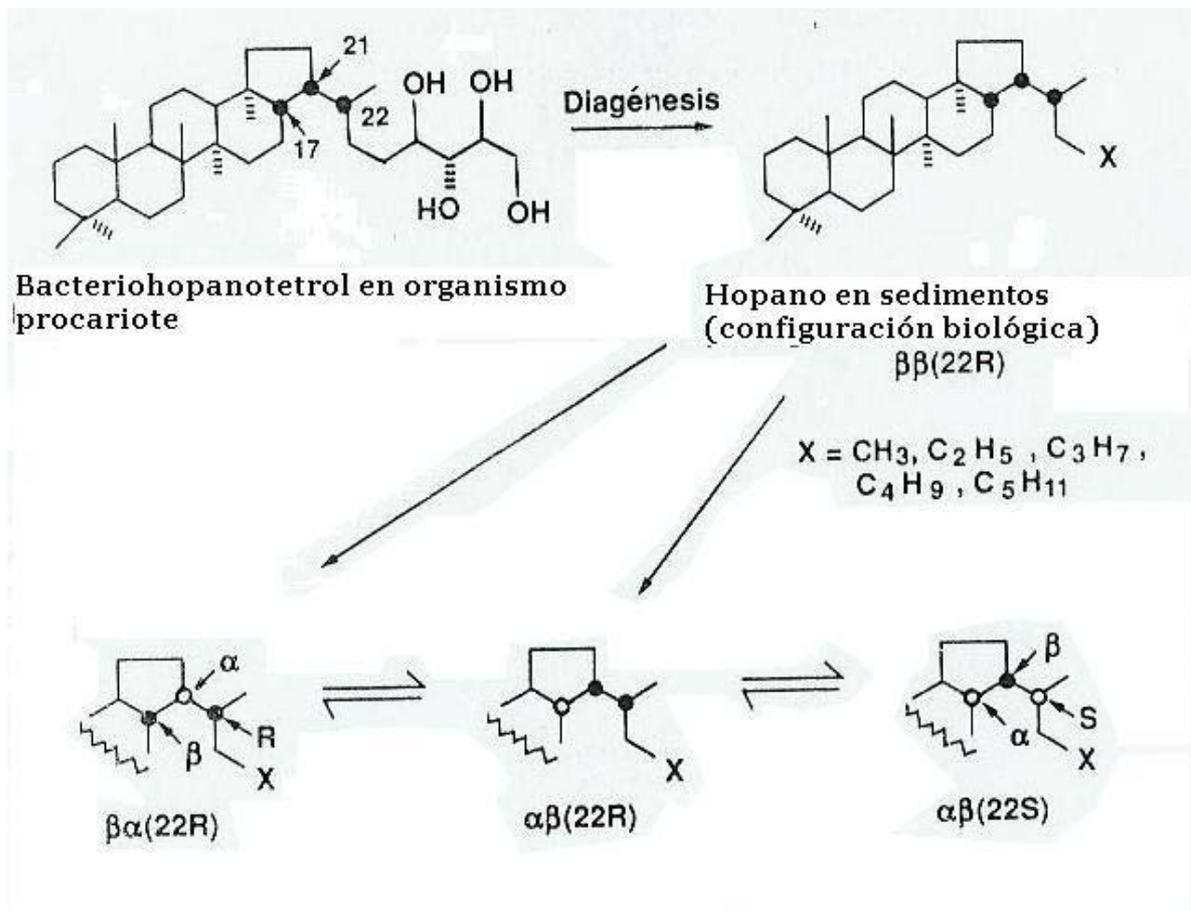
<http://www-eaps.mit.edu/geobiology/biomarkers.html>

Los principales precursores para los hopanos en organismos vivos bacteriohopanotetrol y bacteriohopanos relacionados muestran 17 β (H),21 β (H)- o estereoquímica biológica.



Los hopanos están compuestos de tres series estereoisoméricas llamadas $17\alpha(H),21\beta(H)$ -hopanos, $17\beta(H),21\beta(H)$ -hopanos y $17\beta(H),21\alpha(H)$ -hopanos. Los compuestos en la serie $\beta\alpha$ son llamados moretanos, estos no están presentes en los organismos vivos pero se forman a partir de los hopanos en altos niveles de madurez.

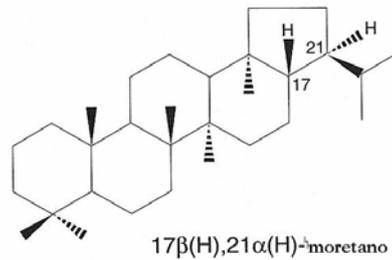
FIGURA 13.
Origen de hopanos en el petróleo.



Peters, K. E., y Moldowan J. M., 1993. The Biomarker Guide, Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments, Prentice Hall.

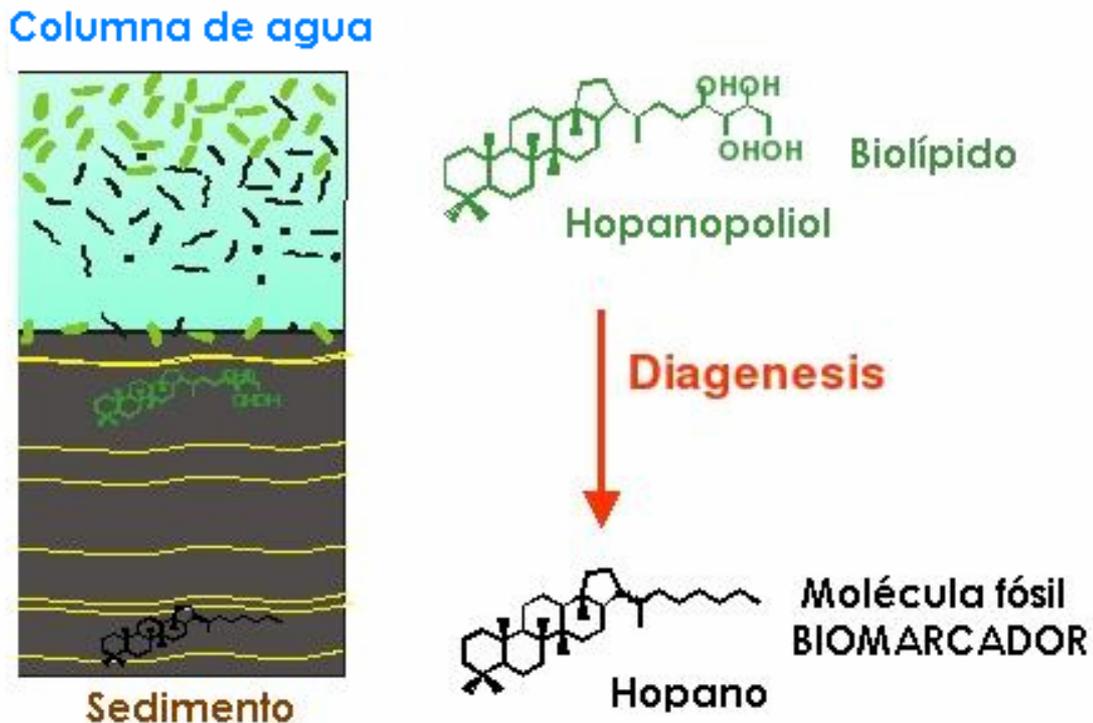


FIGURA 14.
Estructura química de un moretano.



Los hopanos con la configuración $17\alpha(H),21\beta(H)$ configuración $\alpha\beta$ en el rango **C27 a C35** son característicos del petróleo debido a su gran estabilidad termodinámica comparada con las otras series epiméricas ($\beta\beta$ y $\beta\alpha$). Las series $\beta\beta$ no son generalmente encontradas en petróleo debido a su inestabilidad termal. Los hopanos de la serie $\alpha\alpha$ no son productos naturales y es improbable que se encuentren en altos niveles en petróleo. (Bauer *et al.*, 1983)

FIGURA 15.
Proceso de diagénesis sobre un hopanopoliol.



<http://www-eaps.mit.edu/geobiology/biomarkers.html>



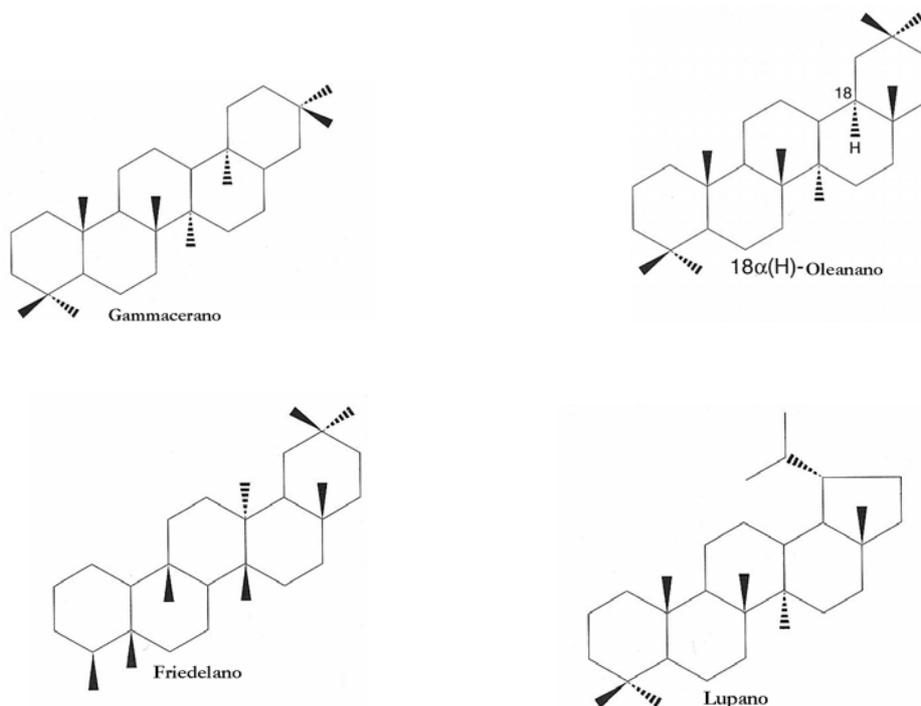
Debido a que este arreglo estereoquímico es inestable termodinámicamente, la diagénesis y catagénesis del bacteriohopanotetrol resulta en una transformación de los precursores $17\beta(\text{H}),21\beta(\text{H})$ a los $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -hopanos y $17\beta(\text{H}),21\alpha(\text{H})$ -moretanos. De forma similar la configuración biológica 22R encontrada en el bacteriohopanotetrol es convertido a una mezcla en equilibrio de 22S y 22R $\alpha\beta$ homohopanos, mostrando una relación $22\text{S}/(22\text{S} + 22\text{R})$. (Seifert y Moldowan, 1980)

Triterpenoides Pentacíclicos: Nonhopanoides

Algunos de los nonhopanoides usados en geoquímica son gammacerano, friedelano, oleananos y lupanos.

El gammacerano es altamente resistente a la biodegradación, así que este tiende a ser representante en una variedad de aceite y rocas fuente. El gammacerano es frecuentemente encontrado en depósitos hipersalinos de carbonato-evaporita. Una fuente de gammacerano parece ser que es el tetrahimanol, se encuentra en el protozoo *Tetrahymana* (Henderson *et al.*, 1969) y en bacterias fototróficas, es el único terpenoide pentacíclico identificado en el reino animal, aunque los Triterpenoides tetracíclicos del lanosterol también se encuentran en animales acuáticos.

FIGURA 16.
Non-hopanos.





Los Triterpenoides pentacíclicos con las estructuras de oleanano y lupano son derivadas a partir de angiospermas y plantas superiores del alto Cretácico. Entre los más ampliamente usados norhopanoides en geoquímica del petróleo son los oleananos.

Tetraterpenoides: Carotenoides, C₄₀

Las plantas tienen pigmentos los cuales son los responsables de impartirles color, conocidos como carotenoides formados por politerpenos isoprenoides. Ejemplos son el licopeno y β-caroteno, pigmentos rojos y amarillos de jitomates y zanahorias.

Los carotenoides son producidos por todos los organismos fotosintéticos, incluyendo plantas superiores, algas, bacterias y hongos, también se pueden encontrar en bacterias no fotosintéticas.

Los carotenoides incluyen los hidrocarburos (carotanos) las xantofilas (carotenoides con otras funciones de oxígeno más que el grupo carboxilo) y el ácido carotenoide. Muchos de estos compuestos forman derivados de hidrocarburos cuando están sepultados bajo condiciones reductoras. Estudios de Jian y Flowers (1986), indican que los alcanos derivados de carotenoides pueden sobrevivir a considerable tiempos geológicos y rangos de temperatura, provocando que estos sean depositados en ambientes salinos deposicionales fuertemente reductores para prevenir la degradación a moléculas más pequeñas.

Peters y Moldowan consideran a los carotenoides ser altamente específicos para la deposición salina lacustre.

Esteroides, C₁₉ a C₃₀

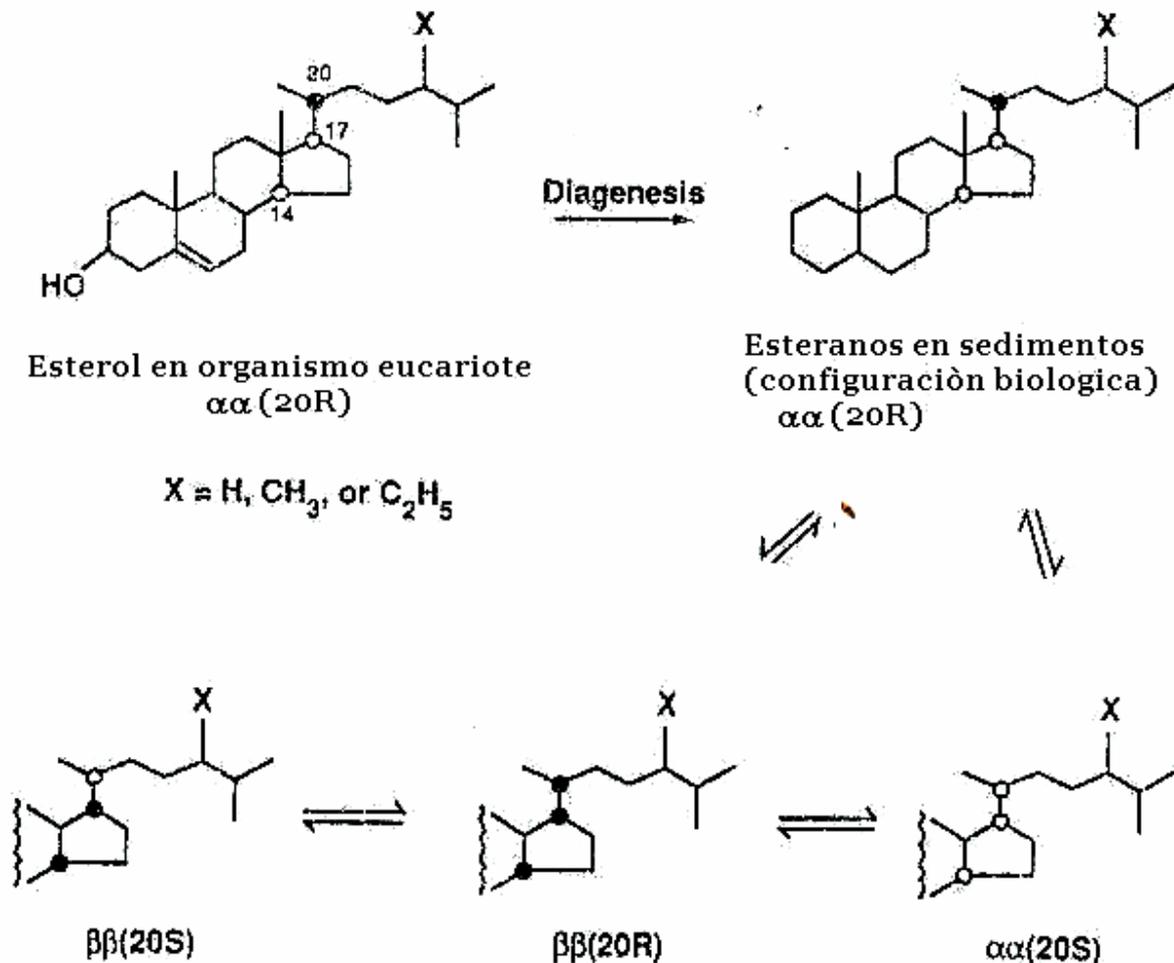
Los esteroides y sus esteranos derivados no son terpenoides, ellos no siguen la regla del isopreno. Los esteroides llegan a ser una parte crítica de las membranas de los eucariontes. Consecuentemente los esteroides han estado ampliamente distribuidos en plantas y animales.

Los esteroides en organismos eucariontes son precursores para los esteranos en sedimentos y petróleo (Mackenzie et al., 1982a; de Leeuw et al., 1989).

Han sido identificados en los principales grupos de organismos vivos, aunque los esteroides se encuentran en cualquier parte de la biosfera, varían ampliamente en tamaño y estructura. También la actividad microbiana y las reacciones químicas a bajas temperaturas pueden formar productos que pueden ser asociados con fuentes específicas o ambientes deposicionales. Esto los hace útiles para las “huellas digitales” del aceite crudo relacionados en fuentes y en estudios de correlación.



FIGURA 17.
Origen de esteranos en petróleo a partir de esteroides.



Peters, K. E., y Moldowan J. M., 1993. The Biomarker Guide, Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments, Prentice Hall.

Los esteranos ampliamente usados en geoquímica del petróleo contienen de 27 a 29 átomos de carbono. Los esteroides marinos se extienden de C_{26} a C_{30} y derivados de esteranos por debajo de C_{19} han sido identificados en sedimentos y aceites.

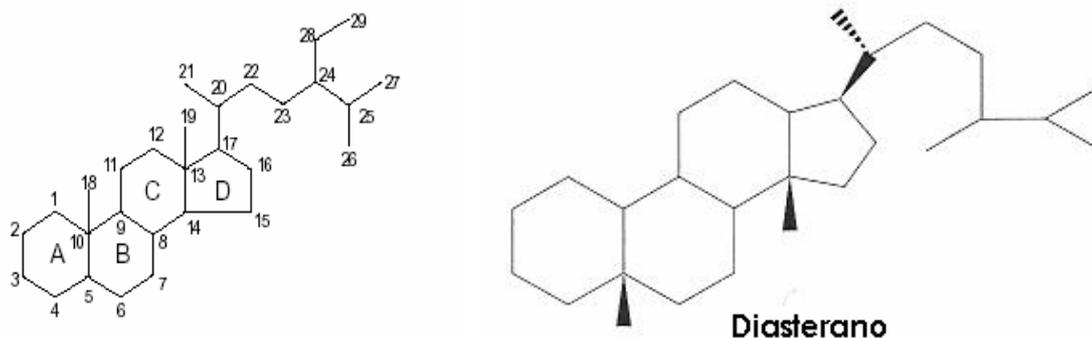
Después de que los organismos mueren, los esteroides son convertidos a estanoles, esteranos y finalmente a esteranos por medio de la actividad microbial y reacciones diagénicas a baja temperatura. Los esteranos no existen en los organismos vivos o en el fondo del mar, pero su concentración incrementa con el enterramiento profundo en los sedimentos. (Mackenzie *et al.*, 1982).

Las reacciones principales de esteroides a esteranos normalmente no cambian el número de carbonos.



La diagénesis de los esteroides también conduce a los rearrreglos de los esteranos llamados diasterenos los cuales entonces son gradualmente reducidos a diasteranos.

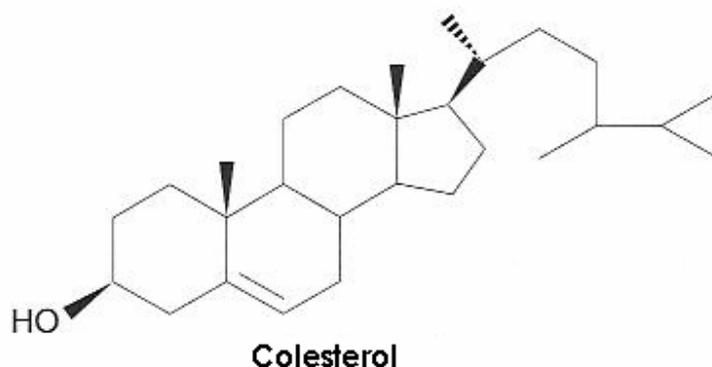
FIGURA 18.
Estructura básica de un esterano y un diasterano, respectivamente.



El colesterol es un miembro de la clase de compuestos que contienen cuatro anillos con grupo OH, llamados esteroides, se encontrado en las membranas de todas las células eucariontes. Es convertido por deshidratación y reducción a colestano durante la diagénesis.

De esta manera como los hopanos, los esteranos son abundantes en sedimentos, rocas y petróleos comparados con otros compuestos cuyas estructuras son conocidas, debido a que sus precursores los esteroides son comunes en organismos vivos.

FIGURA 19.
El colesterol, una estructura biogénica del colestano un biomarcador.





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.

2.1.4.4 Población y familia de petróleos

Los petróleos crudos contienen una fuente específica de compuestos conocidos como biomarcadores los cuales tienen una estructura química distintiva.

La composición del petróleo depende del tipo de materia orgánica presente en la roca madre y de su madurez. Sin embargo se reconocen procesos que alteran drásticamente la composición del petróleo durante la migración o en el reservorio (Blanc y Connan, 1993).

Horstad y Larter (1997), propusieron una clasificación geoquímica jerárquica de petróleos que permite discriminarlos sobre la base de su origen geológico y sus transformaciones posteriores en subsuelo.

Una *población* de petróleos se define como el conjunto de petróleos (o gases) que pueden diferenciarse de otros petróleos (o gases) en una provincia geológica sobre la base de propiedades geoquímicas relacionadas con su origen (Por ejemplo: biomarcadores). Para ser agrupados en la misma población los petróleos deben haberse generado en la misma roca madre, aunque pueden tener diferentes tiempos de generación y expulsión o niveles de madurez.

Las *familias* de petróleos se definen como subgrupos de una población de petróleos con diferentes propiedades químicas o físicas. De esta forma cada población de petróleos puede estar representada por varias familias con diferencias composicionales debido a aquellas *alteraciones primarias* relacionadas con la cinética de la generación (madurez, tiempo de generación y expulsión) o a *alteraciones secundarias* como maduración en reservorio, biodegradación, lavado con agua, fraccionamiento de fases durante la migración o por pérdidas del sello. (Larter y Aplin, 1995).

Una señal cromatográfica usada para la correlación de aceite- aceite o aceite-roca le llamamos huella digital o fingerprinting, o bien a la técnica de aplicar la química analítica para identificar las fuentes de contaminantes complejos del ambiente como el petróleo.

Debido a la amplia gama de compuestos químicos que presenta cada tipo de petróleo que lo caracteriza es posible diferenciar a los petróleos entre sí, en otras palabras por sus huellas digitales o “fingerprints”.



2.1.4.5 Utilidad de los biomarcadores

Análisis de aceites y de productos refinados de hidrocarburos en sitios contaminados producen una gran cantidad de datos químicos de huellas digitales. Estos datos en combinación con la historia geológica, ambiente y otra información relacionada sobre el sitio contaminado puede, en muchos casos, ayudar a resolver responsabilidades legales y soportan litigaciones contra los derramadores.

Los cambios en la composición química de los contaminantes agregan gran dificultad en la identificación de la fuente de un contaminante liberado y su distribución en el ambiente. Las técnicas de huella digital son usadas como herramientas para:

1. Localizar e identificar el contaminante
2. Reconocer sus origen (huellas digitales o “fingerprints”)
3. Investigar el destino de la degradación química y biológica (Kaplan *et al.*, 2001)

Los biomarcadores debido a su variedad química, baja reactividad y su resistencia a la degradación fotoquímica y microbiana los capacita para diversas aplicaciones en la exploración petrolera:

- Debido a que presentan un pequeño o ningún cambio en su estructura, pueden ser medidos en aceites y rocas fuente por lo que proveen de un método para relacionar (correlación) a estos dos últimos, de esta manera llegan a ser usados para interpretar las características de la roca fuente de petróleo. Se pueden hacer correlaciones entre las rocas disponibles (con capacidad de presentar petróleo) y el aceite.
- Cuando no se tienen las muestras de rocas disponibles físicamente, la distribución de los biomarcadores puede ser usada para inferir las características de la roca madre que genera al aceite sin examinar la roca madre.
- Son usados en la correlación petróleo – petróleo y petróleo – roca madre, durante la exploración.
- En la correlación de petróleo crudo degradado. (Connan, 1984).
- Para cuantificar el cambio del petróleo y biodegradación y para determinar cambios en la composición en petróleos degradados (Kennicutt, 1988; Butler *et al.*, 1991; Prince *et al.*, 1994b; Douglas *et al.*, 1996).





- En los estudios de contaminación por hidrocarburos, éstos compuestos han sido usados para identificar la fuente de los hidrocarburos del petróleo (Wang *et al.*, 1994, 1995; Kvenvolden *et al.*, 1995; Barakat *et al.*, 1999).

Específicamente los biomarcadores en un aceite pueden revelar:

- Su tipo de roca original.
- El medio ambiente de deposición.
- La edad geológica de la roca fuente
- La madurez termal experimentada por una roca o aceite (catagénesis), durante la generación.
- El grado de biodegradación del aceite
- Litología de la roca original

Los biomarcadores han sido usados históricamente por geoquímicos del petróleo en la caracterización de aceites marinos en términos de roca fuente (o roca madre), familia, migración, propiedades de maduración e identificación de depósitos. Análisis químicos de las características y ambientes generan información de gran importancia en determinación de la fuente de aceite derramado, diferenciación de aceites, monitoreo de procesos de degradación, estados de intemperismo de aceites bajo una amplia variedad de condiciones. El uso de técnica de huellas digitales por biomarcadores para el estudio de derrames de aceites ha incrementado grandemente. (Wang y Fingas, 2003)

Como ya se ha expuesto los biomarcadores tienen una gran variedad de aplicaciones, aunque este estudio está enfocado a la distribución de biomarcadores para poder identificar la fuente generadora.



2.1.4.6 Biodegradación

Los microorganismos principalmente bacterias son capaces de metabolizar varios compuestos contenidos en el petróleo, este proceso es llamado biodegradación el cual afecta los derrames de aceite y las acumulaciones poco profundas como lo reservorios a una temperatura menor de 80°C.

La biodegradación puede destruir gradualmente el aceite, cuando esta ocurre en un reservorio el proceso afecta dramáticamente las propiedades del fluido. Los decrementos e incrementos en diferentes propiedades de aceites degradados son:

TABLA 7.
Cambios en las propiedades de petróleo biodegradado.

Decremento en
1. Gas húmedo (C ₂ -C ₆)
2. Rango gasolina-keroseno (C ₆ -C ₁₅)
3. Gravedad API (incremento en la densidad, reduce el valor del aceite producido)
4. Todas las n-parafinas, contenido de ceras y pour point
Incremento en
1. Componentes asfálticos (NSO y asfáltenos, concerniente al contenido de la parte saturada y aromática del hidrocarburo)
2. Contenido de nitrógeno y azufre
3. Viscosidad (reduciendo productividad del aceite)
4. Contenido de níquel y vanadio

Miiller *et al.*, (1987) encontraron los siguientes cambios en las propiedades de un aceite biodegradado de Oklahoma.



TABLA 8.
Porcentajes de compuestos de acuerdo con el grado de biodegradación.

Nivel de Biodegradación	Saturado	Aromático	Polar	Asfalteno
Aceite no-biodegradado	55%	23%	21%	2%
Aceite moderadamente biodegradado	25%	21%	39%	14%
Biodegradación pesada (Arena de alquitrán)	20%	21%	41%	21%

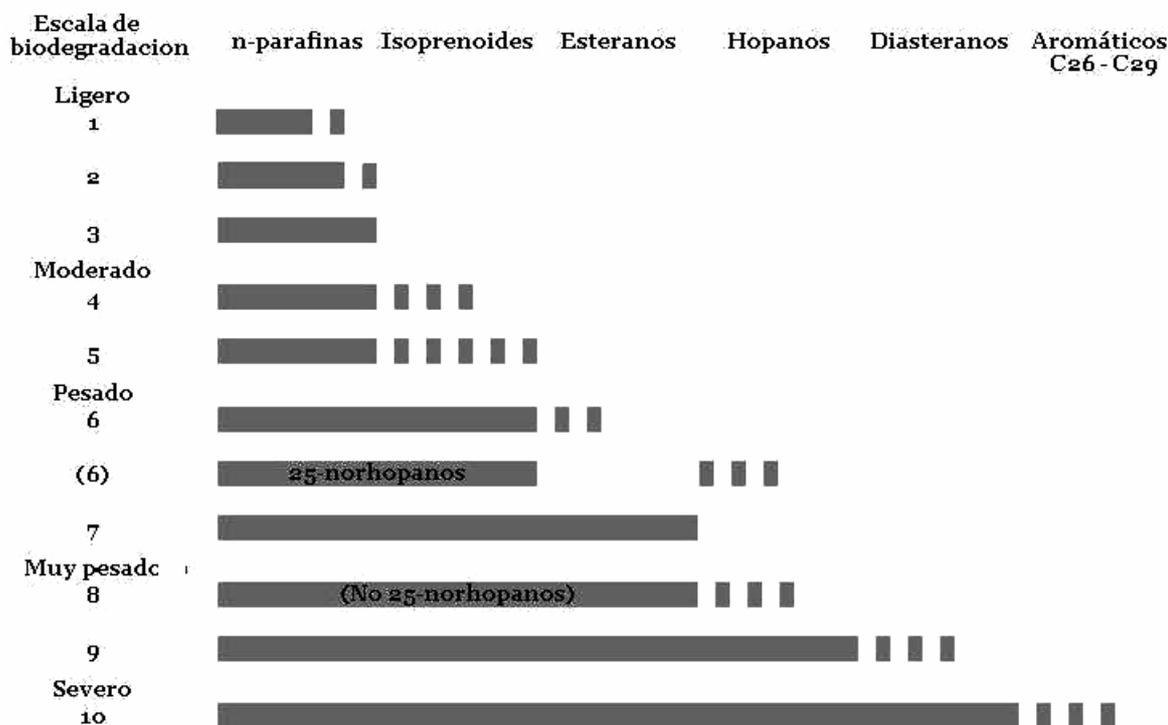
Las propiedades del aceite cambian debido a que los diferentes compuestos en el petróleo tienen diferentes susceptibilidades a la biodegradación (Goodwin et al., 1983). Los estados tempranos de biodegradación están caracterizados por la pérdida de n-parafinas (n-alcanos o alcanos) seguido de la pérdida de isoprenoides acíclicos (pristano, fitano). Comparado con estos grupos de compuestos, otras clases son más resistentes a la biodegradación (hidrocarburos ramificados e hidrocarburos cíclicos saturados así como compuestos aromáticos). A pesar de ello incluso estas moléculas más resistentes se destruyen conforme la biodegradación continua.

Peters y Moldowan (1993) propusieron una escala que indica niveles de biodegradación del 1 al 10 en donde el grado de biodegradación puede ser evaluado en base a un análisis geoquímico, utilizando la presencia o ausencia de varios biomarcadores que tiene diferentes susceptibilidades. En la escala propuesta se asigna el nivel 1 para una degradación muy temprana y el nivel 10 indica aceite severamente biodegradado.

Las comunidades bacterianas se pueden establecer a diferentes profundidades dentro de la columna de sedimento. (Parkes *et al.*, 1994) La biodegradación puede ocurrir bajo condiciones óxicas y anóxicas (Zengler *et al.*, 1999), en la sub-superficie la biodegradación del aceite ocurre primero bajo condiciones anaeróbicas, mediada por bacterias reductoras de sulfato (Holba *et al.*, 1996) u otros anaerobios que puedan usar otros aceptores de electrones como oxidante. (Bennett *et al.*, 1993).



FIGURA 20.
Alcance de la destrucción de biomarcadores.



Peters, K. E., y Moldowan J. M., 1993. The Biomarker Guide, Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments, Prentice Hall.

Empíricamente se ha observado que las acumulaciones de aceite biodegradado ocurren en reservorios a temperaturas menores de 80°C (Connan, 1984; Barnard y Bastow, 1991). Ya que a altas temperaturas los microorganismos involucrados no pueden existir. Sin embargo no todas las acumulaciones de aceite a temperaturas menores de 80°C son biodegradadas, por ello Wilhelms *et al.*, (2001a, 2001b) propusieron que si un reservorio ha sido calentado a mas de 80°C en cualquier punto después de su deposición entonces incluso si un levantamiento reduce la temperatura de 80°C, la paleopasteurización o esterilización del reservorio que ocurrió matará a los microorganismos necesarios para que ocurra biodegradación del aceite después de la deposición. De esta manera depósitos de aceite que han sufrido el levantamiento significativo pueden contener el aceite no biodegradado, a pesar de la baja profundidad y temperatura del depósito.



Índices de biodegradación de aceite

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

El índice de biodegradación del petróleo en la sub-superficie parece ser limitado por los nutrientes asequibles y no por la fuente de carbono (Larter *et al.*, 2001, 2003). De esta manera el tamaño de la columna (la cual entrega los nutrientes) afecta el índice de biodegradación. Larter *et al.*, (2003) calcularon que los procesos de la alteración del aceite proporcionan la pauta para predecir variaciones en las características del fluido como la gravedad y viscosidad API dentro de un yacimiento de petróleo o dentro de una serie de intervalos. (McCaffrey, 1996; Smalley *et al.*, 1996; Koopmans *et al.*, 2002)

Capítulo 3

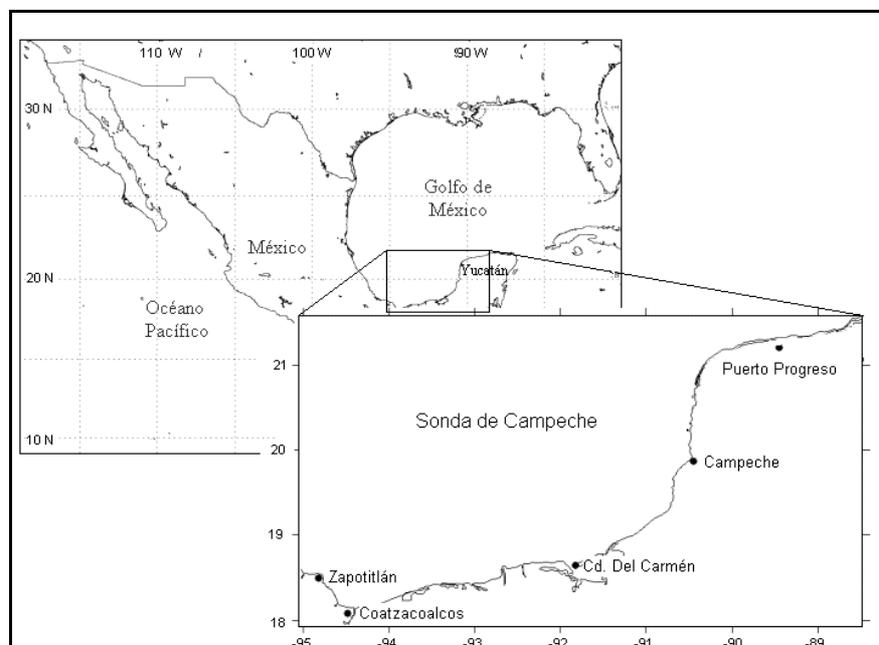


3.1 Área de Estudio

El área de estudio de la presente campaña, se realiza en la zona Sur del Golfo de México, en la Bahía de Campeche entre las coordenadas 18° a 22° Norte y 89° a 95° Oeste. Teniendo sus límites en tierra al Oeste en Punta Zapotitlán, Veracruz y al Este en Puerto Progreso, Yucatán. Es decir se incluyen en su totalidad los estados de Tabasco y Campeche.

El área de estudio incluye al banco de Campeche y a la Bahía de Campeche, de acuerdo a la clasificación de Antoine (1972).

FIGURA 21.
Área de estudio de la campaña oceanográfica SGM-8.



El banco de Campeche es una región carbonatada muy extendida y casi plana, limitada al oeste por la cuenca Tabasco-Campeche y al este por el estrecho de Yucatán. La Bahía de Campeche esta limitada por el paralelo 21° N y por las costas de los estados de Veracruz, Tabasco, Campeche y Yucatán al Oeste, Sur y Este, respectivamente. (Aguirre, 2002).

Los puntos de muestreo comprenden una red de monitoreo ya establecida por PEMEX de acuerdo al convenio PEP-UNAM.

El número de estaciones para esta campaña de muestreo es de 136 estaciones y comprende la Sonda de Campeche.





3.1.1 Clima

EL Golfo es un mar diverso con características físicas y químicas resultado de su ubicación latitudinal; desde tropical, subtropical hasta templado, con climas distintos, catalogados como épocas de “secas (primavera), lluvias (verano, otoño) y nortes (invierno)”.

En la costa mexicana del Golfo, la estacionalidad climática meteorológica se caracteriza por un período de secas de febrero a mayo, uno de lluvias de verano de junio a octubre con presencia de depresiones tropicales, y uno de frentes fríos anticiclónicos (nortes) de octubre a febrero. Estos tres períodos son constantes pero se traslapan de manera relativa, y su intensidad está variando por efectos del cambio climático global.

La presencia de un frente frío en el Golfo produce vientos que soplan de norte a sur, conocidos localmente como Nortes, que alcanzan los 30 m/ s.

3.1.2 Hidrología

El Golfo de México en su parte Oeste y Sur recibe la escorrentía de: Río Pánuco, Río Nautla, Río Papaloapan, Río Coatzacoalcos, Río Tonalá, Río Grijalva, Usumacinta, Laguna de Términos, Río Champotón.

El sistema hidrográfico más importante en la región continental frente al área de estudio es el de los ríos Grijalva y Usumacinta, cuya descarga fluvial es la más importante de América del Norte después del Mississippi, seguido por las correspondientes a los ríos Tonalá, Chumpán, Candelaria y Champotón, la figura 23 muestra los principales ríos que desembocan al Golfo de México.

Los ríos Grijalva y Usumacinta constituyen una amplia red fluvial que ha formado en su desembocadura una llanura deltáica; esos ríos se originan en la Serranía de Alto Chucumatanes, Guatemala, (Tamayo, 1962) considera que la ramificación de esta red comprende el 90% de la superficie de Tabasco y a gran parte de Campeche y Chiapas.

El Río San Pedro y San Pablo es un afluente del Río Grijalva; ha formado un amplio sistema estuarino que incluye al Río Palizada y a las lagunas situadas al Oeste de la Laguna de Términos.





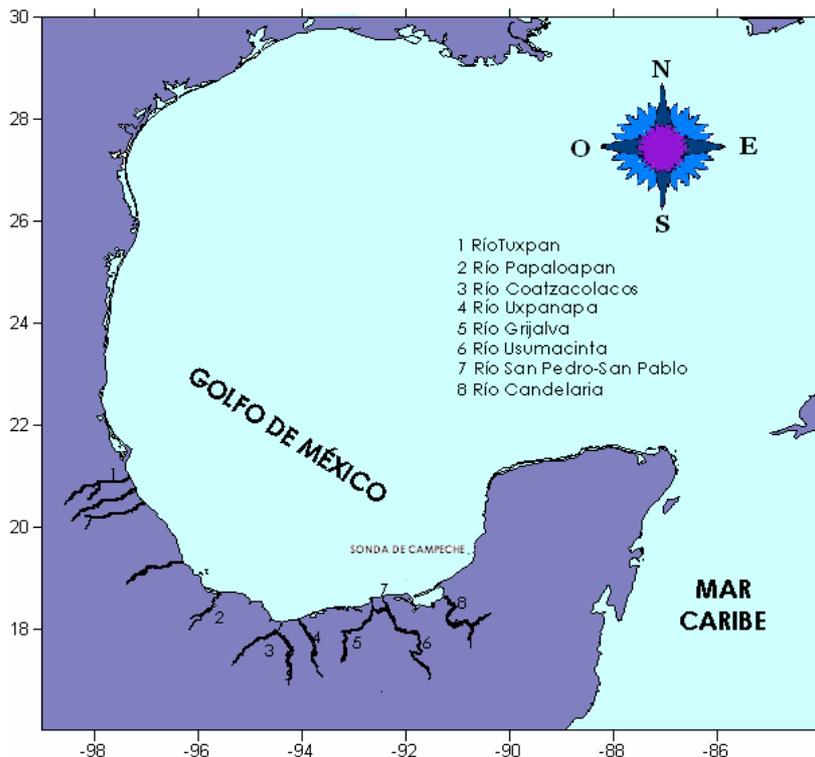
El Río Tonalá nace en la Sierra Madre de Chiapas y su cuenca de captación es pequeña. Esta corriente es afectada sensiblemente por la marea, según Tamayo (1962) regresa 35 km y es transmitida a los afluentes. Este río erosiona rocas marinas y continentales del Paleozoico al Cenozoico.

El Río Chumpán se origina en la llanura costera de Campeche, drena la porción occidental de la Península de Yucatán y vierte su caudal en la Laguna de Términos a la que aporta materiales carbonatados de grano fino procedentes de las rocas y de los sedimentos marinos y costeros del Pleistoceno al Reciente.

El Río Candelaria fluye hacia el extremo oriental de la Laguna de Términos, su área de captación es de aproximadamente 7,700 km²; esta corriente se inicia en Guatemala y su cauce erosiona rocas carbonatadas marinas así como sedimentos marinos y costeros del Pleistoceno al Reciente.

Hacia el límite oriental del área de estudio está el Río Champotón, cuyo cauce ha sido labrado en rocas marinas del Eoceno y en sedimentos del Cuaternario al Reciente.

FIGURA 23.
Ríos de la Vertiente Oriental del Golfo de México.



De acuerdo con Yáñez-Arancibia y Sánchez-Gil (1988), la dinámica de las aguas neríticas de la zona costera tropical y la morfología costera, han contribuido a la complejidad ambiental y caracterizan hidrológicamente al área.



Es evidente que la Sonda de Campeche se ve influenciada en su borde costero por aportes de agua dulce provenientes de la descarga de varios ríos y la presencia de la Laguna de Términos que recibe a su vez el aporte de 5 ríos.

Los ríos de mayor influencia que descargan sus aguas directas y permanentemente al sistema son: el Río Usumacinta, con un escurrimiento anual de 10,026 Hm³ y el río Grijalva con 5,312 Hm³. De hecho, la historia geológica de la región ha estado afectada siempre por las cantidades y tipo de sedimento acarreados por estos dos sistemas fluviales.

Los siguientes ríos vierten sus aguas antes de llegar al Golfo en un sistema fluvio-lagunar: Pom Atasta, Palizada del Este, Chumpán Balchacah, Candelaria Panlau, Champotón y el Estero Sabancuy.

Todas estas corrientes superficiales son utilizadas para irrigación en las zonas agrícolas del área, así como también reciben los desechos domésticos de los poblados que se encuentran en sus riberas. Todos estos sistemas son susceptibles a la contaminación.

Los cuerpos de agua cercanos a la zona son: La Laguna de Términos, en el estado de Campeche y la laguna de Mecoacán, el sistema lagunar Carmen-Pajonal-Machona, en el extremo Oeste de Tabasco, este último sistema tiene un área total de 200 km².

El agua subterránea está regida principalmente por la influencia de las condiciones climáticas, de la topografía, de la composición litológica, posición y ocurrencia de las rocas, los suelos y su relación con los ríos permanentes.

Los sólidos suspendidos asociados a las cuencas y escorrentías hacia el Golfo de México revelan que la cantidad sedimentos aportados hacia el Golfo de México es considerable en la cuenca de del Río Nautla, seguido del Río Panuco y por último los sistemas Coatzacoalcos, Grijalva, Usumacinta y Champotón.

Los aportes de sedimentos suspendidos no están relacionados con el escurrimiento por cuenca hidrológica, ya que gran cantidad de sedimentos son retenidos en el sistema de preseas de los Ríos Grijalva Usumacinta desde los años 60's.





3.2 Metodología

3.2.1 Toma de muestra

La toma de muestra es una parte fundamental del proceso de análisis, ya que de ella depende primeramente la generación de un resultado confiable, para ello son recomendables los revestimientos de teflón o el uso de contenedores de vidrio para su almacenamiento.

El contenedor, así como cualquier otro material que este en contacto directo con la muestra, deberá estar previamente lavado y seco, para evitar contaminaciones posteriores o falsos positivos que interfieran en el análisis. Cada contenedor debe ser cuidadosamente etiquetado con tinta indeleble.

La muestra de sedimento se obtiene por medio de un nucleador de caja, este es lanzado mediante un winche del buque oceanográfico al fondo del mar, para la colección de sedimento a diferentes profundidades, según sea el caso. Cuando el nucleador se ha llenado con la muestra, se recupera, una vez en cubierta el nucleador de caja, se colecta el sedimento con ayuda de una pala de madera, cuidando de no perturbar la superficie.

Para la toma de muestra de sedimento marino no hay tal cual un procedimiento normado sino que se implementa uno propio en base a otros tales como el propuesto por la UNESCO en el manual Determinación de Hidrocarburos del petróleo en los sedimentos y del método EPA-823-B-01-002.

En el análisis de biomarcadores se realiza la colecta de la primera capa de sedimento del nucleador de caja, la cual corresponde a una profundidad de 0 a 5 cm, la muestra se almacena en frascos de vidrio con una capacidad de 200 mL los cuales son sellados con papel aluminio y mantenidos en refrigeración (4 °C), para asegurar la integridad de la muestra. Posteriormente se llevara a cabo el análisis en el laboratorio de Fisicoquímica del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la UNAM.

3.2.2 Procedimiento Experimental

Debido a la baja concentración de biomarcadores en el petróleo crudo, y considerando que se lleva a cabo un análisis de sedimento es necesario concentrarlos. Por lo cual son extraídos del sedimento con solventes grado analítico o ultrapuros para evitar contaminaciones. Los biomarcadores se encuentran en mezclas complejas en sedimentos por eso es necesario realizar un fraccionamiento.





Se realiza el secado de muestras por 48 horas aproximadamente a una temperatura de 35°C o hasta peso constante. Aproximadamente 50 g de sedimento seco, fueron extraídos en Soxhlet con hexano por un período de 8 horas a 34°C. El extracto fue concentrado en un rotavapor a un volumen aproximado de 2mL, este se pasa por una columna de alúmina /sílice-gel utilizando como eluyente hexano, para obtener los compuestos.

Como referencia para la técnica de extracción en soxhlet se hicieron modificaciones al método EPA 3541 soxhlet extraction 1996 method 3540B y ASTM D5369-93 para adecuarlos a las necesidades del laboratorio.

El extracto fue concentrado en rotavapor a 2 mL, se transfirió a vial y entonces el volumen se redujo a 1 mL con una corriente de gas N₂. Finalmente se llevo a cabo la identificación en un cromatógrafo Hewlett Packard Modelo 5890 acoplado a un espectrómetro de masas Modelo Finnigan MAT 95Q

3.2.3 Análisis

Una alícuota del extracto final fue sometida al análisis CG/M. (Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas)

Para ello se utilizo un cromatógrafo de gases Hewlett Packard Modelo 5890 acoplado a un detector Modelo Finnigan MAT 95Q y un inyector automático de muestras, para la cuantificación de biomarcadores se usaron los siguientes parámetros:

1. Tiempo de retención relativo para el estándar interno coinyectado con la muestra.
2. La comparación de espectros de masas de los componentes desconocidos con una biblioteca que contiene los espectros estándar.
3. Estándares de Referencia de concentraciones conocidas se corren periódicamente debido a que el factor de respuesta cambia con las condiciones instrumentales.



3.2.4 Diagrama de Flujo

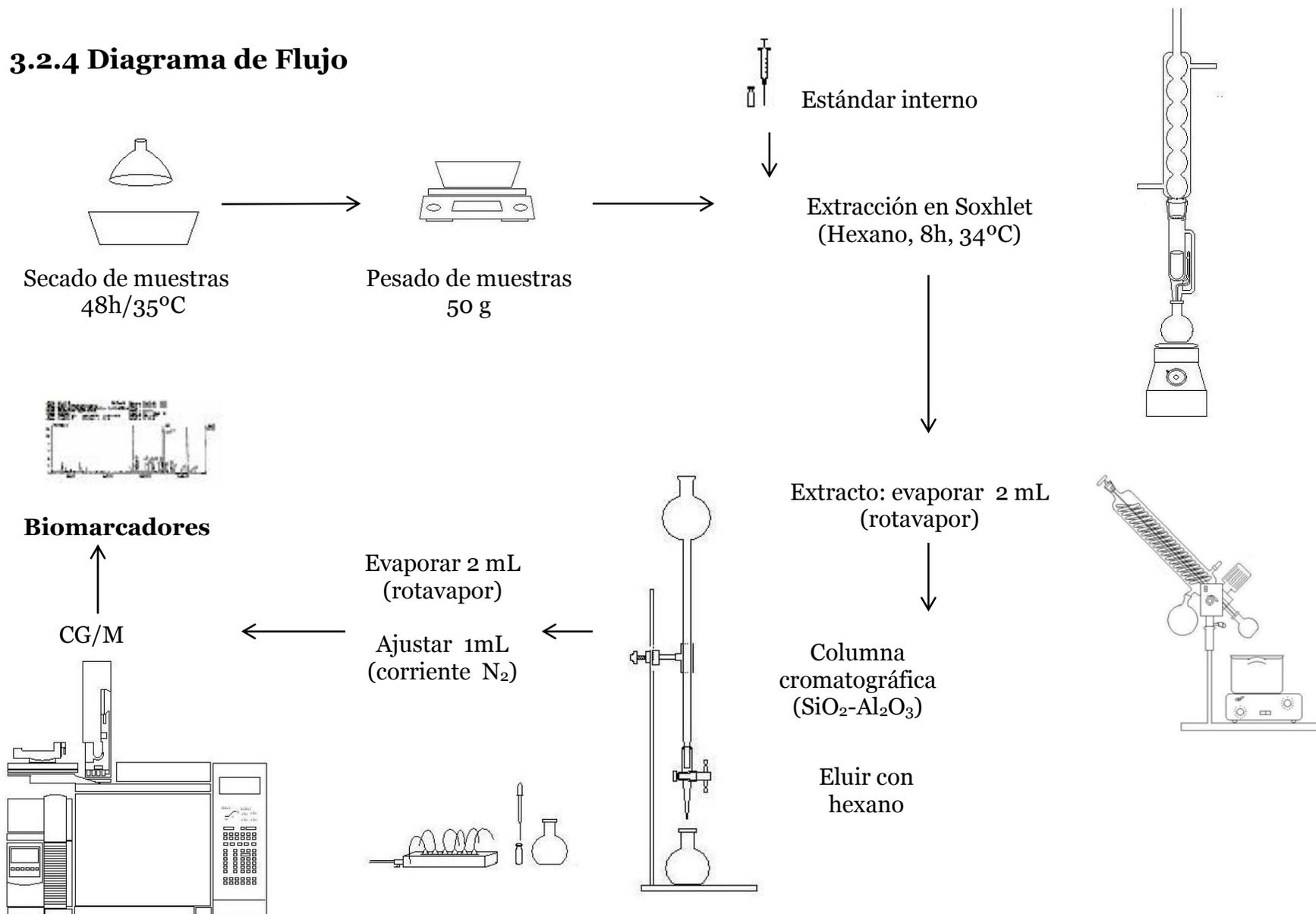




FIGURA 24.
Equipo para análisis de biomarcadores.



Capítulo 4



4.1 Análisis de Resultados

La siguiente es la simbología utilizada en los mapas de distribución, los ríos no fueron muestreados, únicamente se indican para la descripción y ubicación de la distribución de biomarcadores en el área de estudio.

FIGURA 25.
Ríos aledaños, terminales marítimas y de almacenamiento del área de estudio.

	Río
1	Río Coatzacoalcos
2	Río Uxpanapa
3	Río Grijalva
4	Río Usumacinta
5	Río Candelaria
	Terminal Marítima
	Terminal de almacenamiento y distribución
	Ductos terrestres
	Ductos marinos y zona de plataformas
	Área de estudio

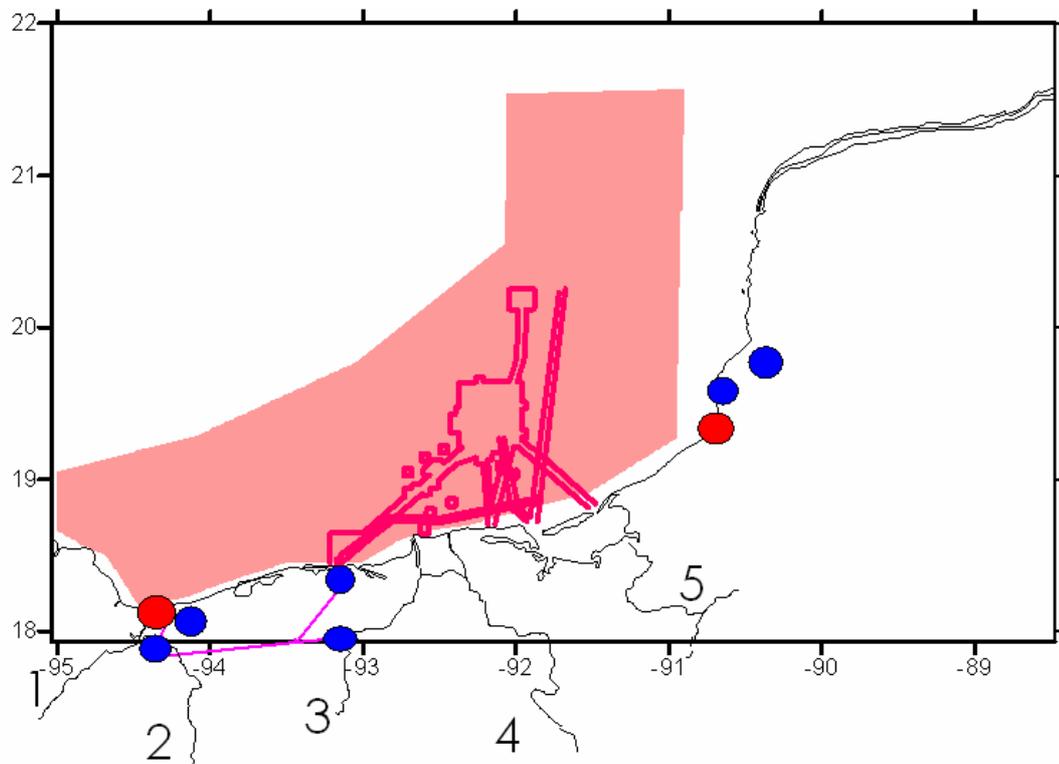


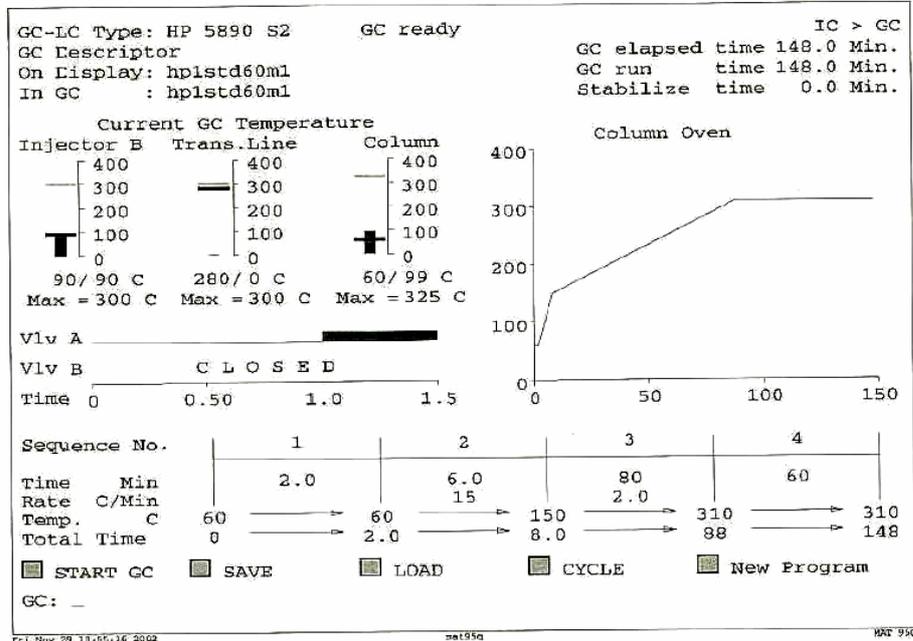


TABLA 9.
Parámetros biomarcadores utilizados.

Parámetro	Uso
	Hopanos
m/z 191	Identificación de moléculas de la serie hopano.
%C ₃₁ , %C ₃₂ , %C ₃₃ , %C ₃₄ , ΣC ₃₁ -C ₃₅ αβ,	Los homohopanos C ₃₁ -C ₃₅ se cree que derivan de bacteriohopanotetrol y otros hopanoides C ₃₅ polifuncionales comunes en organismos procariontes. La relativa distribución de C ₃₁ -C ₃₅ 17 α(H)21β(H) en petróleo marino es usado como indicador del potencial redox durante e inmediatamente después de la deposición de la fuente de sedimentos. Los homólogos C ₃₅ son comúnmente asociados con carbonatos marinos y evaporites.
	Esteranos
m/z 217	identificación de moléculas de la serie esterano
esteranos/hopanosX1000	Usado frecuentemente para la especificidad de entrada relativa de organismos eucariontes (principalmente algas y plantas superiores) versus organismos procariontes (bacterias) a la roca fuente.
%C ₂₆ , %C ₂₇ , %C ₂₈	Usados siempre para una específica correlación, las abundancias relativas de esteroides homólogos en aceites reflejan la distribución del número de carbono de esteroides en la materia orgánica en las rocas fuente para estos aceites.
%C ₂₇ / %C ₂₉	Indica la proporción de un compuesto en relación al otro.
C ₂₉ ααS (ααS + ααR)	Aplicados frecuentemente para alta especificidad para un rango de inmadurez a madurez. Isomerización.
C ₂₉ ββ (ββ + αα)	Efectivos en la descripción de madurez termal de rocas fuentes o aceites.



FIGURA 26.
Condiciones de operación del cromatógrafo de gases.



column: HP-1MS 60m; 0.25mm ID; 0.25µm film
 injector (IAS3): 55°C (0,08min) $\xrightarrow{8^\circ\text{C/s}}$ 320°C (2min) splitless

FIGURA 27.
Parámetros establecidos para método MID.

MID - Method

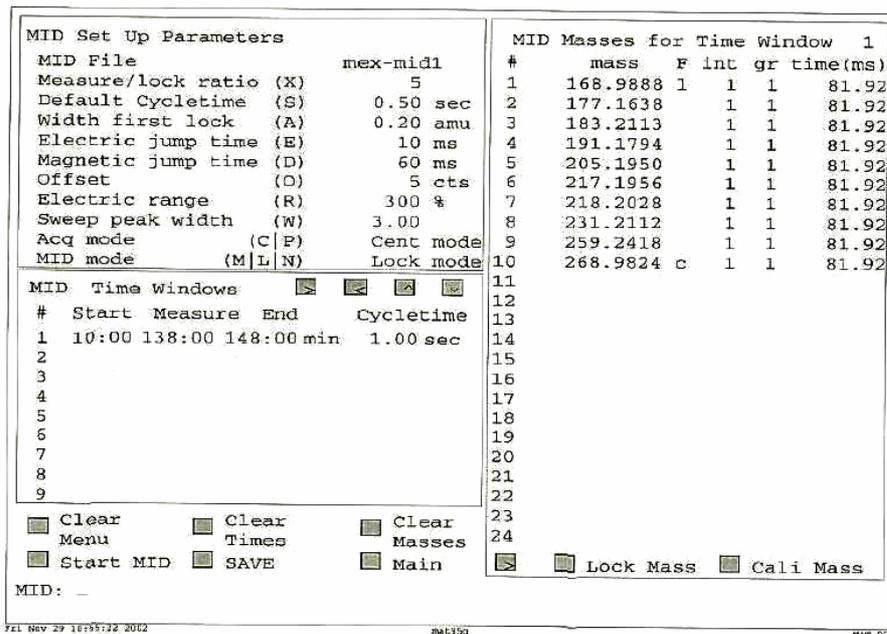
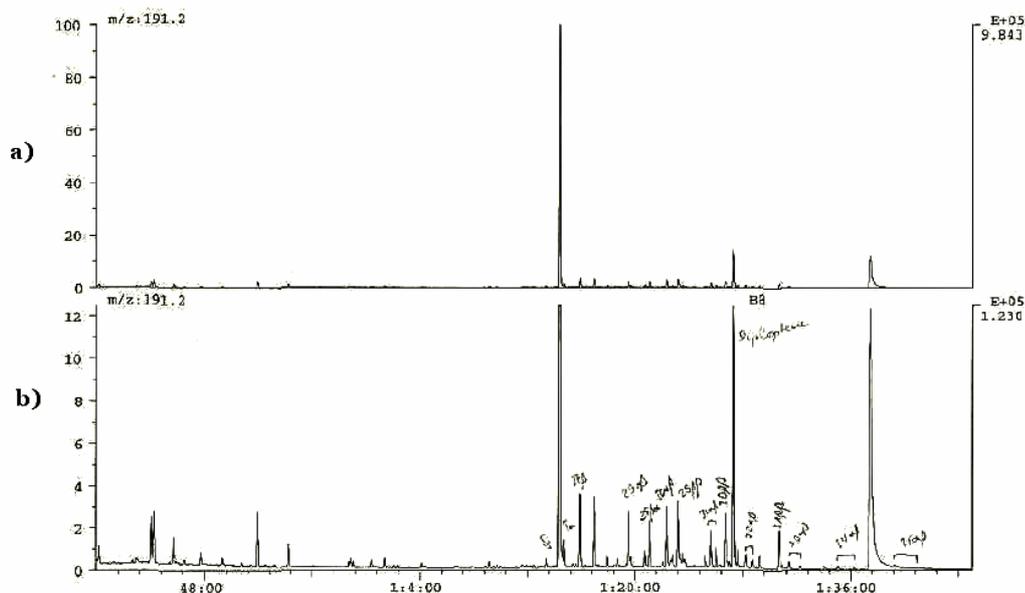




FIGURA 28.
Cromatogramas de terpanos pentacíclicos u hopanos en sedimento analizado.
a), b), c), e) m/z 191 y d) m/z 177

CHRO: bic-04-1 23-Aug-02 Elapsed: 01:00:46 2999
 Samp: Vial 2 nichtaromatische KW Start: 11:36:22 8151
 Comm: MPLC, ganze Probe, ISTD Squalan, InjSTD NAME je 5 ug
 Mode: EI +VE +LMR ESCAN LR NRM Study: Mexico
 Oper: barbara Inlet: GC Vial 2
 Peak: 1000.00 mAU Label wdw: 1772 > 5611 Masses: 169 > 269
 Area: 0, 4.00, 0 Baseline: 0, 3 Label: 0, 40.0



CHRO: bic-04-1 23-Aug-02 Elapsed: 01:20:40 4174
 Samp: Vial 2 nichtaromatische KW Start: 11:36:22 8151
 Comm: MPLC, ganze Probe, ISTD Squalan, InjSTD NAME je 5 ug
 Mode: EI +VE +LMR ESCAN LR NRM Study: Mexico
 Oper: barbara Inlet: GC Vial 2
 Peak: 1000.00 mAU Label wdw: 1191 > 5611 Masses: 169 > 269
 Area: 0, 4.00, 0 Baseline: 0, 3 Label: 0, 40.0

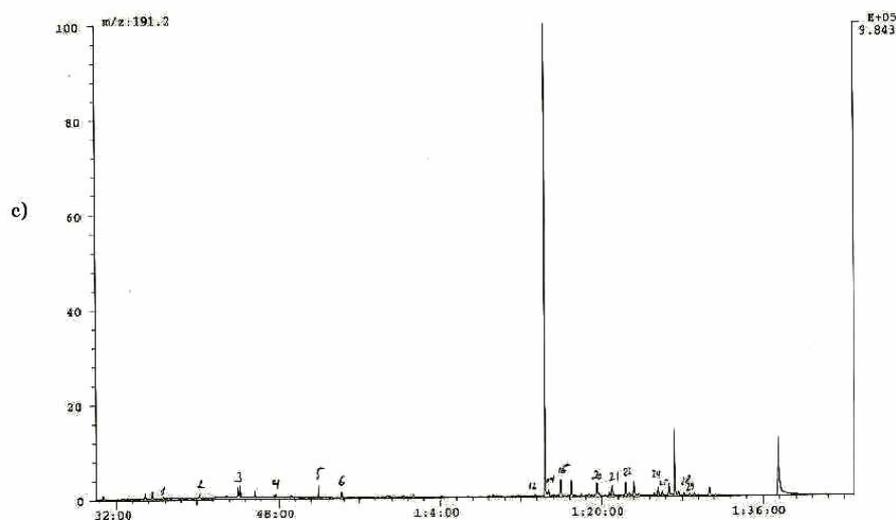
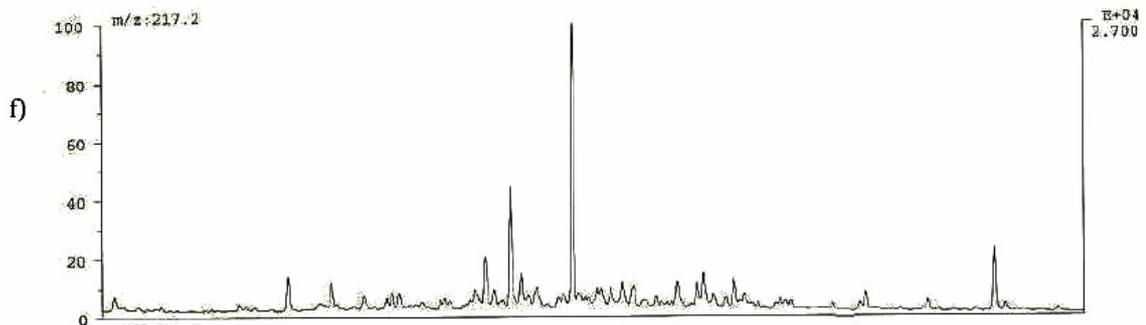




FIGURA 29.
Cromatogramas de esteranos en sedimento analizado.
f), g) ión m/z 217 y h) ión m/z 218

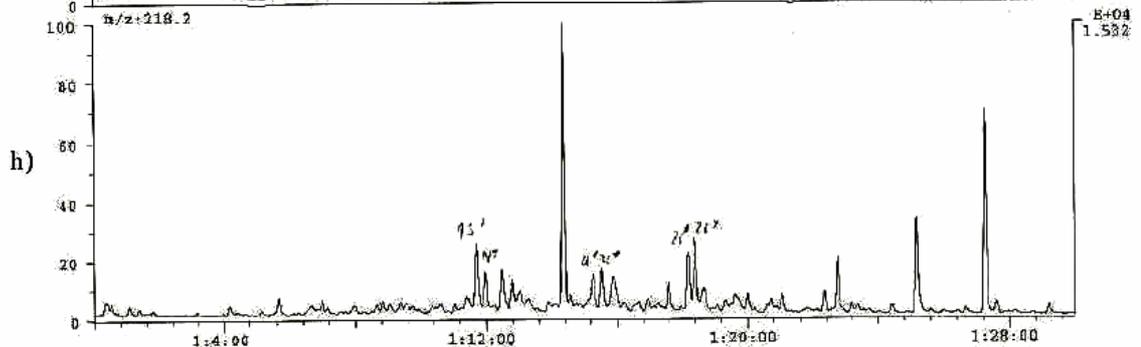
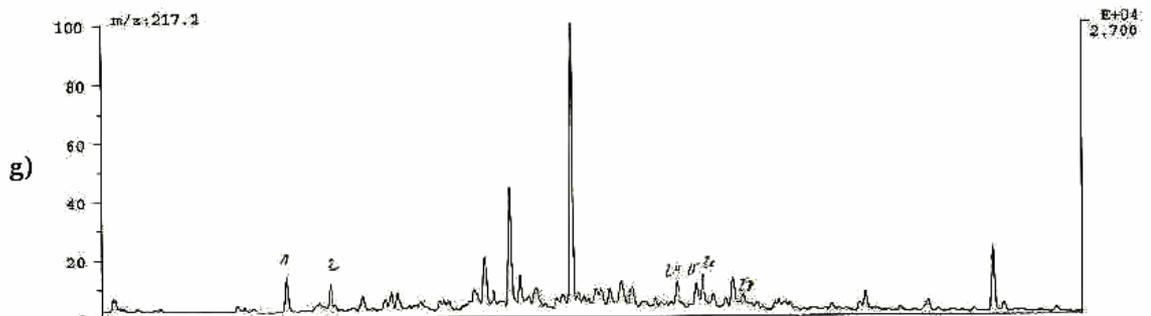
```

CHRO: bio-04-1          23-Aug-02  Elapso: 45:37    2104
Samp: Vial 2 nichtaromatische KW      Start : 11:36:22  8151
Comm: MPLC, ganze Probe, ISTD Squalan, InjSTD BAME je 5 µg
Mode: EI +VE +LMR ESCAN LR NRM      Study : Mexico
Oper: barbara          Inlet : GC      Vial  2
Peak: 1000.00 minu     Label wdw: 2953 > 4725  Massen: 169 > 269
Area: 0, 4.00, 0      Baseline : 0, 3      Label : 0, 40.0
  
```



```

CHRO: bio-04-1          23-Aug-02  Elapso: 01:29:31  4697
Samp: Vial 2 nichtaromatische KW      Start : 11:36:22  8151
Comm: MPLC, ganze Probe, ISTD Squalan, InjSTD BAME je 5 µg
Mode: EI +VE +LMR ESCAN LR NRM      Study : Mexico
Oper: barbara          Inlet : GC      Vial  2
Peak: 1000.00 minu     Label wdw: 2953 > 4725  Massen: 169 > 269
Area: 0, 4.00, 0      Baseline : 0, 3      Label : 0, 40.0
  
```





4.1.1 Hopanos

m/z 191

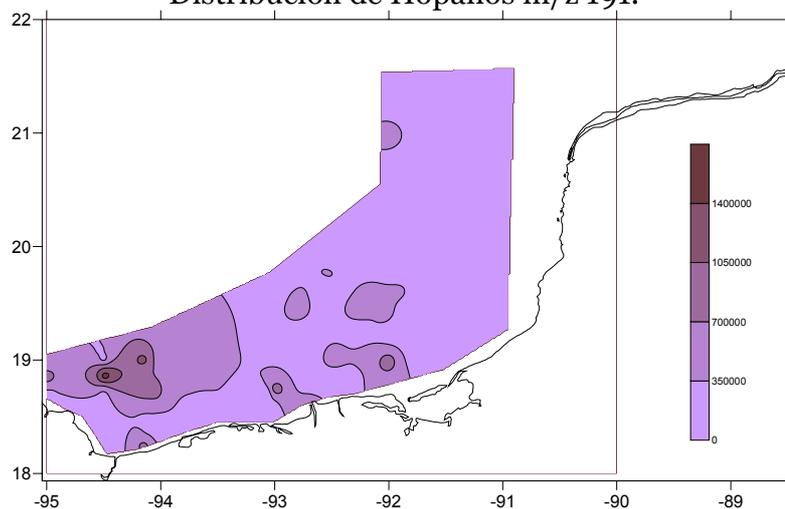
Se presentan zonas de alta concentración, desde la zona de plataformas próxima a Dos Bocas frente a la desembocadura del Río Grijalva hasta la zona de plataformas cerca de la Laguna de Términos. Aquí se ubican la mayor cantidad de plataformas conectadas por oleoductos llevándose a cabo actividades de explotación.

La zona de mayor concentración y extensión se presenta en las aguas profundas de Veracruz, al suroeste de la zona de estudio, donde se encuentra una chapopotera natural.

En la zona noreste se presentan las más bajas concentraciones así como en las zonas costeras. Excepto en la desembocadura del Río Coatzacoalcos, ya que se puede observar una zona de alta concentración.

Los valores analizados se encuentran en el intervalo 4521 a 1646000 con un valor promedio de 310361.81 ± 276585.30

FIGURA 30.
Distribución de Hopanos m/z 191.





%C31

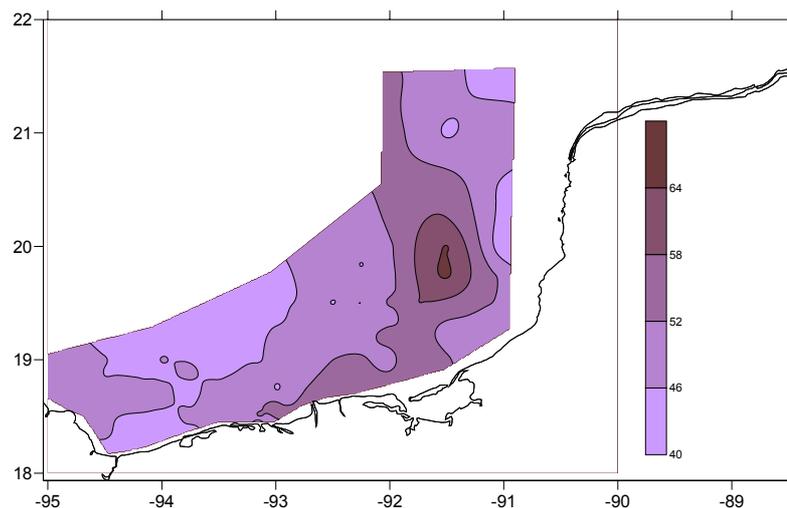
Se observan tres zonas de mayor concentración en forma concéntrica en las aguas profundas del estado de Campeche, próxima a una terminal marítima y dos terminales de almacenamiento y distribución, también se encuentran algunas plataformas donde se realizan actividades de exploración y producción.

La segunda zona de concentración media se encuentra de la zona norte de estudio hasta las lagunas Carmen y Machona, frente a la desembocadura de la Laguna de Términos se encuentra otra zona de plataformas, además de un aporte significativo en la terminal de Dos Bocas debido a las actividades realizadas por los barcos abastecedores.

Finalmente la zona suroeste presenta la más baja concentración cercana al Río Coatzacoalcos, la mayor parte de la zona profunda presenta valores bajos.

Los valores analizados se encuentran en el intervalo 39.73 a 65.27 con un valor promedio de 48.82 ± 4.58

FIGURA 31.
Distribución de hopanos de tipo %C31.





%C32

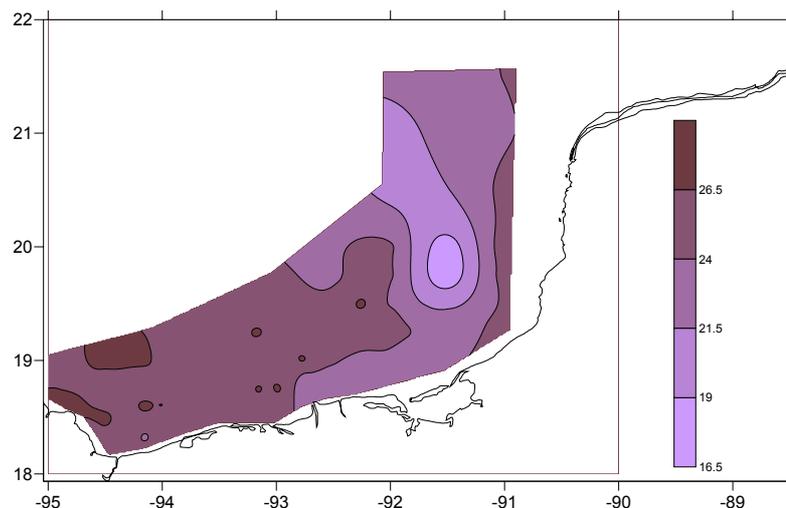
La zona Norte presenta la más baja concentración, aunque hay una pequeña franja a lo largo del estado de Campeche donde pueden ocurrir pequeños derrames debido a la cercanía de las terminales de almacenamiento y una terminal marítima, asentadas en ese estado.

En el área de plataformas en los estados de Veracruz y Tabasco aproximadamente hasta el Río Coatzacoalcos se presenta una concentración media sin aporte significativo de ningún cuerpo de agua como las lagunas o ríos principales que desembocan en esta área.

Por el contrario la zona oeste presenta la zona de más alta concentración formada por dos núcleos situados cerca de una chapopotera natural.

Los valores analizados se encuentran en el intervalo 16.74 a 27.37 con un valor promedio de 24.51 ± 1.82

FIGURA32.
Distribución de hopanos de tipo %C32.





%C33

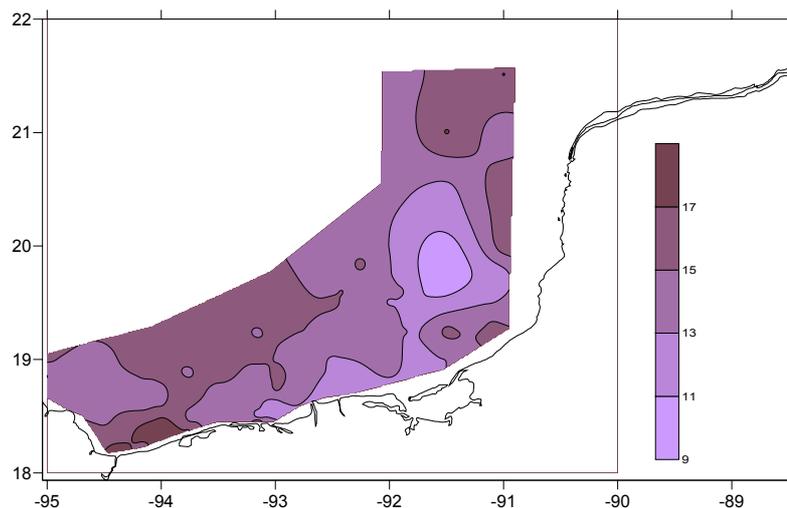
Se observa un aporte significativo, el mayor de la zona de estudio en las costas de Veracruz y Tabasco. En las costas de Veracruz en la terminal marítima debido a las actividades realizadas por los barcos abastecedores además de dos centros de almacenamiento y distribución donde pueden llevarse a cabo pequeños derrames, así como de las descargas residuales de PEMEX Nanchital y Refinería Minatitlán sobre el Río Coatzacoalcos y Río Tonalá por las descargas residuales de la Planta Petroquímica La Venta.

La zona suroeste de la zona de estudio hasta la zona de plataformas presentan una concentración media la cual podría atribuirse a que las corrientes marítimas van difundiendo la concentración hasta una concentración media en aguas profundas, puesto que en esa zona no se encuentran plataformas. La zona norte y una franja paralela al estado de Campeche son áreas de concentración media las cuales pueden provenir de los aportes del Caribe o de los lastres desechados por las embarcaciones que navegan en esa zona.

Finalmente una zona de baja concentración ubicada en aguas profundas de Campeche.

Los valores analizados se encuentran en el intervalo 9.20 a 18.35 con un valor promedio de 14.33 ± 1.66

FIGURA 33.
Distribución de hopanos de tipo %C33.





%C34

Se presenta una distribución heterogénea en la zona de estudio, nuevamente los aportes mayores son en la desembocadura del Río Coatzacoalcos, la zona Norte del área de estudio y la franja paralela al estado de Campeche.

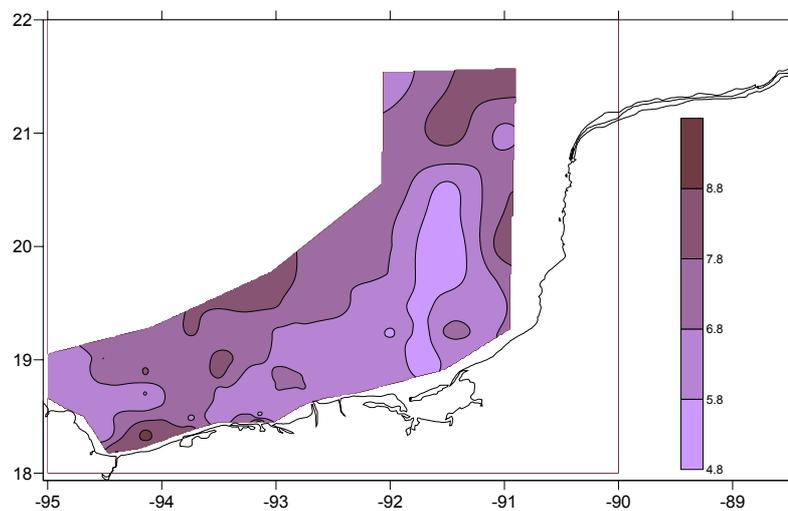
La zona de concentración media se extiende hacia aguas profundas por las corrientes marinas.

La zona de más baja concentración ubicada en aguas profundas de Campeche y en algunos ductos que conectan las plataformas. No se presentan aportes elevados en la zona costera de Laguna de Términos.

En general la distribución es parecida la anteriormente descrita a diferencia de que en esta los valores encontrados son más bajos.

Los valores analizados se encuentran en el intervalo 4.82 a 9.35 con un valor promedio de 6.82 ± 0.92

FIGURA 34.
Distribución de hopanos de tipo %C34.





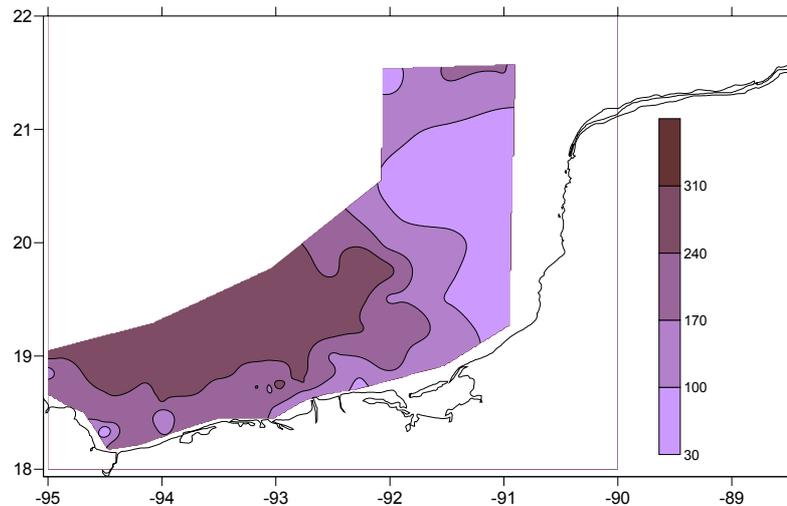
Σ C31-C35 $\alpha\beta$

Se observan tres zonas bien definidas la menor concentración se encuentra en las costas y conforme va aumentando la profundidad va aumentando la concentración, la zona mas concentrada abarca la zona profunda de Campeche hasta Veracruz, aunque las aguas profundas del estado de Veracruz son mas afectadas.

Los hopanos que se encuentran en el rango de C31 a C35 son originarios de petróleo. Por lo que la franja de mayor concentración se encuentra frente al complejo pajaritos y Río Coatzacoalcos, zonas de alta actividad petrolera, así como la región frente a Laguna de Términos donde se encuentra un gran numero de plataformas, se observa que las altas concentraciones van siendo desplazadas a través de las corrientes hacia aguas profundas.

Los valores analizados se encuentran en el intervalo 30.35 a 307.50 con un valor promedio de 200.57 ± 74.00

FIGURA 35.
Distribución Σ C31-C35 alfa beta.





4.1.2 Esteranos

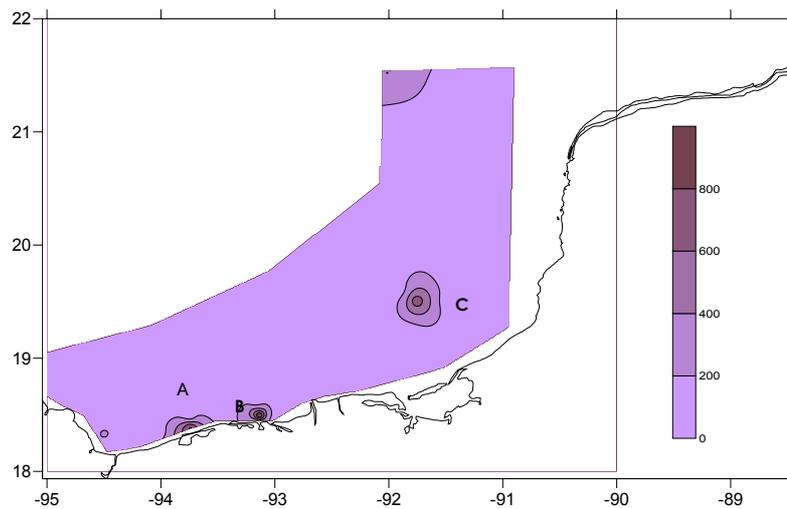
Esteranos/Hopanos X 1000

Más del 90% de la zona de estudio presenta una concentración muy baja.

Se distinguen tres zonas concéntricas de mayor concentración, dos de ellas se encuentran en las costas de Tabasco, la zona B esta justamente en la zona de plataformas y terminales de distribución y almacenamiento de Dos Bocas, la C ubicada en una zona mas profunda, también en zona de plataformas y finalmente la A correspondiente a la Laguna Carmen y la Laguna Machona.

Los valores analizados se encuentran en el intervalo 9.07 a 1124.17 con un valor promedio de 113.75 ± 149.68

FIGURA 36.
Distribución Esteranos/Hopanos X 1000.





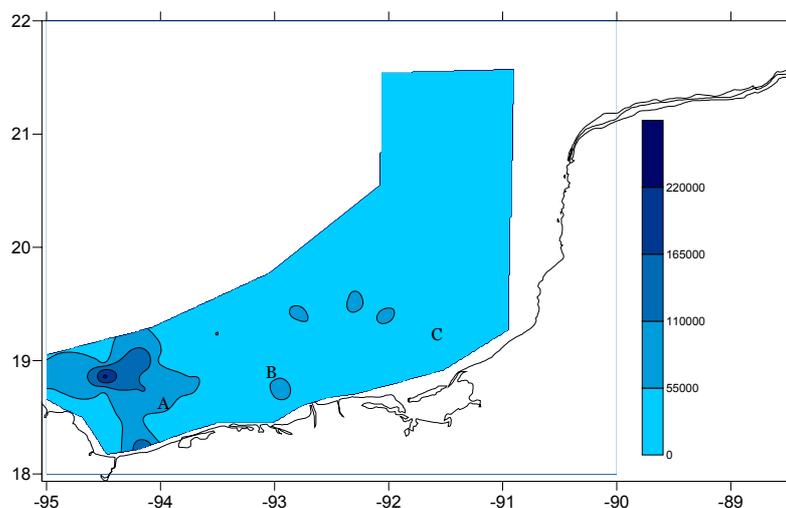
Masa/carga 217

Los valores de integración para el fragmento iónico m/z 217, indican que gran parte de la zona de estudio presenta valores bajos.

Frente a las desembocaduras del Río Grijalva, zona B, se observa un aporte costero por este tipo de compuestos, en la zona C formada por dos regiones que se encuentran en la zona de plataformas, la zona A que presenta la mayor concentración se encuentra en aguas profundas cerca de una chapopotera y finalmente la zona frente a las desembocaduras de Río Coatzacoalcos cerca de este se encuentran una terminal marítima y dos terminales de almacenamiento y distribución.

Los valores analizados se encuentran en el intervalo 839.00 a 250400 con un valor promedio de 38389.14 ± 38285.06

FIGURA 37.
Distribución de Esteranos m/z 217.



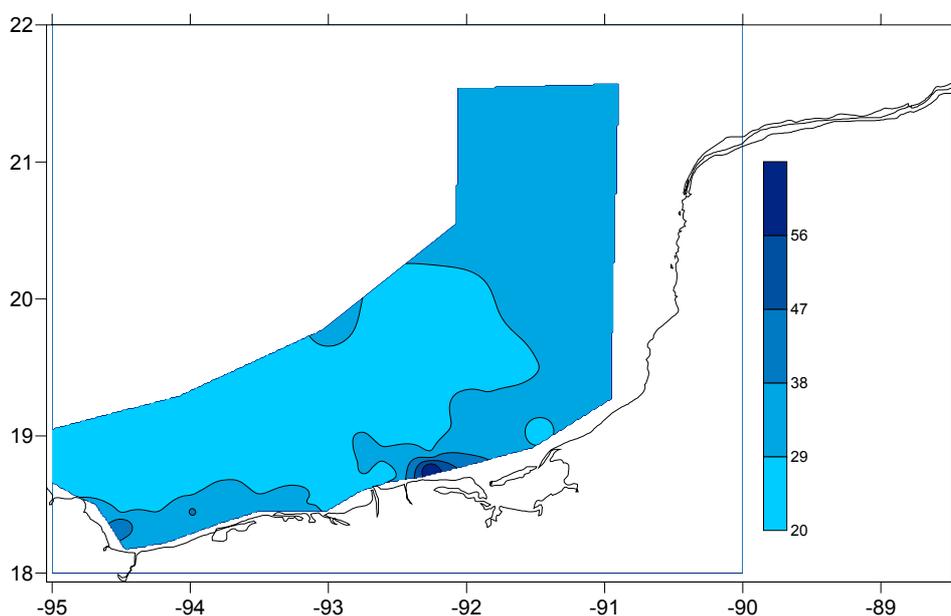


%C27

EL porcentaje de esteranos C27 muestra una distribución heterogénea al noreste se localiza la mayor concentración de este parámetro y puede provenir debido a los aportes del Caribe y los lastres de las embarcaciones abarca parte de las plataformas cercanas a la Laguna de Términos, la siguiente zona de concentración intermedia localizada principalmente en aguas profundas debida a las corrientes que van difundiendo la concentración de este compuesto hacia aguas profundas y la zona mas pequeña que abarca la zona costera de Tabasco frente a las desembocaduras de las lagunas Carmen y Machona, las terminales de almacenamiento y distribución de Dos Bocas, importante es la contribución del Río Coatzacoalcos que desemboca en las costas.

Los valores analizados se encuentran en el intervalo 20.83 a 66.29 con un valor promedio de 28.67 ± 5.71

FIGURA38.
Distribución de Esteranos %C27.



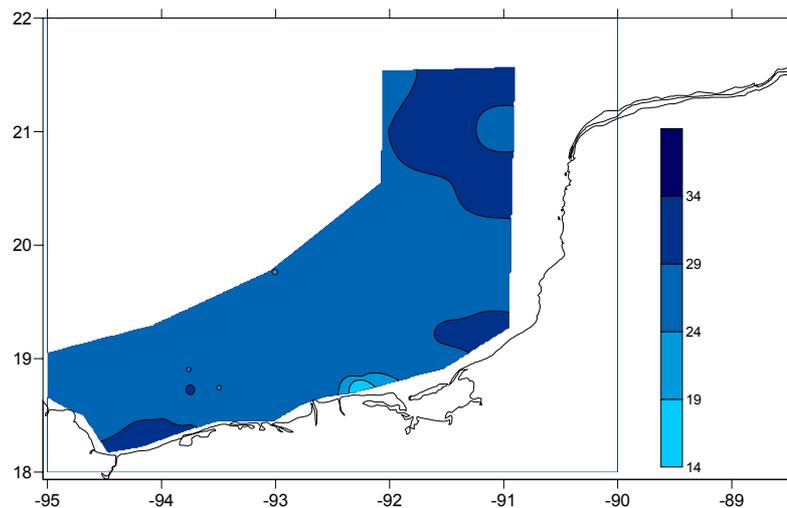


%C28

Nuevamente los principales aportes son debidos a las vertientes del Río Coatzacoalcos, debido a que se encuentra una terminal marítima y dos terminales de almacenamiento y distribución, esta zona junto con Campeche presentan la mayor concentración aunque las costas Veracruz son las mas afectadas, en la zona costera de Tabasco zona oeste hasta las plataformas ubicadas al este presentan menor concentración. La zona que presenta mayor concentración corresponde a las costas de Campeche.

Los valores analizados se encuentran en el intervalo 13.11 a 33.82 con un valor promedio de 26.85 ± 2.49

FIGURA 39.
Distribución de Esteranos %C28.





%C29

La zona de estudio presenta tres áreas definidas, a continuación se describen de menor a mayor concentración encontrada

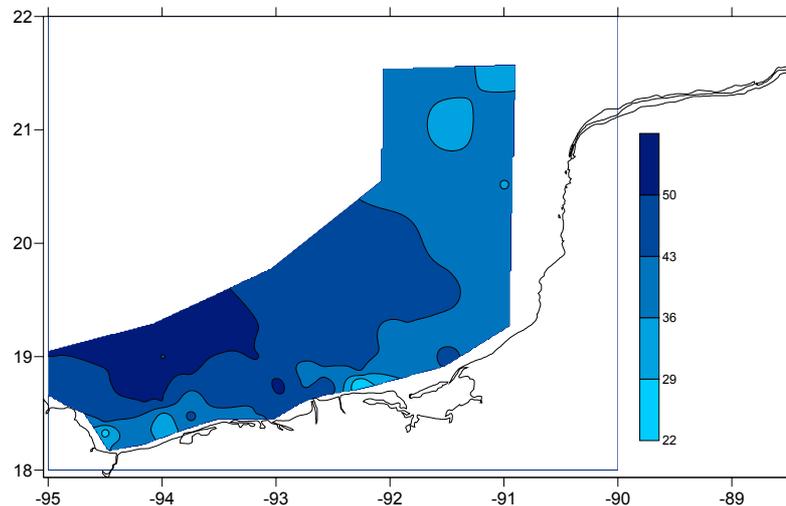
La primera corresponde a la zona costera tiene la mas baja concentración aunque se presentan en algunos puntos cerca de cuerpos de agua, un aumento en la concentración especialmente debido a los aportes en la desembocadura de los Ríos Grijalva y Coatzacoalcos.

La segunda zona abarca desde suroeste donde comienza la zona de estudio hasta la zona de plataformas donde hay gran actividad petrolera debido a esto se presenta un aumento en la concentración

La tercera y ultima zona de mayor concentración se encuentra al Sur Oeste en aguas mas profundas esto se atribuye a que en esta área se encuentra cerca una chapopotera natural

Los valores analizados se encuentran en el intervalo 20.59 a 54.16 con un valor promedio de 44.47 ± 5.98

FIGURA40.
Distribución de Esteranos %C29.



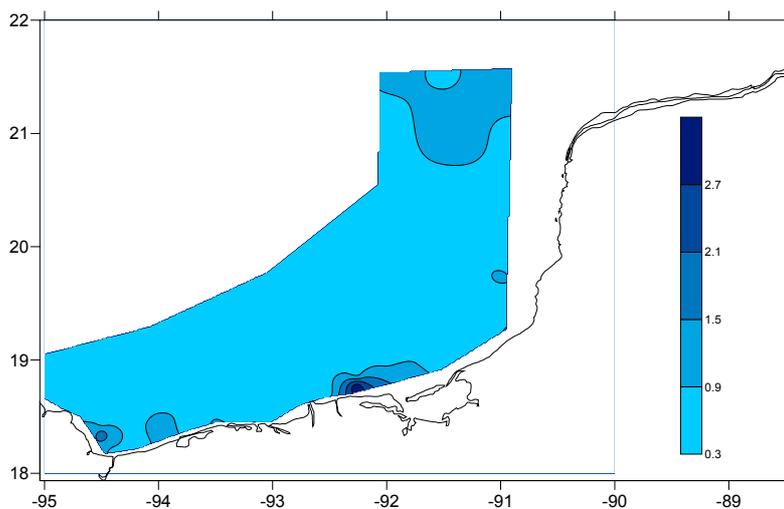


%C27/%C29

Gran parte de la zona de estudio presenta una baja concentración, se pueden observar cuatro zonas de mayor concentración, la primera cerca del Río Coatzacoalcos posiblemente por los aportes de ese río, otra próxima al complejo lagunar Carmen-Machona, la tercera en la zona noreste del área de estudio y la de mayor concentración que abarca desde la desembocadura del Río Sn Pedro-Sn Pablo hasta Isla del Carmen, zona por la cual se encuentran gran cantidad de oleoductos.

Los valores analizados se encuentran en el intervalo 0.38 a 3.22 con un valor promedio de 0.68 ± 0.33

FIGURA 41.
Distribución de Esteranos cociente %C27/%C29.





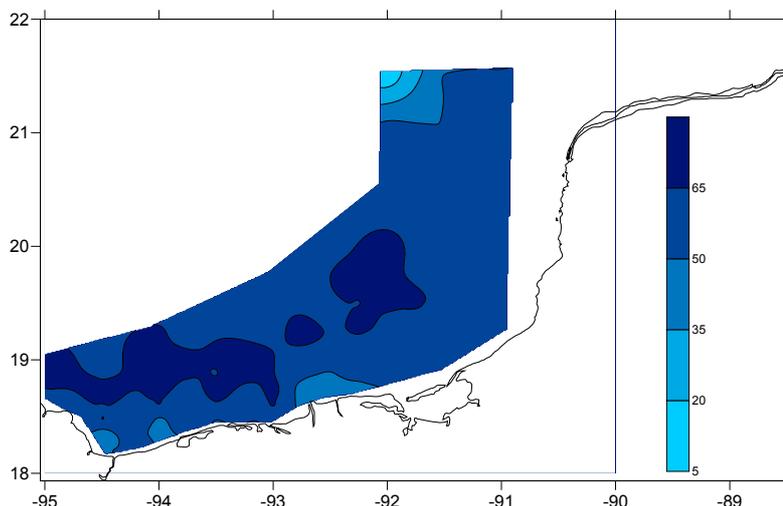
$C_{29\alpha\alpha S} / (\alpha\alpha S + \alpha\alpha R)$

Se presentan dos zonas de alta concentración una ubicada en la zona de plataformas ya que estas se encuentran en actividad, la otra zona situada al sur oeste cercana a una chapopotera, en las desembocaduras de los Ríos Sn Pablo-Sn Pedro y Grijalva así como Coatzacoalcos y Laguna Carmen presentan una baja concentración.

Al norte de la zona de estudio va disminuyendo hasta alcanzar las concentraciones mas bajas.

Los valores analizados se encuentran en el intervalo 9.02 a 71.43 con un valor promedio de 59.36 ± 8.84

FIGURA 42.
Distribución de Esteranos $C_{29\alpha\alpha S} / (\alpha\alpha S + \alpha\alpha R)$.



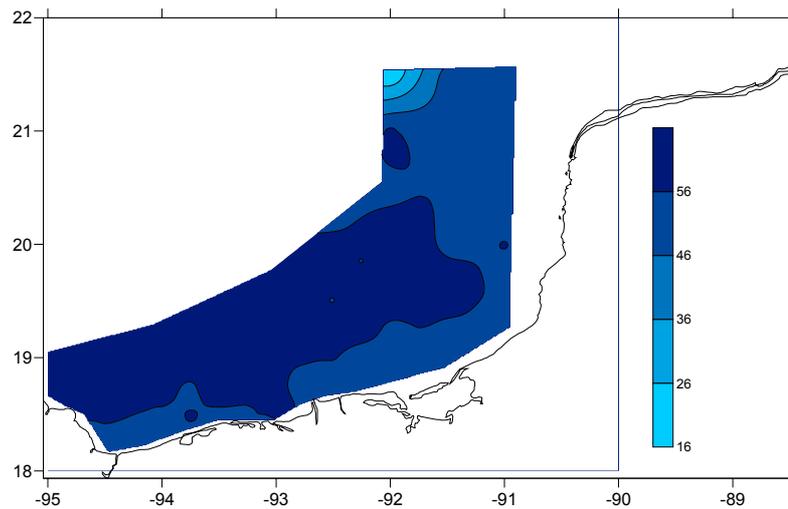
 $C_{29}\beta\beta / (\beta\beta + \alpha\alpha)$

La zona de estudio presenta una distribución homogénea de suroeste a sureste con valores altos de este biomarcador, la distribución es similar al $C_{29}\alpha\alpha S / (\beta\beta + C_{29}\beta\beta / (R\alpha\alpha + \alpha\alpha S))$, de la misma forma al norte de la zona de estudio van disminuyendo los valores hasta alcanzar la concentración mas baja.

La siguiente zona es de una concentración media extendiéndose de la desembocadura del Río Coatzacoalcos a la parte Norte de la zona de estudio, no se observan aportes altos en las zonas costeras excepto en la costas cercanas al Río Grijalva.

Los valores analizados se encuentran en el intervalo 17.13 a 61.65 con un valor promedio de 55.79 ± 4.96

FIGURA 43.
Distribución de Esteranos $C_{29}\beta\beta / (\beta\beta + \alpha\alpha)$.





4.2 Conclusiones

Se identificaron biomarcadores de la familia hopano con una configuración predominante $17\alpha(H),21\beta(H)$ en el rango de C31 a C35, característicos de combustibles fósiles (restos de aceites de motores), indicando posiblemente una fuente petrogénica.

En cuanto a los esteranos se presentan los valores más altos en las aguas profundas especialmente de Veracruz, a diferencia de la zona norte que muestra valores más bajos. Debido a que se observa concentración de esteranos diferente de zonas de plataformas y de terminales de almacenamiento, el aporte de este biomarcador es probablemente por transporte marítimo local (lanchas, barcos).

Un aporte significativo por una fuente biogénica fue encontrado: una chapopotera natural ubicada en la zona sur oeste de la zona de estudio en el estado de Veracruz, además de las fuentes antropogénicas. Con este hallazgo se podría tomar a la identificación de biomarcadores como una herramienta geoquímica confiable en la prospección petrolera.

Se ubico la distribución de biomarcadores, principalmente en los estados de Veracruz, Tabasco y Campeche. El estado mas afectado es Veracruz debido a la gran infraestructura petroquímica como refinerías y terminales de almacenamiento y distribución.





4.3 Bibliografía

1. Aguirre Gómez, R., 2002. Los Mares Mexicanos a través de la Percepción Remota. Temas selectos de Geografía de México, Instituto de Geografía, UNAM. 45-50.
2. Antoine J.W., 1972. Structure of the Gulf of Mexico. in: Rezak R and V. J. Henry (eds.) Contributions on the Geological and Geophysical Oceanography of the Gulf of Mexico. Vol. 3 Texas A. & M. University Oceanographic Studies. 1-34
3. ASTM D5369-93 Standard Practice for extraction of solid waste samples for chemicals analyses using soxhlet extraction.
4. Ayllon T. T. y J. F. Chávez, 1994. [México](#): sus [recursos naturales](#) y su [población](#). Segunda Edición. Limusa. [México](#).
5. Barakat O. A., Mostafa R. A., Rullkötter J. y Hegazi A. R., 1999. Application of a Multimolecular Marker Approach to Fingerprint Petroleum Pollution in the Marine Environment. Marine Pollution Bulletin. 38:535-544
6. Barnard, P. C., y 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, 167-190
7. Bauer P. E., Dunlap N. K., Arseniyadis S., Watt D.S., Seifert W.K., y Moldowab, J. M., 1983. Synthesis of biological markers in fossil fuels 17a and 17b isomers of 30-nor-hopane and 30-normoretane. Journal of Organic Chemistry. 48: 493-497
8. Bedair H.M. y Al-Saad H.T., 1992. Dissolved and Particulate Adsorbed Hydrocarbons in Water of Shatt Al-Arab River, [Iraq](#). Water, Air, Soil Pollution. 61:397-408
9. Bence A. E., Kvenvolden K. A., and Kennicutt M. C., 1996. Organic Geochemistry Applied to Environmental Assessments of Prince William Sound, Alaska, after the Exxon Valdez Oil Spill- a review: Organic Geochemistry. 24:7-42
10. Bennett P. C., Siegel D. E., Baedecker M. J., y Hult M. F., 1993. Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer 1. Hydrogeology and inorganic geochemistry. Applied Geochemistry. 8:529-549
11. Bidleman, T. F., Castleberry A. A., Foreman W. T., Zaransk M. T. y Wall D. W., 1990. Petroleum Hydrocarbons in the Surface Water of Two Studies in the Southeastern United States. Est. Coast Shelf Science. 30:91-109
12. Blanc Ph. y Connan J., 1993. Crude Oils in Reservoirs: the Factors Influencing their Composition, in Applied Petroleum Geochemistry. M.L.Bordenave (ed) De. Technip. 149-174





13. Boehm P. D., Douglas S.D., Burns W.A., Mankiewicz P.J., Page D.S., y Bence A.E. 1997. Application of Petroleum Hydrocarbon Chemical Fingerprinting and Allocation Techniques after the Exxon Valdez Oil Spill. *Marine Pollution Bulletin*. 34:599-613
14. Connan J., 1984. Biodegradation of crude reservoirs. In: Brooks J; Welte H, editors. *Advances in Petroleum Geochemistry*, Vol. 1. London: Academic Press. 299-335
15. Cretney W., Yunker M. y Yeats P., 2002. Biogeochemical benchmarks for source identification of contaminants from an offshore oil and gas industry. *Fisheries and Oceans Canada*
16. *Diario Oficial*, lunes 18 de octubre de 1993, 10-13
17. Douglas G.S., Bence A.E., Prince, R.C., McMillen, S.J., Butler, E.L., 1996. Environmental stability of selected petroleum hydrocarbon source and weathering ratios. *Environ. Sci. Technol.* 30:2332-2339
18. EPA 3541 C Soxhlet extraction 1996, Method 3540B
19. EPA methods for collection, storage and manipulation of sediments for chemical and toxicological analyses: Technical Manual. EPA-823-B-01-002, US EPA, Office of Water, Washington, DC, October 2001
20. Fingas M., 1995. A literature review of the physics and predictive modelling of oil spill evaporation. *J. Hazard. Mater.* 42:157-175
21. Garrett P.M., Pickering I.J., Haith C.E., Prince R.C., 1998. Photooxidation of crude oils. *Environ. Sci. Technol.* 32:3279-3273
22. Goodwin N. S., Park P. J. D., y Rawlinson A. P., 1983. Crude oil biodegradation under simulated and natural condition, in M. Bjorøy, and *et al.*, eds., *Advances in Organic Geochemistry 1981*: New York, J. Wiley y Sons. 650-658
23. Henderson W., Wollra V., y Eglinton G., 1969. Identification of steranes and triterpanes from a geological source by capillary gas liquid chromatography and mass spectrometry. In P.A. Schenck and I. Havenaar (eds.), *Advances in organic geochemistry 1968*. Oxford: Pergamon Press. 181-207.
24. Holba A. G., Dzou I. L., Hickey J. J., Franks S. G., May S. J., y Lenney T., 1996. Reservoir Geochemistry of South Pass 61 Field, Gulf of México: Compositional Heterogeneities Reflecting Filling History and Biodegradation. *Organic Geochemistry*. 24:1179-1198
25. Horstad I., y Larter S. R., 1997. Petroleum Migration, Alteration, and Remigration Within Troll Field, Norwegian North Sea: *AAPG Bulletin*. 81:222-248
26. Horstad I. y Larter S.R., 1997. Petroleum Migration, Alteration, and Remigration within Troll Field, Norwegian North Sea. *AAPG Bull.* 81: 222-248.
27. Hostettler F. D., Rapp J. B., y Kvenvolden K. A., 1992. Use of Geochemical Biomarkers in Bottom Sediment to Track Oil from a Spill, San Francisco Bay, California. *Marine Pollution Bulletin*. 24:15-20
28. Hunt J.M., 1995. *Petroleum Geochemistry and Geology*, W.H. Freeman and Company, Second Edition, New York. p.743
29. Intergovernmental Oceanographic Commission. 1982. The determination of petroleum Hydrocarbons in Sediments. UNESCO and Institute of Marine Research, Bergen, Norway. *Manual and Guides* 11. 1-36



30. Jiang Z. S., y Fowler M. G., 1986. Carotenoid-derived alkanes in oils from northwestern China. *Org. Geochem.* 10:831-839
31. Jordan R.E., Payne J.R., 1980. Fate and Weathering of Petroleum Spills in the Marine Environment: A Literatura Review and Sinopsis. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Michigan.
32. Kaplan I.R., S.T., Alimi, H., MacMurphey, J., 2001. Fingerprinting of high boiling hydrocarbon fuels, asphalts and lubricants. *Environmental Forensics.* 2:231-248
33. Kennicutt II M.C., 1998. The effect of biodegradation on crude oil bulk and molecular composition. *Oil Chem. Pollut.* 4:89-112
34. Koopmans M. P., Larter S. R., Chunming Z., Mei B., Wu T., and Chen Y., 2002. Biodegradation and mixing of crude oils in Eocene reservoirs of the Liaohe basin, northeastern China: *AAPG Bulletin.* 86:1833-1843
35. Larter S.R. y Aplin A.C., 1995. Reservoir Geochemistry: methods, applications and opportunities. In *The Geochemistry of reservoirs*, Cubbit, J.M. & England, W. A. (eds), Geological Society Special Publication. N° 86: 5-32.
36. Larter S., Wilhelms A., Di Primio R., Zwach C., Aplin A., Bowler B., Jones M., y Telnæs N., 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). 1:69-70
37. Leahy J. G., Colwell R. R., 1990. Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. *Microbial Rev.* 54:305-315
38. Matheus M. P., Caruso B. M., 2004. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers I. *Marine Pollution Bulletin.* 49:761-769
39. Matheus M. P., Caruso B. M., 2004. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers II. *Marine Pollution Bulletin*, v.49, p. 892-899.
40. McCaffrey M. A., 1996. Geochemical Indicators of Biodegradation: Tools for developing and managing heavy oil assets - Pieter Schenck Award Acceptance Speech: *Organic Geochemistry.* 24:3-6
41. Menzie C. A., Potocki B. B. y Santodonato J., 1992. Exposure to Carcinogenic Polycyclic Hydrocarbons in the Environment. *Environmental Science & Technology.* 26:1278-1284
42. Miiller D. E., A. G. Holba, y Huges W. B., 1987. Effects of biodegradation on crude oils, in R. F. Meyer, ed., *Exploration for Heavy Crude Oil and Natural Bitumen.* AAPG Studies in Geology #25: Tulsa, Oklahoma, AAPG: 233-241.
43. Munoz D., Guiliano M., Doumenq P., Jacquot F., Scherrer P. and Mille G., 1997. Long Term Evolution of Petroleum Biomarkers in Mangrove soil (Guadeloupe). *Marine Pollution Bulletin.* 34:868-874
44. National Academy of Science 1985
45. Ourisson G., Albrecht P., y Rohmer M., 1984. The microbial origin of fossil fuels. *Scientific American.* 251:44-51



46. Parkes R. J., Cragg B. A., Bale S. J., Getliff J. M., Goodman K., Rochelle P. A., Fry J. C., Weightman A. J., y Harvey S. M., 1994. Deep bacterial biosphere in Pacific Ocean sediments: *Nature*. 371:410-413
47. Peters, K. E., y Moldowan J. M., 1993. *The Biomarker Guide, Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*, Prentice Hall, p.363
48. Póstuma, J., 1977. The composition of petroleum. *Rapp.P.-v Reun. Cons. Explor. Mer.*,171 : 7-16
49. Prince, R.C., 1993. Petroleum Spill Bioremediation in Marine Environment. *Crit. Rev. Microbial.* 19 :217-242
50. Prince R.C., Elmendorf D.L., Lute J.R., Hsu C.S., Haith C.E., Senius J.D., Dechert G.J., Douglas G.S., Butler E.L., 1994. 17 α (H),21 β (H)-hopane as a conserved internal marker for estimating the biodegradation of crude oil. *Environ. Sci. Technol.*28:142-145
51. Rohmer M., 1987. The hopanoids, prokaryotic triterpenoids and sterols surrogates. In: *Surface Structures of Mycroorganisms and Their Interacciones with the Mammalian Host* (E. Schiriner et al., eds.) Proceedings of the Eighteenth Workshop Conference, Hocchst, Schloss Ringberg, October 20-23, 1987, VCH, p. 227-242
52. Seifert W.K., y Moldowan, J.M., 1980, The effect of thermal stress on source-rock quality as mesured by hopane stereochemistry. *Physics and Chemistry of Heart.* 12:229-237
53. Saval B. S., 1995. Acciones para la Remediación de Suelos en México. Segundo Mini simposio Internacional sobre Contaminantes del Agua y Suelo. Instituto de Ingeniería. UNAM.
54. Smalley P. C., Goodwin N. S., Dillon J. F., Bidinger C. R., y Drozd R. J., 1996. New Tools Target Oil Quality Sweetspots in Viscous Oil Accumulations: SPE Paper No. 36652:911-917
55. Tamayo, J. L. 1962. *Geografía General de México*. Inst. Mexicano Inv. Econom., 2a. ed., tomos II-IV.
56. Tarek A. T., Aboul-Kassim y Bernd R. T. Simoneit, 1995. Petroleum Hydrocarbon Fingerprinting and Sediment Transport Assessed by Molecular Biomarker and Multivariate Statistical Analyses in the Eastern Harbour of Alexandria, Egypt. *Marine Pollution Bulletin.* 30:63-73
57. Wang Z., Fingas M.F., 2003. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques. *Marine Pollution Bulletin.*47:423-452
58. Wilhelms A., Larter S., Head I., Farrimond P., Zwach C., y Di Primio R., 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). 1:67-68
59. Wilhelms A., Larter R., Head I., Farrimond P., Primio R. di, y Zwach C., 2001b. Biodegradation of oil in uplifted basins prevented by deep-burial sterilization: *Nature.* 411:1034-1037
60. Winters J. C., y Williams J. A., 1969. Microbiological alteration of crude oil in the reservoir: American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, New York Meeting Preprints. 14(4):E22-E31



61. Yañez-Arancibia, A. y P. Sanchez-Gil, 1988a. Caracterización ambiental de la Sonda de Campeche frente a la Laguna de Términos, Cáp. 3: 41-50. In: Yáñez-Arancibia A. y J.W. Day, Jr. (Eds) Ecología de los ecosistemas costeros en el sur del Golfo de México: La región de la Laguna de Términos. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología UNAM, Coast. Ecol. Inst. LSU. Editorial Universitaria, México DF.
62. Zakaria M. P., Okuda T. y Takada H., 2001. Polycyclic Aromatic Hidrocarbon (PAHs) and Hopanes in Stranded Tar-balls on the coasts of Peninsular Malaysia: Applications of Biomarkers for Identifying Sources of Oil Pollution. Marine Pollution Bulletin.42: 1357-1366
63. Zengler K., Richnow H. H., Rossello-Mora R., Michaelis W., y Widdel F., 1999. Methane formation from long-chain alkanes by anaerobic microorganisms: Nature. 401:266 - 269

DIRECCIONES ELECTRONICAS

18 abril 2006

<http://www.oiltracers.com/biomarker.html><http://www.oiltracers.com/oilbiodegation.ht>http://www.energia.gob.mx/wb/Sener/Sene_163_refinacionhttp://www.energia.gob.mx/wb/Sener/Sene_886_petroquimica<http://www-eaps.mit.edu/geobiology/biomarkers.html>