

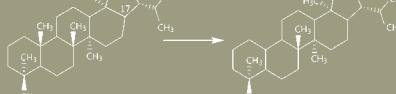


R = repetición de las unidades

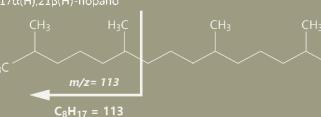
$$ARH1 = \frac{C_{35}(S+R)}{C_{34}(S+R)} \times 100$$

$$ARH2 = \frac{C_{35}S}{C_{34}S} \times 100$$

TAS / MAS = $C_{28}\text{TAS} / (C_{28}\text{TAS} + C_{29}\text{MAS})$



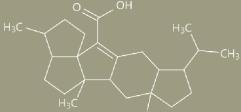
Pristano $C_{19}H_{40} = 268$
Dia



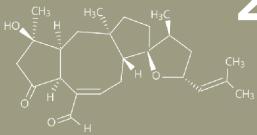
Liliana López

Biomarcadores

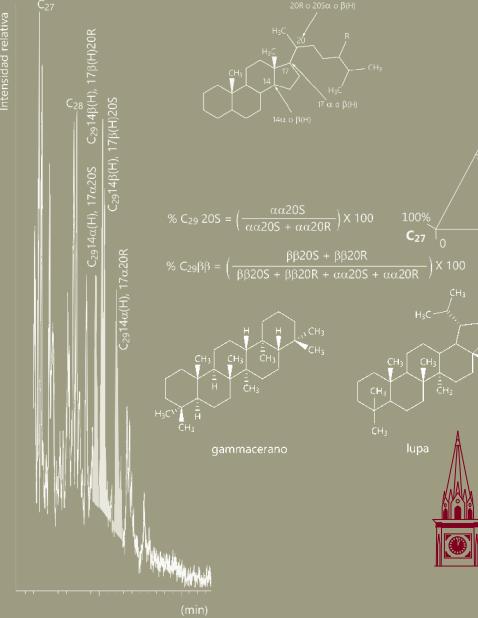
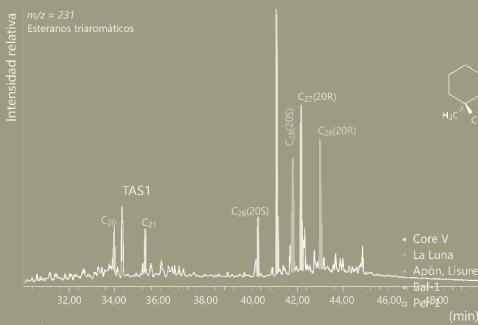
Aplicaciones en la geoquímica del petróleo



Ácido retigeránico ($C_{25}H_{38}O_2$)



Ofiobolina A ($C_{24}H_{36}O_4$)
 $C_{26}(20R) + C_{27}(20S)$

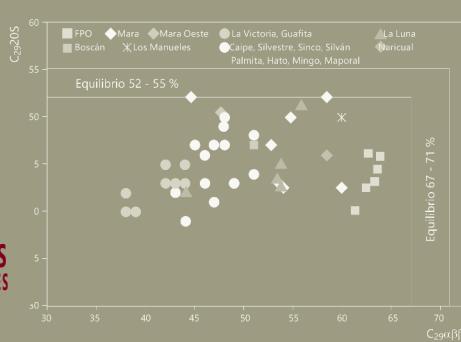
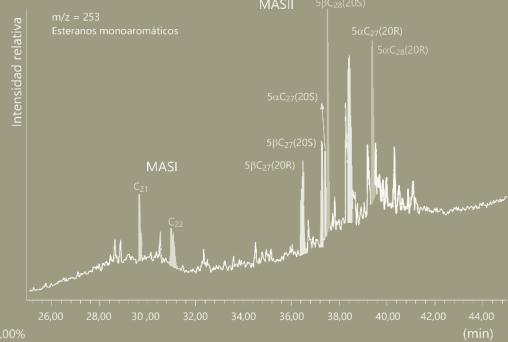


$$\% C_{29} 20S = \left(\frac{\alpha\alpha 20S}{\alpha\alpha 20S + \alpha\alpha 20R} \right) \times 100$$

$$\% C_{29}\beta\beta = \left(\frac{\beta\beta 20S + \beta\beta 20R}{\beta\beta 20S + \beta\beta 20R + \alpha\alpha 20S + \alpha\alpha 20R} \right) \times 100$$



ACADEMIA DE CIENCIAS
FÍSICAS, MATEMÁTICAS Y NATURALES



Biomarcadores. Aplicaciones en la geoquímica del petróleo



Liliana López

Biomarcadores
Aplicaciones en la geoquímica del petróleo

Segunda edición, junio 2025





© Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales, 2025
Rif: J-002485728

Publicado por la Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales
Palacio de las Academias, av. Universidad, apartado postal 1421, Caracas 1010-A,
Venezuela

Primera edición (EBUC, 2013)
López, L. *Biomarcadores*. Universidad Central de Venezuela, Ediciones de la
Biblioteca. 120 pp. (2013).

Hecho el depósito de ley

Depósito Legal (digital): DC2025000687
ISBN (digital): 978-980-6195-95-0

Comisión Editora:

Deanna Marcano (coordinadora)
Ismardo Bonalde
Gioconda San Blas

Coordinación de edición:

Pamela Navarro

Corrección de texto:

Pamela Navarro y Deanna Marcano

Diagramación y diseño gráfico:

María Alejandra Ramírez

Diseño de portada:

Pascual Estrada

Ninguna parte de esta obra puede ser modificada, pero es de libre acceso para su reproducción y transmisión en cualquier forma o por cualquier medio, siempre que ello vaya precedido con el nombre del autor y de la Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales.

A la Misia
A la Tortuga

*En la vida hay que tener planes y metas.
Pero sobre todo, sueños.*

Agradecimientos

Este texto pudo realizarse gracias a la Universidad Central de Venezuela (UCV), institución donde he trabajado durante muchos años como docente e investigadora en el área de la geoquímica orgánica y me ha permitido dedicarme a aprender, investigar, enseñar y escribir sobre biomarcadores. De igual manera, mi agradecimiento al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CDCH) de la UCV, al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICIT), al Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (Fonacit), EXXON Services de Venezuela, TOTAL-LOCTI, QUIRIQUIRE GAS-LOCTI (REPSOL), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), por el apoyo económico recibido a través de diversos proyectos de investigación realizados en esta área.

A mis estudiantes, en especial a los que pasaron por nuestro Laboratorio de Geoquímica Orgánica y realizaron su tesis de pre y posgrado en nuestro grupo de investigación. Les agradezco los buenos momentos.

De manera especial a los profesores del Instituto de Ciencias de la Tierra. A mis profesores, en particular, a los que sentaron las bases para los estudios geoquímicos en Venezuela: Carlos López Eyzaguirre, Jean Pasquali, Ramón Sifontes y Claudio Bifano. A los que conforman nuestro grupo de investigación y en particular al Prof. Salvador Lo Mónaco, con quien he investigado y publicado trabajos en estos cuarenta años.

A las Ediciones de la Biblioteca de la Universidad Central de Venezuela (EBUC-UCV), por patrocinar la publicación de la primera edición de este texto en el año 2013.

Un agradecimiento con respeto y admiración a la profesora Deanna de Marcano, por sus consejos, sugerencias y su incentivo para que publicara este libro, y también porque los productos naturales y los biomarcadores van de la mano.

En el año 2016, el Prof. Juan Torres, se tomó el trabajo de leer minuciosamente mi libro, efectuando una serie de comentarios y observaciones relevantes para mejorar esta segunda edición. Gracias, flaco, por tu trabajo y el entusiasmo con que lo hiciste.

Mi agradecimiento a la Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales (Acfiman), donde he podido conocer otra parte de la ciencia en Venezuela y compartir horas de trabajo con investigadores de distintas áreas. Gracias a Acfiman por apoyar la publicación de este texto que servirá de guía a los estudiantes y profesionales interesados

en el mundo de los biomarcadores y sus aplicaciones en la geoquímica de exploración y producción del petróleo, extensible a estudios de geoquímica ambiental.

A la Comisión Editora de Acfiman, por su extraordinario y riguroso trabajo que permite obtener textos con una excelente calidad de presentación.

Prefacio a la segunda edición

Cuando en las investigaciones en geoquímica orgánica se utiliza el término *biomarcadores*, estamos considerando aquellas moléculas orgánicas cuyo esqueleto básico puede correlacionarse con un producto natural. Estas moléculas se pueden obtener a partir de la materia orgánica extraída de sedimentos y rocas sedimentarias (calizas, lutitas, margas), o estar presentes en crudos. A partir de su estudio se interpreta el origen y los procesos físicos, químicos y biológicos que actúan sobre estas.

El descubrimiento de los biomarcadores puede atribuirse a Alfred Treibs (químico de la Universidad Técnica de Munich, Alemania), quien en 1934 demostró que los pigmentos de porfirinas en lutitas, crudos y carbones eran productos de degradación de la clorofila y la hemina [1]. Cuando Treibs determinó la estructura de las porfirinas en el crudo, su estructura comparada con la molécula de clorofila lo llevó a una relación de precursor-productor. Este y estudios posteriores, permitieron establecer que muchas de las moléculas orgánicas presentes en el petróleo pueden correlacionarse con un producto natural, y de allí establecer la relación de su origen a partir de las transformaciones de la materia orgánica, proveniente de organismos vivos. El uso de los biomarcadores en estudios de geoquímica está basado en su detección e identificación en la fracción líquida del petróleo, para la cual se utiliza el término crudo, o en la materia orgánica soluble (bitumen), presente en las rocas generadoras de petróleo (rocas fuente), y específicamente se encuentran en las fracciones correspondientes a los hidrocarburos saturados y aromáticos.

Este texto está dedicado al estudio de algunos biomarcadores de las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos y algunos marcadores aromáticos, con miras a entender aspectos relacionados con el origen, y alteración del petróleo con el tiempo. Se divide en cuatro capítulos dedicados al concepto y utilidad de los biomarcadores, aplicación de los biomarcadores presentes en las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos, marcadores aromáticos y diamandoides, y aplicación en el estudio de crudos biodegradados. Se establece un orden en el cual se describe el origen de un biomarcador o marcador específico, y luego algunas de sus aplicaciones en la determinación de fuente, condiciones paleoambientales de sedimentación y madurez alcanzada por la materia orgánica. En el cuarto capítulo, dedicado a la biodegradación de crudos, se tratan los aspectos relacionados con la alteración de los hidrocarburos saturados y aromáticos, y cómo establecer el grado de biodegradación a partir del estudio de los biomarcadores.

Si bien los biomarcadores y marcadores aromáticos son de gran utilidad en la geoquímica del petróleo, se recomienda que su uso e interpretación, sea respaldada por otros tipos de análisis que corroboren aquellos aspectos que no puedan ser completamente interpretados a partir de los biomarcadores. Aunque este libro está enfocado al estudio de estas moléculas en la geoquímica del petróleo, puede aplicarse a otras áreas como la geoquímica del carbón, aspectos ambientales, como contaminación por petróleo o sus derivados (exploración, producción, derrames, fosas) y biorremediación, así como aspectos relacionados con evaluar materiales orgánicos de piezas arqueológicas.

Espero que este texto sea de utilidad a las estudiantes y profesionales que se inician o trabajan en el mundo de los biomarcadores y que les posibilite continuar su trabajo en esta área tan apasionante, que permite relacionar moléculas presentes en organismos vivos, con aquellas que pueden detectarse en suelos, sedimentos, bitumen o crudo.

Caracas, junio de 2025

Liliana López

Introducción

La geoquímica orgánica es el área de la geoquímica que se dedica al estudio del origen, composición, distribución y destino de la materia orgánica en el planeta Tierra, que constituye la biosfera. La geoquímica orgánica abarca, por lo tanto, los organismos vivos, principalmente los menos desarrollados, y sus productos de degradación. De lo anterior se desprende que sus áreas de estudio incluyen la materia orgánica desde el comienzo de la vida hasta su evolución y la materia orgánica de origen antrópico.

Algunos de los aspectos de interés en el estudio de la geoquímica orgánica son: las sustancias húmicas y no húmicas presentes en aguas, suelos y sedimentos, la evolución de la materia orgánica en sedimentos antiguos y recientes, el origen y distribución de los combustibles fósiles (petróleo y carbón), los estudios ambientales relacionados con la contaminación debida a compuestos orgánicos, y otros aspectos ambientales como la interacción entre la materia orgánica con metales contaminantes, además de la biorremediación.

Toda la materia orgánica, que origina los combustibles fósiles (petróleo y carbón), proviene de los organismos vivos en un proceso que requirió millones de años, lo que a su vez está relacionado con su acumulación, preservación y su transformación en los sedimentos y rocas. Por ende, la cantidad y tipo de materia orgánica que ha quedado preservada y sedimentada en el tiempo geológico, también es un registro de la evolución de las diversas especies, lo cual amplía la visión de la diversidad y complejidad de los compuestos orgánicos que constituyen los organismos vivos [2,3].

La pregunta que se deriva es: ¿Cómo puede aplicarse la idea de organismos vivos, su diversidad y condiciones de vida, al estudio del origen, maduración, migración, acumulación y alteración del petróleo? La respuesta está en que un grupo de compuestos denominados **biomarcadores**, presentes en sedimentos y extractos de rocas, que preservan una información útil para la caracterización del bitumen en la roca generadora (roca fuente) y del crudo, en el yacimiento.

Dos grandes científicos, iniciaron el estudio de los biomarcadores. El mineralogista ruso Vladimir Vernadsky (1863-1945) y el químico alemán Alfred Treibs (1899-1983), el primero a través de la comprensión de la importancia de la biosfera en los procesos naturales y el segundo a través de la identificación de las porfirinas en crudos y carbonos y su relación con la clorofila [4]. Sus estudios iniciaron un mundo nuevo de investigación,

de amplia aplicación no solo en la geoquímica del petróleo, sino también en otras áreas como la geoquímica ambiental, la geoquímica del carbón, el cambio climático y la arqueología [5]. Dentro de la geoquímica del petróleo, los biomarcadores tienen aplicación en la exploración de las rocas generadoras y los crudos en yacimientos. De igual manera, permiten entender mejor el proceso de llenado de los yacimientos y las heterogeneidades laterales y verticales en la composición de los fluidos en estos, lo que contribuye a la aplicación de estrategias de recuperación del petróleo. Adicionalmente, a medida que ha avanzado el conocimiento de los compuestos en los sistemas biológicos, se ha ampliado el uso de los biomarcadores en distintas áreas, más allá de su uso en el conocimiento de los combustibles fósiles.

En la geoquímica del petróleo, los biomarcadores permiten determinar el origen de los combustibles fósiles, en cuanto al tipo de materia orgánica precursora y su ambiente de sedimentación, su tiempo de formación y las transformaciones que ello conllevan y en su aplicación para la determinación de la madurez de la roca generadora, y de las posteriores transformaciones a que se someten los crudos, en el yacimiento, por efecto de la biodegradación.

La combinación del estudio de los biomarcadores con otros datos geoquímicos, geológicos y geofísicos, permite una mejor interpretación de los procesos responsables de la presencia de rocas generadoras de petróleo, crudos en yacimientos, carbón, geoquímica ambiental y otras áreas.

El objetivo de este texto es el conocimiento de los biomarcadores y su aplicación en la geoquímica del petróleo, área de la geoquímica orgánica relacionada con el estudio del origen, migración, acumulación y alteración del petróleo (crudo y gas) junto con el análisis de las características geológicas y geoquímicas del ambiente de formación y acumulación. Con ello se pretende que la aplicación de los biomarcadores se visualice como una herramienta útil, en la exploración y producción del petróleo.

En otras palabras, esta obra intenta aportar conocimientos básicos de utilidad para el estudio de biomarcadores asociados a los crudos y a sus rocas generadoras. Se hace énfasis en su empleo para la determinación del origen, ambiente de sedimentación y maduración de la roca fuente y de allí derivar la génesis de los crudos en los yacimientos o, por lo contrario, a partir del estudio de los crudos en los yacimientos, inferir las características de la roca generadora. Son además, de gran importancia para determinar los procesos de alteración: la biodegradación.

En síntesis, se presenta el concepto de biomarcadores, su origen y relación con organismos vivos, que dieron lugar a la formación del crudo, sus aplicaciones en la geoquímica del petróleo (exploración y producción) y su utilidad extensiva a estudios ambientales.

Índice general

Agradecimientos	7
Prefacio a la segunda edición	9
Introducción	11
1. Biomarcadores: definición y aplicaciones	17
1.1 Definición	17
1.2 Precursores biológicos de los biomarcadores	20
1.2.1 Lípidos	24
1.2.1.1 Hidrocarburos de cadena recta	24
1.2.1.2 Grasas	24
1.2.1.3 Ceras	25
1.2.1.4 Terpenos	26
1.2.2 Pigmentos tetrapirrólicos	34
1.2.3 Lignina	36
1.2.4 Taninos	36
1.2.5 Carbohidratos	37
1.3 Estructura química de los biomarcadores	38
1.4 Biomarcadores: identificación y análisis	42
1.5 Aplicaciones de los biomarcadores	43
1.6 Madurez térmica y sus consecuencias	48
2. Biomarcadores alifáticos y aromáticos	61
2.1 Introducción	61
2.2 <i>n</i> -Alcanos	62
2.2.1 Distribución y relación con la fuente de la materia orgánica	63
2.2.2 Distribución y relación con la madurez	66
2.3 Isoprenoides acíclicos (isoprenoides de cadena abierta)	67
2.3.1 Pristano y fitano indicadores de condiciones redox de sedimentación	67
2.3.2 Pristano y fitano como indicadores de madurez térmica	68
2.3.3 Carotenoides	73

2.4 Terpanos	74
2.4.1 Terpanos tricíclicos	78
2.4.2 Terpanos tetracíclicos	80
2.4.3 Terpanos pentacíclicos	80
2.4.3.1 Hopanos	81
2.4.3.2 Moretanos y hopanos	82
2.4.3.3 Hopanos extendidos (homohopanos)	83
2.4.3.4 Metilhopanos	88
2.4.3.5 Norhopanos	88
2.4.3.5.1 28,30-bisnorhopano (BNH) y 25,28,30-trisnorhopano (TNH)	89
2.4.3.5.2 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano (Tm) y 18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano (Ts)	90
2.4.3.5.3 18 α (H)-30-norneohopano (C ₂₉ Ts)	92
2.4.3.5.4 18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano (Ts)	93
2.4.3.6 Oleanano, lupano, taraxasteranos y gammacerano	93
2.5 Relación entre terpanos tricíclicos y pentacíclicos (hopanos)	97
2.6 Esteranos	99
2.6.1 Esterano C ₂₆	103
2.6.2 Abundancia relativa de los esteranos regulares C ₂₇ a C ₃₀	105
2.6.3 Relación esteranos C ₂₈ / C ₂₉	108
2.6.4 C ₃₀ esterano e índice de esteranos: IE	108
2.6.5 Diasteranos (esteranos rearreglados)	111
2.6.6 Esteranos como indicadores de madurez	112
2.6.6.1 Relación esteranos C ₂₉ 20S/20R (Ec. 24)	114
2.6.6.2 Relación esteranos C ₂₉ β / α (Ec. 25)	114
2.6.7 Relación esteranos regulares y terpanos pentacíclicos (hopanos)	115
2.6.8 Pregnanos	116
2.7 Esteranos aromáticos	117
2.7.1 Detección y uso de esteranos monoaromáticos y triaromáticos	118
3. Marcadores aromáticos, diamandoídes y sus aplicaciones	123
3.1 Introducción	123
3.2 Marcadores aromáticos	124
3.2.1 Naftalenos y sus homólogos metilados	125
3.2.2 Fenantreno y sus homólogos metilados	130
3.2.3 Benzotiofeno, dibenzotiofeno y sus homólogos metilados	135
3.3 Diamandoídes	139

4. Biomarcadores. Aplicación en biodegradación	145
4.1 Introducción	145
4.2 Biodegradación y lavado por agua	146
4.3 Biomarcadores indicadores de biodegradación	151
4.4 Escalas de biodegradación	152
4.5 Alteración de los hidrocarburos por biodegradación	158
4.5.1 Hidrocarburos saturados	158
4.5.1.1 <i>n</i> -Alcanos e isoprenoides acíclicos	158
4.5.1.2 Terpanos	159
4.5.1.2.1 Terpanos pentacíclicos	160
4.5.1.2.2 Terpanos tricíclicos	163
4.5.1.3 Esteranos alifáticos	165
4.5.2 Hidrocarburos aromáticos	166
4.5.2.1 Esteranos aromáticos	166
4.5.3 Marcadores aromáticos	168
4.6 Biodegradación y variabilidad en los crudos	170
Referencias	173
Índice alfabético	187



1.1 Definición

En 1936, Alfred Treibs [1] identificó los anillos tetrapirrólicos de las porfirinas en extractos de diferentes materiales geológicos como lutitas, carbones y crudos, y relacionó su origen a partir de la clorofila o de la hemina, de plantas y animales, respectivamente. Con ello sentó las bases en el estudio molecular de los compuestos orgánicos en la biosfera y su relación con los combustibles fósiles: el petróleo y el carbón, por ello se le reconoce como el padre de la geoquímica orgánica [6,7]. Luego Eglinton en 1964 y Eglinton y Calvin en 1967 [8,9], encontraron evidencias adicionales de biomarcadores [10], para referirse a estos compuestos generados durante la maduración de la materia orgánica que se encuentran en extractos de rocas y crudos, y que se derivan de la materia orgánica sedimentaria. El término *fósiles geoquímicos* fue introducido por Eglinton y Calvin en el año 1967 [9], para describir inicialmente a estos compuestos orgánicos, y luego se utilizó el de *marcadores biológicos* o más frecuentemente *biomarcadores*, término que se usa actualmente [9,11]. De esta manera, reconocemos que un biomarcador representa a cualquier compuesto orgánico detectado en las geósferas que puede relacionarse con un precursor biológico [12].

Así los autores desarrollaron la idea de que las moléculas de ciertos productos naturales (o metabolitos secundarios provenientes del metabolismo de organismos vivos), durante las etapas de maduración de la materia orgánica, correspondientes a la diagénesis y catagénesis, se someten a cambios en su estructura, por ejemplo, la pérdida de grupos funcionales, de las cadenas laterales, hidrogenaciones o deshidrogenaciones, o

transposiciones, siendo la estructura básica preservada durante estas transformaciones, por lo que es posible establecer una correspondencia entre el precursor y el neo producto formado, presente en los combustibles fósiles (petróleo y carbón). Adicionalmente, la alta estéreoespecificidad que inducen los organismos vivos en los productos de su metabolismo se preserva y durante las etapas de maduración de la materia orgánica ocurren cambios a las configuraciones químicas más estables, lo que permite establecer relaciones precursor-producto (biológico y químico), que son la base para entender algunas de sus aplicaciones en la geoquímica orgánica.

De esta manera, los biomarcadores se definen como compuestos orgánicos complejos y recalcitrantes que muestran muy poco o ningún cambio en su estructura química con relación al compuesto en el organismo vivo productor, lo que establece una relación entre el producto natural original y su análogo actual presente en la materia orgánica de toda roca fuente (bitumen) y en los propios crudos [11,12].

En la **Figura 1** se ilustra, cómo una vez que el organismo presente en la columna de agua muere, la materia orgánica precursora del petróleo contiene compuestos que comienzan a transformarse desde esa la columna y sigue el proceso de transformación en la columna correspondiente a sedimentos. Los procesos incluyen la pérdida de grupos funcionales (OH), y de hidrógenos, la hidrogenación, el rompimiento de cadenas laterales, y otras reacciones que llevan a moléculas más estables con el incremento de la temperatura. Sin embargo, la estructura del esqueleto del compuesto en el organismo vivo se preserva, pudiendo de esta manera correlacionar el producto final (biomarcador) con su precursor biológico, constituidos principalmente por carbono, hidrógeno y que pueden presentar otros átomos como O, S, N en menor proporción. Todo ello da origen a los biomarcadores.

Los biomarcadores están presentes en extractos orgánicos obtenidos de sedimentos, suelos y rocas, y en crudos [11] y su preservación depende de la estabilidad de la estructura del precursor biológico, en particular a la referida al ataque de bacterias. Por consiguiente, se puede decir que son estructuras relativamente estables a transformaciones químicas en el tiempo geológico que al final darán origen a la formación de los combustibles fósiles.

Aunque los biomarcadores representan una pequeña fracción en peso, tanto en crudos como en extractos de suelos, sedimentos o rocas (bitumen), tienen una relevancia especial para las interpretaciones relacionadas con el tipo de materia orgánica, al ambiente de sedimentación en que se formaron y el grado de transformación alcanzada en el tiempo geológico por efecto de las condiciones del ambiente de sedimentación y la temperatura [6,13,14]. Los biomarcadores más utilizados en estudios geoquímicos y ambientales corresponden a compuestos que poseen un alto grado de especificidad taxonómica y un alto potencial de preservación, deben tener un número limitado de fuentes bien definidas y ser especialmente resistentes a los cambios generados por actividad biológica, química o física [15].

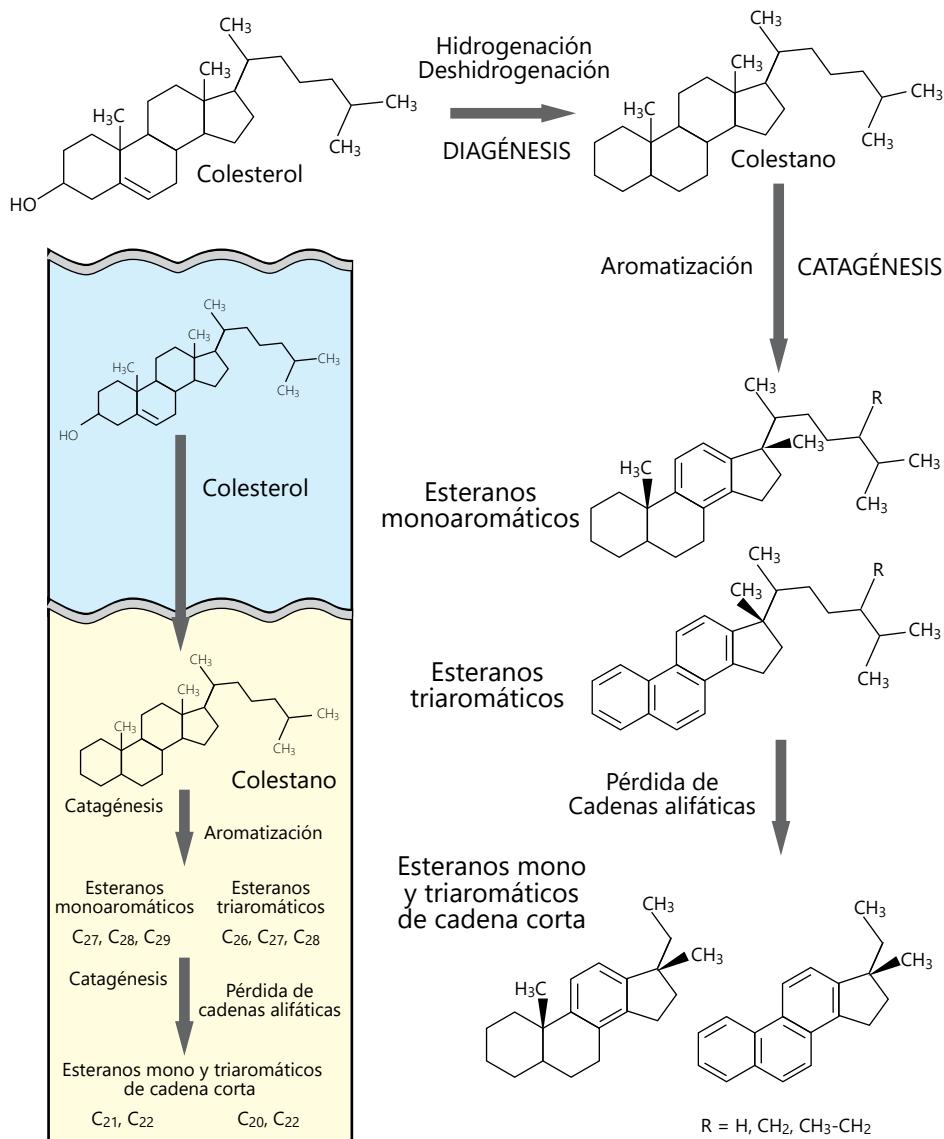


Figura 1. Relación entre un precursor biológico (colesterol) y los cambios en su estructura desde la columna de agua hasta la columna de sedimentos para la formación de biomarcadores específicos, en este caso colestano y esteranos mono y triaromáticos.

Los biomarcadores engloban varios tipos de hidrocarburos que se originan como consecuencia de la denominada desfuncionalización (pérdida de grupos funcionales principalmente oxigenados: alcoholes, cetonas, esteres, ácidos), y degradaciones (biológica y química) de las cadenas carbonadas de moléculas que son parte de la materia

constitutiva de organismos vivos iniciales. Esto sucede a través de procesos de distinta naturaleza, como oxidación, reducción, hidrólisis, descarboxilación, que pueden ocurrir en los diversos ambientes de sedimentación, y son consecuencia de las condiciones redox del ambiente y, por lo tanto, controladas por el contenido de oxígeno. Es así, como de acuerdo a la concentración de oxígeno disuelto en las aguas, los ambientes se clasifican como óxicos, disóxicos, subóxicos y anóxicos o anóxicos euxínicos [16]. De ellos se derivan las biofacies correspondientes mostradas en la **Tabla 1**. En los ambientes óxicos ocurre la oxidación total de la materia orgánica, pero a medida que el contenido de oxígeno disminuye, se alcanzan condiciones disoxicas, subóxicas o anóxicas. Cuando el contenido de oxígeno en las aguas es cero, las bacterias sulfato reductoras pueden reducir el sulfato a sulfuro, generándose ambientes anóxicos con H₂S libre, denominados ambientes anóxicos-euxínicos.

1.2 Precursors biológicos de los biomarcadores

Los organismos vivos que conforman la biomasa contribuyen a la formación de las acumulaciones de materia orgánica en los sedimentos. Ellos son: bacterias (organismos procariotas), plantas (organismos eucariotas), fitoplancton (principalmente algas unicelulares) y zooplancton (incluye organismos unicelulares y multicelulares). Los constituyentes principales de esa materia orgánica se indican en la **Tabla 2**. La biomasa y por ende, la materia orgánica, preservada bajo condiciones reductoras, se somete a una serie de cambios producto de procesos biológicos, químicos y físicos dando origen a una mezcla compleja los crudos y el gas natural (petróleo) y entre ese material están en pequeña proporción, unos compuestos de estructura más definida: los **biomarcadores**. Por ser esa materia orgánica dependiente de la naturaleza de los organismos productores, los biomarcadores son un indicio del origen del petróleo.

La materia orgánica (biomasa) depositada en los sedimentos está constituida por biomoléculas que se agrupan en cuatro grandes clases de compuestos: proteínas, carbohidratos, lípidos y ácidos nucleicos [25]. A continuación se resume la naturaleza de algunas de estas biomoléculas.

Apunte 1.1

Desde 1980, el término *biomarcador* fue adoptado por la profesión médica para los compuestos que indican procesos biológicos normales, la presencia o la gravedad de la enfermedad, o la respuesta farmacológica a la terapia [10].

El término biomarcador en la geoquímica orgánica se derivó de los términos iniciales fósiles geoquímicos [9] o fósiles moleculares y marcadores biológicos, este último utilizado en la literatura en el año 1969 y derivó al término biomarcador [17].

Tabla 1. Terminología para los ambientes de sedimentación de acuerdo a la concentración de oxígeno disuelto en las aguas y las biofacies correspondientes [16].

Concentración (mL O ₂ /LH ₂ O)	Ambiente de sedimentación	Biofacies	Régimen fisiológico
8,0 – 2,0	Óxico	Aeróbico	Normóxido
2,0 – 0,2	Disóxico		
2,0 – 1,0	<i>Moderado</i>		
1,0 – 0,5	<i>Severo</i>	Disaeróbico	Hipóxico
0,5 – 0,2	<i>Extremo</i>		
0,2 – 0,0	Subóxico	Quasi-anaeróbico	
0,0 H ₂ S	Anóxico	Anaeróbico	Anóxico
H ₂ S libre	Anóxico	Anaeróbico	Euxínico

Apunte 1.2

Etapas de maduración de la materia orgánica para la generación de petróleo: diagénesis, catagénesis y metagénesis

La diagénesis, catagénesis y metagénesis son los tres procesos consecutivos de alteración de la materia orgánica dentro del ciclo del carbono, que de manera irreversible afectan la composición de la materia orgánica sedimentaria. Cada estado se caracteriza por diferentes tipos de procesos (biológicos y químicos) y el límite entre ellos es gradual [18].

Estos tres procesos se caracterizan por [19].

- *Diagénesis:* etapa en la cual se producen cambios en la materia orgánica, previo a la sedimentación (columna de agua), en la interfase agua-sedimentos (diagénesis temprana) y en los sedimentos bajo condiciones de temperaturas menores de 50 °C y profundidades menores a los cientos de metros. Durante la diagénesis, la actividad debida a microorganismos, es uno de los principales agentes de transformación de la materia orgánica que, junto con procesos químicos, producen alteración total o parcial de los biopolímeros para generar los geopolímeros, precursores del protoquerógeno (ver Apunte 1.3). El tiempo de residencia de la materia orgánica durante esta etapa puede estar alrededor de 500 a 10000 años.
- *Catagénesis:* etapa donde la materia orgánica se somete a cambios producidos por el incremento en la temperatura (de 50 a 200 °C), profundidades mayores a los 100 m y presiones entre 300 a 1500 bars. Como consecuencia del incremento de la temperatura, ocurre la pérdida de H y C del querógeno (ver Apunte 1.3) para generar bitumen (crudo y gas).
- *Metagénesis:* es la última etapa de alteración térmica de la materia orgánica, ocurre a temperaturas mayores a los 200 °C, pero sin alcanzar temperaturas de metamorfismo. En esta etapa ocurre el arreglo de los anillos aromáticos del querógeno residual haciendo sus estructuras más condensadas con bajas relaciones H / C y O / C. Los únicos hidrocarburos generados a partir de querógenos en esta etapa están en el intervalo de C₁ a C₅ (gas húmedo) y a mayor madurez únicamente de C₁ (metano o gas seco). Coincide con el inicio del proceso de metamorfismo, ya la roca sedimentaria ha sido transformada a roca metamórfica y las facies minerales del metamorfismo corresponden a los esquistos verdes.

Apunte 1.3

Protoquerógeno: la materia orgánica, denominada como querógeno joven o protoquerógeno, corresponde la principal fracción en sedimentos jóvenes. También se ha definido como la materia orgánica insoluble, remanente de la extracción exhaustiva con solventes orgánicos, ácidos o bases [20].

Querógeno: es la materia orgánica en rocas sedimentarias que puede generar crudos y gas natural. Es el resultado de la preservación y acumulación de materia orgánica en sedimentos. Corresponde a la materia orgánica que es insoluble en solventes orgánicos o ácidos no oxidantes (HCl, HF) que se encuentra dispersa en sedimentos o en rocas sedimentarias. También incluye la materia orgánica de carbonos de diferentes etapas de evolución o de madurez (turba, lignito, carbón bituminoso, antracita), o sustancias asfálticas (asfalto, bitumen) y también a la materia orgánica en sedimentos recientes y suelos.

La definición de querógeno como material insoluble, toma en cuenta el método de separación utilizado. De esta manera, la definición operacional de querógeno, que lo considera un material insoluble, es el resultado de la separación de esta fracción orgánica, que puede contener la materia orgánica en cualquier estado de transformación para la generación de crudo y gas, más otro tipo de materiales con poca capacidad para de generación [21,22].

Bitumen: corresponde a los hidrocarburos generados partir del querógeno en la roca fuente. Es la fracción de la materia orgánica que puede ser extraída de los sedimentos o rocas sedimentarias mediante el uso de solventes orgánicos lipídicos como cloroformo o cloruro de metíleno. El bitumen corresponde a los hidrocarburos en estado líquido y gaseoso en la roca fuente. Representa una pequeña proporción de la materia orgánica sedimentaria, originada del querógeno durante la maduración de la roca fuente. Sin embargo, este bitumen lleva a la formación de acumulaciones de petróleo (crudo y gas) en el yacimiento y preserva la información de la materia orgánica precursora [19].

- *Bitumen heredado:* constituido por lípidos que se incorporan, durante la diagénesis, en la materia orgánica (ácidos fulvicos, húmico o huminas) y en el querógeno.
- *Bitumen generado:* derivado del craqueo térmico del querógeno durante la maduración de la materia orgánica.

Apunte 1.4

Tipos de querógenos [21]

Querógeno tipo I: principalmente de naturaleza alifática derivada de lípidos provenientes de algas y bacterias. El crudo generado se caracteriza por la presencia de biomarcadores de origen lacustre.

Querógeno tipo II: originado a partir de material de origen marino, mezcla de zooplanton, fitoplancton y bacterias. El crudo generado se caracteriza por la presencia de biomarcadores de origen marino.

Querógeno tipo III: presenta una alta proporción de estructuras aromáticas, originadas de materia orgánica terrígena. El crudo generado se caracteriza por la presencia de biomarcadores de origen terrígeno.

Querógeno tipo IV: compuesto por materia orgánica muy meteorizada, y altamente oxidada, principalmente de fuente terrígena, materia orgánica con un alto grado de alteración, con poco contenido de lípidos y, por lo tanto, bajo en los compuestos precursores de biomarcadores [23].

Querógenos tipo I-S o II-S: asociado a la incorporación de azufre a la materia orgánica en distintos ambientes de sedimentación. En composición y tipo de materia orgánica, similares a los querógenos Tipo I y II. La diferencia se determina sobre la base del contenido de azufre y la relación S / C > 0,04 [24].

Tabla 2. Constituyentes principales de los organismos que contribuyen a la materia orgánica depositada en los sedimentos [19,26] (concentración relativa peso/peso).

	C / N \cong 4
	Agua \geq 80 %
	Peso seco: C 50 %, N 10-15 %, P 2-6 %, S 1 %
	Proteínas (50 %), lípidos (10 %), ácidos nucleicos y ribonucleicos
Bacterias	Esteroles de C ₂₇ a C ₂₉ : ej. colesterol (C ₂₇), ergosterol (C ₂₈) y estigmasterol (C ₂₉)
	Ácidos grasos en el intervalo de C ₁₀ a C ₂₀
	Hidrocarburos en el intervalo de C ₁₀ a C ₃₀
	n-alcanos de baja masa molecular (< n-C25)
	Triterpenos de la serie de los hopanos
	C / N \cong 4
	En diatomeas: proteínas (24-48 %), lípidos (2-10 %), carbohidratos (0-31 %)
	En dinoflagelados: proteínas (41-48 %), lípidos (2-6 %), carbohidratos (0-4 %)
	En algas: <i>Clorofita</i> (algas verde-azules): ergosterol, colesterol y fucosterol. <i>Rodofita</i> (algas rojas): colesterol. <i>Feofita</i> : (algas marrones): fucosterol
Fitoplancton (diatomeas y dinoflagelados)	En todos los ácidos grasos saturados e insaturados de cadena recta, número par de carbono de C ₁₂ -C ₂₀ . Más abundantes palmitico y esteárico
	Hidrocarburos saturados e insaturados, cadenas rectas o ramificadas. En algas marinas de C ₁₄ -C ₃₂ , abundantes C ₁₅ y C ₁₇
	n-alcanos y n-ácidos grasos (C ₁₂ a C ₂₀)
	Isoprenoides (C ₁₅ a C ₂₀)
	Esteroles (C ₂₇ , C ₂₈ , C ₂₉)
	Triterpenoides de la serie de los hopanos
Zooplancton (Copépodos)	Proteínas (71-77 %), lípidos (5-19 %), carbohidratos (0-4 %)
	Celulosa y lignina: (50-70 %)
	n-alcanos de C ₁₀ a C ₄₀ , principalmente de número de carbono impar: n-C ₂₇ , n-C ₂₉ y n-C ₃₁
	n-aldehídos (> n-C ₂₄), n-alcoholes (C ₂₄ -C ₂₆)
Plantas terrestres	Presencia de n-alcanos > C ₄₀
	Ácidos grasos saturados con número de carbono par de C ₈ a C ₂₆ . Más más abundantes palmitico y esteárico
	Triterpenos pentacíclicos (hopanos)
	Esteroles C ₂₉ ; sitosterol y estigmasterol

1.2.1 Lípidos

Son un grupo de moléculas diversas desde el punto de vista estructural, aisladas de materiales biológicos mediante extracción con solventes orgánicos poco polares como cloroformo, éter o benceno, es decir, son biomoléculas insolubles en agua. Los lípidos incluyen hidrocarburos, ceras, grasas, pigmentos, terpenoides, esteroides, fosfolípidos y vitaminas. Estos compuestos desempeñan diversas funciones biológicas, son el componente estructural de las membranas, y de la cubierta protectora de muchos organismos. En la composición de los organismos vivos, son los lípidos, junto con los *n*-alcanos, los constituyentes orgánicos de mayor importancia para la formación del petróleo, así como la fuente de los biomarcadores utilizados para determinar origen, condiciones de sedimentación, maduración y alteración del petróleo. Los lípidos, por ser poco solubles en agua, son más resistentes a la hidrólisis enzimática y, por lo tanto, a la degradación, permitiendo su preservación en el tiempo geológico.

1.2.1.1 Hidrocarburos de cadena recta

Los hidrocarburos relacionados con los biomarcadores son *n*-alcanos y provienen esencialmente de la descomposición de otros metabolitos presentes en el fitoplancton, zooplancton, plantas superiores y algas. Son parte de los componentes de los fosfolípidos de las membranas de algas y bacterias. Aquellos con un intervalo de *n*-C₁₅ a *n*-C₁₉; y número impar de átomos de carbono, provienen de cianobacterias y algas, mientras que los *n*-alcanos > *n*-C₂₇, sin predominancia par o impar, se originan de ceras de plantas de fuente terrígena [15]. Sin embargo, la presencia de *n*-alcanos en una gran variedad de organismos que pueden vivir en distintos ambientes y que los utilizan en su sistema biológico para distintas funciones, junto con el hecho que ocurre la generación de *n*-alcanos a partir del querógeno, limita su utilidad para información diagnóstica sobre su origen [19,27,28]. Adicional a las fuentes primarias de *n*-alcanos, la formación de nuevos hidrocarburos durante la maduración de la materia orgánica, para la producción de combustibles fósiles (petróleo y carbón), causa variaciones en las distribuciones de los hidrocarburos heredados de los organismos.

Los *n*-alcanos con número par de átomos de carbono proviene de procesos reductivos de los ácidos grasos o alcoholes grasos saturados con un número par de átomos de carbono, mientras que la descarboxilación de los ácidos grasos produce *n*-alcanos con un número impar de carbonos (**Figura 2**).

1.2.1.2 Grasas

Las grasas son glicéridos o esteres derivados del glicerol, pueden ser mono-, di- o tri-glicéridos, de acuerdo al número de moléculas de ácidos grasos presentes (**Figura 3**). Principalmente, son C₁₂ a C₃₆, con predominio del número par de carbonos, lo cual es producto de su origen biosintético, es decir, se forman por la polimerización de unidades de acetilacetato (C₄). Las grasas pueden hidrolizarse y generar ácidos grasos y estos pueden

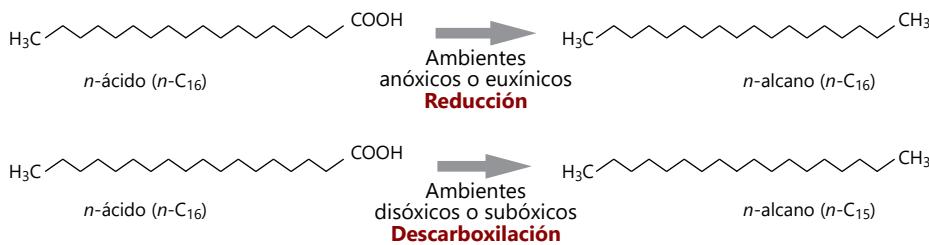


Figura 2. Generación de *n*-alcanos de número de carbono par (*n*-C₁₆) por reducción o de número de carbono impar (*n*-C₁₅) por descarboxilación.

ser reducidos o descarboxilados generando *n*-alcanos de número de carbono par o impar, respectivamente, dependiendo de las condiciones redox del ambiente de sedimentación. En las grasas animales abundan los triglicéridos de ácidos grasos saturados, mientras que en plantas se encuentran también insaturados y poli-insaturados. Los ácidos saturados, palmitíco (C₁₆) y esteárico (C₁₈) son los más frecuentes y los insaturados y poli-insaturados son comunes en algas y plantas superiores. En materia orgánica terrestre son comunes los ácidos grasos de alta masa molecular [26]. Por otra parte, los ácidos grasos de baja masa molecular son más susceptibles a modificaciones que incluyen degradaciones y polimerizaciones y pierden su utilidad como indicadores de su origen.

1.2.1.3 Ceras

Las ceras son mezclas complejas de ésteres sólidos, de esteroles (ver adelante el término esterol) y de ácidos grasos de alto peso molecular. Difieren de las grasas porque la parte alcohólica está constituida por alcoholes alifáticos con número par o impar de átomos de carbono en el intervalo de C₁₆ a C₃₆. Estos alcoholes alifáticos denominados alcoholes grasos se originan por reducción enzimática de los ácidos grasos. Las ceras de las plantas también contienen hidrocarburos de cadenas largas con predominio de número de carbono impar, que se originan por la descarboxilación enzimática de ácidos grasos,

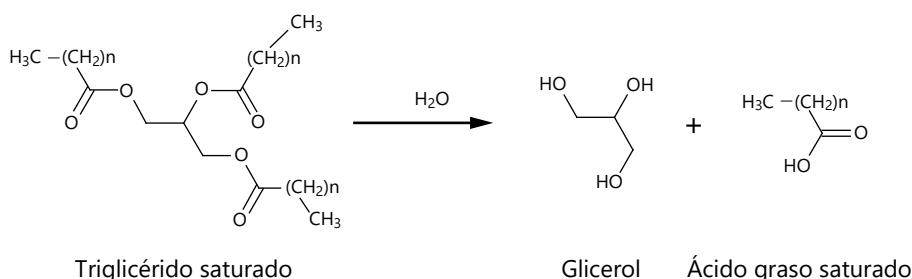


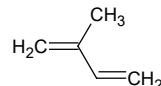
Figura 3. Triglicérido, derivado del alcohol glicerol y de un ácido graso.

con intervalo de C₂₃ a C₃₅, con predominio de C₂₇, C₂₉ y C₃₁. Las ceras forman cubiertas protectoras de la piel, pelos, plumas, hojas y frutos de plantas. Ejemplos de ceras son: la cera de abeja (C₅₄H₁₀₈O₂), la cera de carnauba (C₆₀H₁₁₀O₂), de las hojas de palma carnauba (*Copernicia prunifera*) y de frutos de las plantas superiores. Como las grasas, las ceras pueden ser hidrolizadas, para formar los ácidos grasos y los alcoholes respectivos.

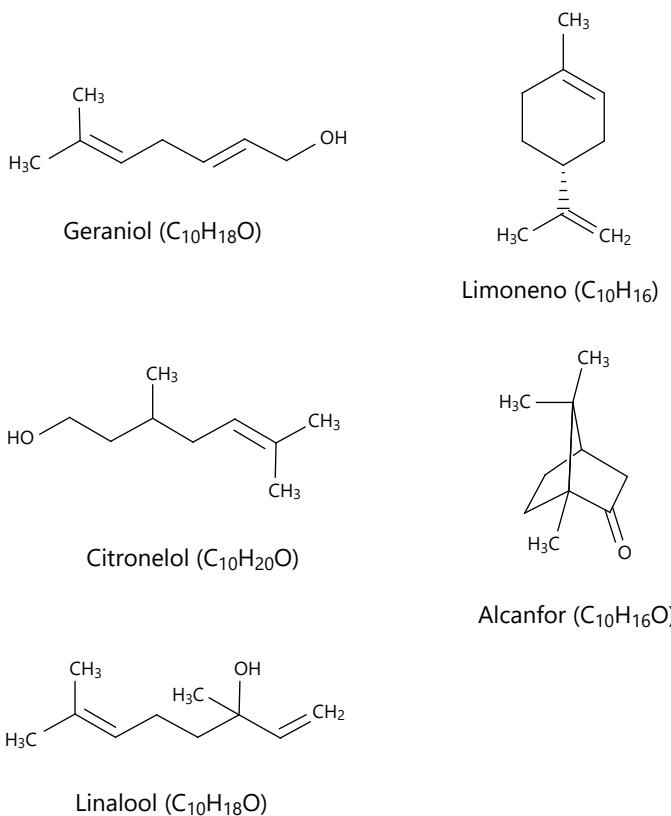
1.2.1.4 Terpenos

Son, químicamente, poli-isoprenoides, constituidos por múltiples unidades de cinco átomos de carbono cuyo hidrocarburo asociado es el isopreno (2-metil-1,3-butadieno), y comprenden un grupo grande de productos naturales. Debido al doble enlace conjugado del 2-metil-1,3-butadieno, ocurre una polimerización del isopentilpirofosfato, formando así diferentes polímeros denominados terpenos (poli-isoprenoides) en múltiplos de cinco átomos de carbono C₁₀ (mono), C₁₅ (sequis), C₂₀ (di), C₂₅ (sester), C₃₀ (tri) y C₄₀ (tetra) terpenos (**Tabla 3**). Son generalmente compuestos cíclicos y ramificados. Los politerpenos con más de 8 unidades de isopreno son compuestos de cadena abierta. Cuando los terpenos presentan heteroátomos (O, S, N, halógenos), se conocen como *terpenoides*. El oxígeno en los terpenoides se presenta en alcoholes, ésteres, éteres, ácidos carboxílicos, aldehídos, cetonas, etc. El azufre y los halógenos son frecuentes en compuestos de origen marino), mientras que el nitrógeno se presenta en terpenoide genéricamente conocidos como alcaloides terpenoidales [29]. Los subtítulos a continuación incluyen terpenos y terpenoides.

Tabla 3. Clasificación de los terpenos.

Clasificación	Unidades de isopreno
	
Hemiterpenos	1 C ₅
Monoterpenos	2 C ₅ ⇒ C ₁₀
Sesquiterpenos	3 C ₅ ⇒ C ₁₅
Diterpenos	4 C ₅ ⇒ C ₂₀
Sesterterpenos	5 C ₅ ⇒ C ₂₅
Triterpenos	6 C ₅ ⇒ C ₃₀
Tetraterpenos (carotenoides)	8 C ₅ ⇒ C ₄₀
Politerpenos (caucho, gomas)	> 8 C ₅

- 1) **Monoterpenos (C₁₀):** compuestos derivados de dos unidades isopreno, son volátiles y fragantes y se encuentran en las plantas como aceites esenciales, también están presentes en algas. Ejemplo de estos compuestos son geraniol (en rosas, geranios), citronelol (en rosas), linalool (en menta), limoneno (en limón), alcanfor en el alcanforero (*Cinnamomum camphora*), α y β-pineno (en pinos) (**Figura 4**) [29].
- 2) **Sesquiterpenos (C₁₅):** contienen quince átomos de carbono, con una gran variedad esqueletal debido a la facilidad de rearrreglo de las estructuras. Están presentes principalmente en plantas superiores, como por ejemplo el farnesol, un isoprenoide acíclico con un grupo funcional OH terminal; es precursor de sesquiterpenos bicíclicos, común en plantas superiores y algas. Ejemplos de sesquiterpenos cíclicos frecuentes son cadaleno, cadineno (**Figura 5**) [19].

**Figura 4.** Ejemplos de monoterpenos.

3) **Diterpenos (C_{20}):** comunes de las plantas superiores, de las cuales han sido aislados. Algunos diterpenos acíclicos son constituyentes de los aceites esenciales, por ejemplo el geranil-geraniol en el aceite de rosa y el geraniol-linalool en el aceite de jazmín. Los diterpenos cíclicos son integrantes predominantes de las resinas de plantas superiores, especialmente en pino y otras coníferas, como por ejemplo el ácido abiético. Diterpenoides cíclicos de 18 a 20 átomos de C como ácidos, son característicos de plantas vasculares, que dentro de este grupo, así como en otros terpenoides, puede variar el número de carbonos, aunque su origen biogénético sea el proveniente de la polimerización de cinco unidades de carbono.

Los organismos marinos, especialmente las algas, también producen diterpenoides cíclicos. En algas verdes se encuentran diterpenoides acíclicos relacionados al geranil-geraniol y con estructuras monocíclicas como el caulerpol (relacionado con el retinol), constituyente principal de los diterpenoides de algas verdes del género *Caulerpa*. Otros

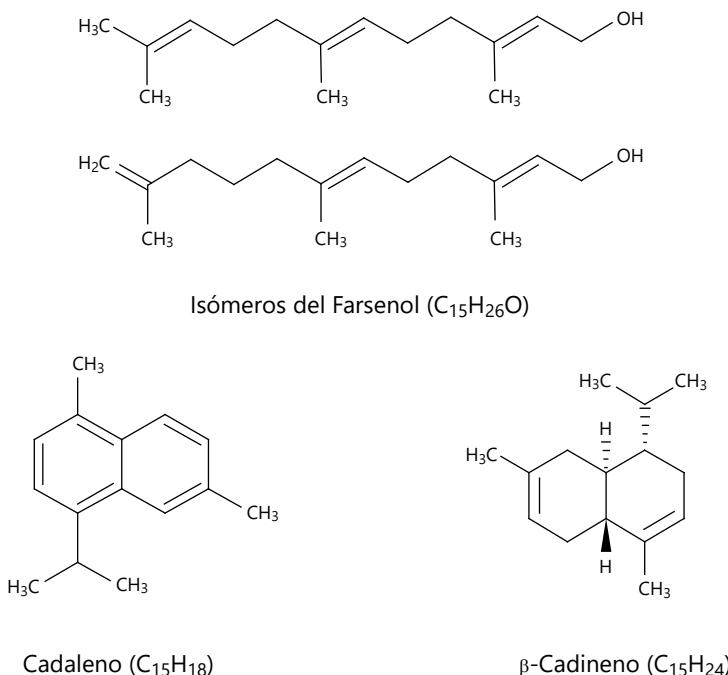


Figura 5. Ejemplos de sesquiterpenos.

diterpenos presentan estructuras cíclicas con dos (manool) o tres (ácido abiético) anillos que son típicos de vegetales superiores.

El diterpenoide acíclico fitol, es el componente más abundante de esta serie (**Figura 6**), está presente como un éster del ácido propiónico en la cadena lateral de las clorofillas a y b, de las cuales puede aislarse por saponificación [19,29,30]. El dihidrofitol o fitanol están presentes en una gran variedad de bacterias. Los hidrocarburos abietano y pimarano son producidos por plantas vasculares, pero también están presentes, en menor cantidad, en organismos marinos (**Figura 6**) [30].

- 4) **Sesterterpenos (C_{25}):** con 25 átomos de carbono (cinco unidades de isopreno) (**Figura 7**). Se encuentran en hongos, insectos, plantas superiores y organismos marinos, pudiendo presentar estructuras abiertas o cíclicas, como el ácido retigeránico aislado de un liquen y la ofiobolina extraída de hongos. Algunos miembros de este grupo con estructuras ramificadas se han aislado de cultivos de diatomeas [31].
- 5) **Triterpenos (C_{30}):** corresponden a seis unidades isopreno, se componen de 30 átomos de carbono, integrantes de estructuras tetracíclicas y pentacíclicas, principalmente. El escualeno ($C_{30}H_{50}$), un hidrocarburo poliinsaturado de cadena abierta presente en tejidos de plantas y animales, es el precursor bioquímico de los triterpenos (**Figura 8**).

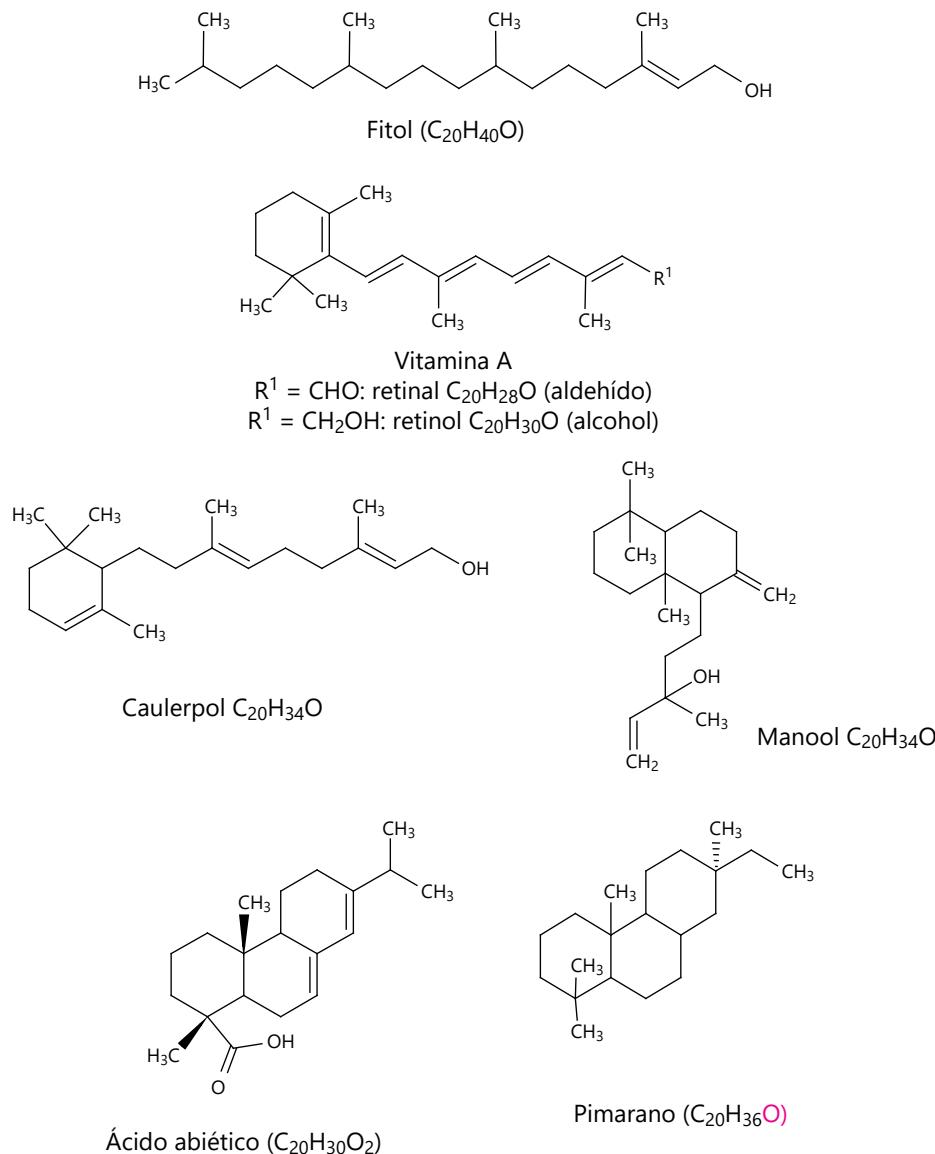
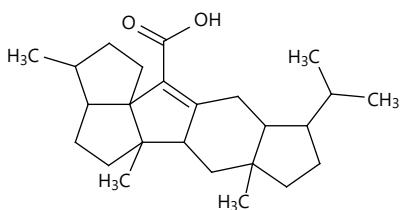


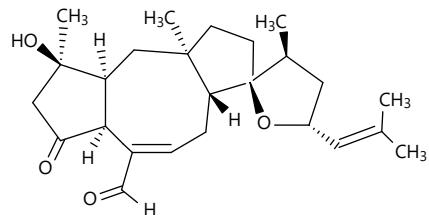
Figura 6. Ejemplos de diterpenos.

Debido a la flexibilidad en su estructura, puede adoptar diferentes conformaciones, de esta manera permiten la formación de compuestos cíclicos, principalmente con cuatro o cinco anillos [19,32,33].

Los **triterpenos tetracíclicos** conforman un grupo conocido como *esteroles* que conservan la cadena lateral de 8 átomos de carbono (Figura 9), mientras que los esteroides son

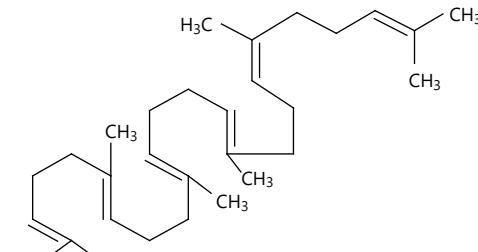
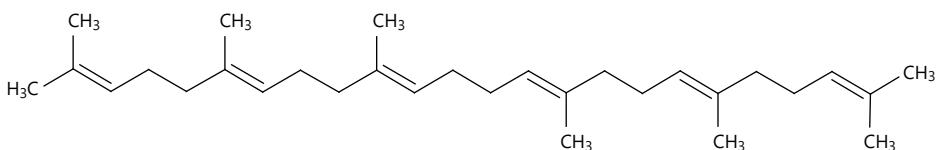


Ácido retigeránico ($C_{25}H_{38}O_2$)



Ofiobolina A ($C_{24}H_{36}O_4$)

Figura 7. Ejemplo de sesterterpenos.



Escualeno ($C_{30}H_{50}$)

Figura 8. Escualeno: precursor de los triterpenos. Nótese que la imagen de abajo representa una de las maneras de doblar la cadena del escualeno indicado en forma lineal en la parte superior de la figura.

compuestos derivados de los anteriores en los cuales ha ocurrido la pérdida total o parcial de la cadena lateral y de los grupos metilos sobre los anillos. Los esteroides se relacionan generalmente a las hormonas sexuales y adenales, mientras que los esteroles se asocian a metabolitos de vegetales y animales.

Los esteroles que han perdido grupos metilos ubicados en los anillos, tienen precursores de 30 átomos de carbono, como el cicloartenol (C_{30}) del cual derivan otros esteroles, por ejemplo, β -sitosterol (C_{29}), (con un etilo adicional en la cadena lateral) y el ergosterol (C_{28}). El lanosterol (C_{30}) que es el precursor del colesterol (C_{27}). El colesterol es el más ampliamente distribuido en animales superiores, algas, fitoplancton y zooplancton, incluyendo diatomeas. El ergosterol (C_{28}), es específico de hongos y se encuentra en algunas microalgas, plantas y animales superiores. En los vegetales superiores existe una

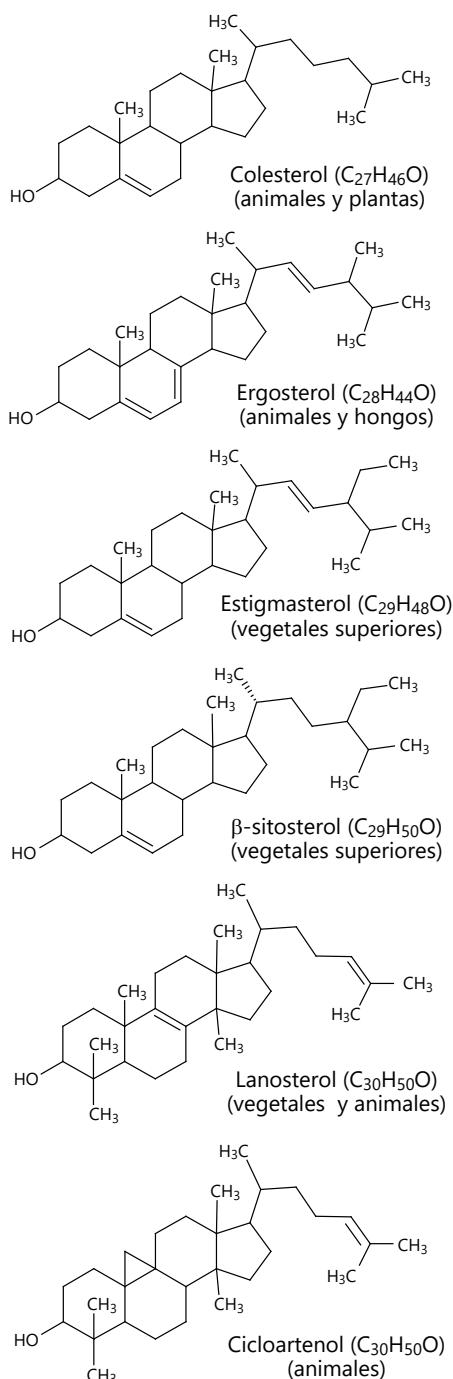


Figura 9. Ejemplos de esteroles tetracíclicos.

mezcla compleja de esteroles, siendo los más abundantes β -sitosterol y estigmasterol (C_{29}). Algunas microalgas también pueden sintetizar esteroles de 29 átomos de carbono [19]. La **Tabla 4** y la **Figura 9** presentan ejemplos de estos compuestos y de algunos organismos donde pueden estar presentes.

La ciclación del escualeno puede formar estructuras con diferentes números de anillos y, por supuesto, diferente estereoquímica. Así, además de compuestos tetracíclicos, tendremos pentacíclicos y tricíclicos variables, como se exemplifica en la **Figura 10** para los pentacíclicos.

Los **triterpenos pentacíclicos** son comunes en plantas superiores y en las membranas celulares de las cianobacterias (algas verdes-azules). Los esqueletos más abundantes incluyen estructuras con los cinco anillos de seis miembros, siendo frecuentes los esqueletos de oleanano (ej. ácido oleanólico) y de ursano (ej. ácido ursólico). En angiospermas son abundantes estructuras con cuatro anillos de seis miembros y uno de cinco miembros representados por los lupanos (ej. lupeol) y hopanos (ej. diploteno).

Varían en la ubicación y la presencia, o ausencia, de grupos metilo. Cuando falta uno o varios grupos metilo se los conoce como *nortriterpenos* y como ejemplo de estos es la andiantanoleanona (C_{29}) aislada del helecho *Adiantum venustum*. Cuando hay carbonos adicionales, se los menciona como *homotriterpenos* (o triterpenos extendidos) y ejemplo de ello es el bacteriohopanepoliol indicado en la **Figura 10**. Los bacteriohopanepoliolos son

Tabla 4. Ejemplos de esteroles y organismos en que están presentes.

<i>Esterol</i>	<i>Ocurrencia</i>
Colesterol (C_{27})	El más importante en animales. Esterol principal en 35 especies de algas rojas, plantas inferiores y bacterias
Ergosterol (C_{28})	Abundante en cinco especies de algas (clorellas). Presente en hongos y levaduras
Campesterol (C_{28})	Presente en plantas terrestres
Brassicasterol (C_{28})	Presente en plantas terrestres
Fucosterol (C_{29})	Dominante en algas marrones, diatomeas
β -sitosterol (C_{29})	Más abundante en plantas terrestres
Estigmasterol (C_{29})	Abundante en plantas terrestres y en microalgas (estigmatofitas y crisófitas), y en algas verdes (clorofitas)
Dinosterol (C_{30})	Dinoflagelados

biosintetizados por varios organismos procariotas (cianobacterias) y ocurren como componentes de la membrana celular; se consideran precursores de otros hopanos extendidos [29,34].

- 6) **Tetraterpenos (C_{40}):** los tetraterpenos o carotenoides, corresponden a 8 unidades de isopreno, forman parte de los pigmentos naturales (debido al sistema de dobles enlaces altamente conjugados) que son los compuestos más comunes dentro del grupo de los tetraterpenos. Son producidos por todos los organismos fotosintéticos, incluyendo plantas superiores, bacterias, algas y hongos, también se encuentran en bacterias no fotosintéticas. El β -caroteno es el ejemplo típico. Por oxidación se transforma a retinal, por lo que es esencial para la formación de la vitamina A o retinol. Los carotenoides oxigenados se conocen como xantofilas, y tienen grupos OH, formando ésteres con diferentes ácidos grasos. Entre estos pigmentos, la variedad estructural implica diferentes estructuras con anillos (ej. caroteno) o sin anillos (ej. licopeno) en los extremos de la cadena conjugada, con diferentes posiciones de los dobles enlaces. El β -caroteno es el más abundante en cianobacteria. Otros ejemplos son licopeno (tomate), fucoxantina (algas) (Figura 11), crustaxantina (crustáceos), alloxantina (flagelados), isorenierateno (esponjas); en plantas superiores se concentran en las hojas y frutos [29].
- 7) **Politerpenos ($> C_{40}$):** más de ocho unidades isopreno ($(C_5H_8)_n$, $n > 8$). Ejercen funciones de protección en las plantas superiores. Como ejemplo, el caucho (Figura 12), constituyente de plantas terrestres que se extrae del árbol *Hevea brasiliensis*, es un polímero elástico y semisólido, y la gutapercha, sustancia polimérica semejante al caucho que se encuentra en árboles del género *Palaquium gutta*. Los politerpenos

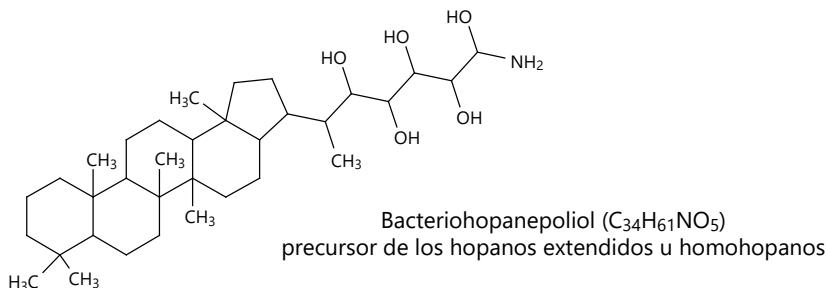
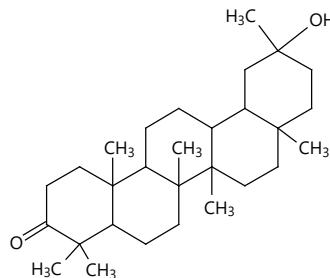
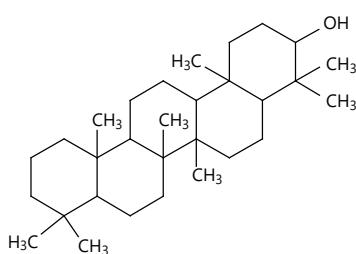
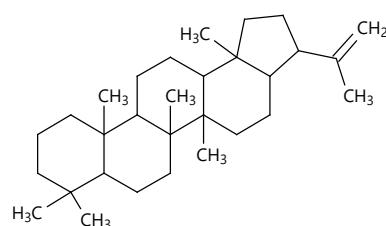
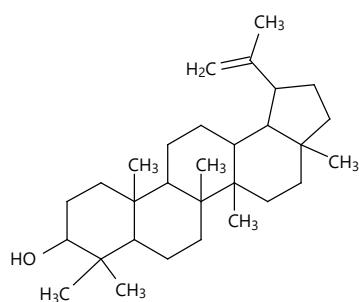
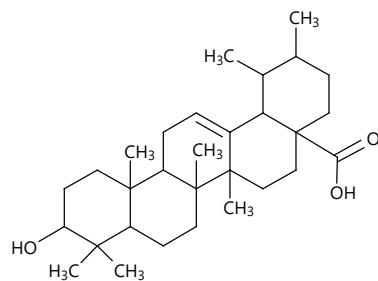
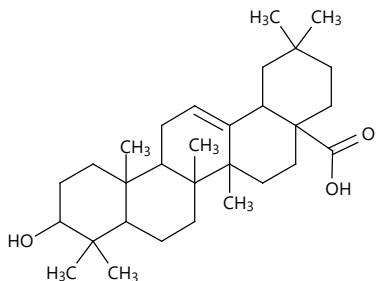


Figura 10. Ejemplos de triterpenos.

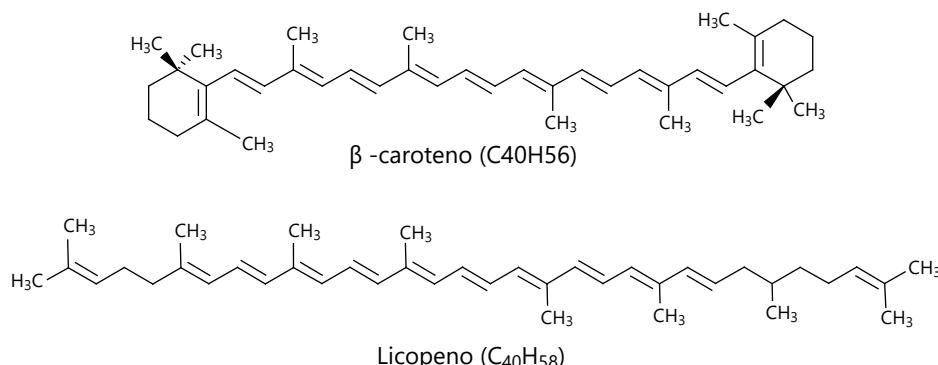


Figura 11. Ejemplos de tetraterpenos.

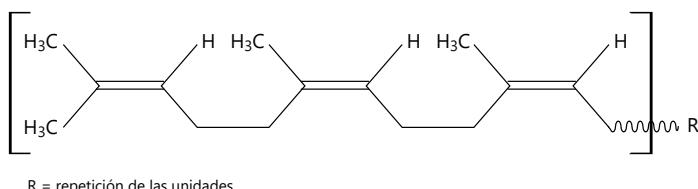


Figura 12. Ejemplo de politerpeno: caucho.

(llamados también poliprenos) son resistentes a los ataques biológicos y químicos [31]. En estos politerpenos la mayoría de los dobles enlaces son cis; pero en el caucho son todas cis y en la gutapercha hay *cis* y *trans*.

1.2.2 Pigmentos tetrapirróticos

Compuestos constituidos por cuatro unidades pirróticas enlazadas por unidades $=CH-$, formando cadenas abiertas o estructuras de anillos. Incluye las clorofillas a, b, a_2 , b_2 , c_1 y c_2 que difieren en los grupos funcionales presentes en las posiciones R^1 , R^2 , R^3 y R^4 (Figura 13a). La más abundante es la clorofila a, cuyo grupo funcional R^4 , corresponde a la cadena fitol (Figura 13b) y está presente en algas, plantas superiores y cianobacterias. Los cambios asociados a este compuesto durante la alteración de la materia orgánica incluyen la hidrólisis de la cadena fitol para la formación de fitano y pristano, cuya abundancia dependerá de las condiciones redox del ambiente de sedimentación (Figura 14). Durante el proceso de formación de los crudos, el magnesio del núcleo pirrótico es sustituido por iones vanadilo (VO^{2+}) o Ni^{2+} , que conduce a porfirinas de V y Ni. Otros metales que pueden sustituir al Mg son Fe y Cu, formando porfirinas de estos dos elementos que se han detectado más abundantemente en carbonos.

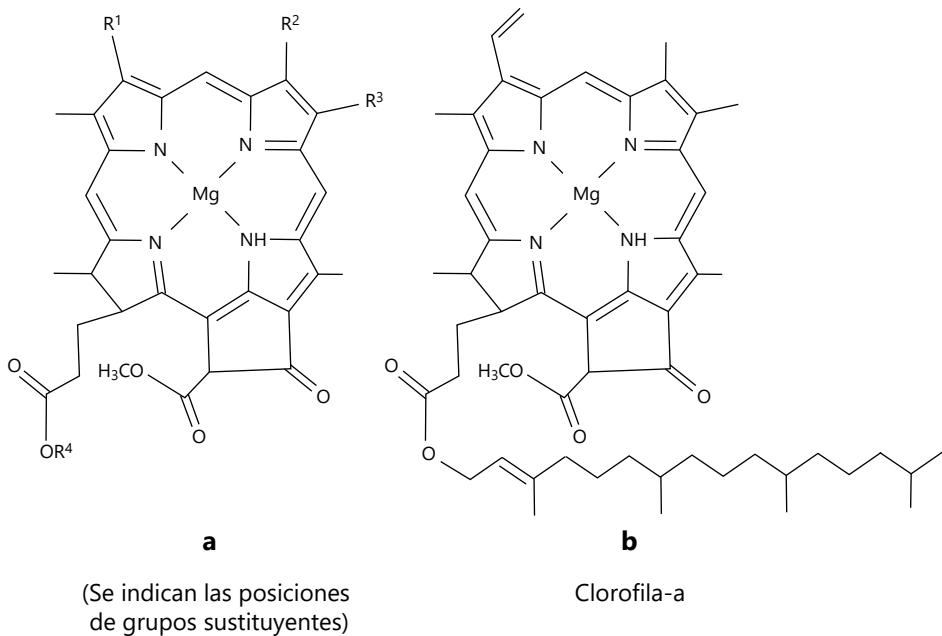
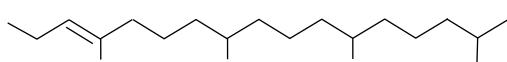


Figura 13. Pigmentos tetrapirrólicos.

En los siguientes párrafos dedicados a lignina, taninos y carbohidratos, hay que aclarar que, si bien no son precursores directos de biomarcadores, es importante ilustrarlos porque se considera que son precursores de algunos marcadores aromáticos. Por otra parte, una alta proporción de núcleos aromáticos y grupos funcionales con oxígeno es característica de querógeno tipo III, proveniente de materia orgánica terrígena.

Cadena Fitol de la clorofila



En ambientes oxidantes o moderadamente oxidantes:

Fitol (oxidación) → Ácido fiténico (reducción) → Pristeno (hidrogenación) → Pristano (C_{19})

En ambientes reductores o moderadamente reductores:

Fitol (hidrogenación) → Dihidrofitol (pérdida de agua + hidrogenación) → Fitano (C_{20})

Figura 14. Generación de pristano y fitano de la cadena fitol de la clorofila de acuerdo a las condiciones redox del ambiente de sedimentación [adaptado de 19].

1.2.3 Lignina

Junto con la celulosa y la hemicelulosa, la lignina forma parte de los tejidos de sostén de las plantas vasculares. Es un polímero orgánico de alta masa molecular, constituido por estructuras aromáticas del tipo fenólico (**Figura 15**). La lignina es sintetizada por reacciones de condensación que involucran deshidrogenación, deshidratación, esterificación y otras, de alcoholes y fenoles. En condiciones aeróbicas, la lignina puede ser alterada por hongos, y en condiciones anaeróbicas es resistente a la degradación microbial. Durante la sedimentación, algunos de sus grupos funcionales terminales (OH y metilo) podrían perderse originando estructuras menos polares [31].

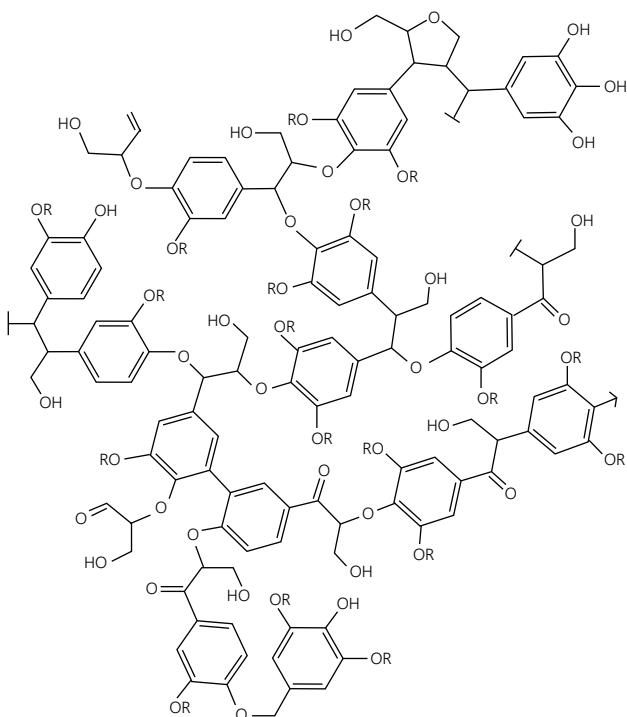
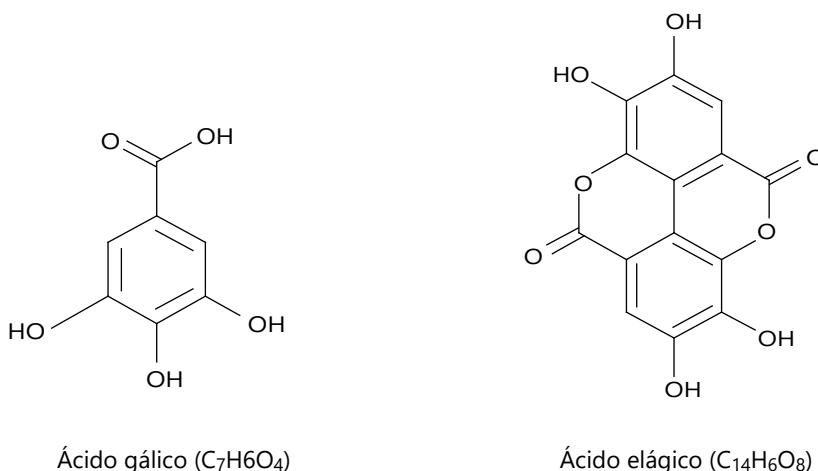


Figura 15. Fragmentos de la estructura hipotética de la lignina.

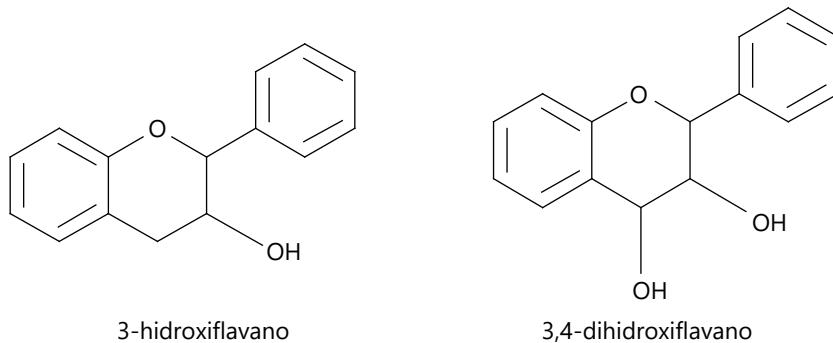
R = H, CH₃, C₂H₅ [adaptado de 31].

1.2.4 Taninos

Al igual que la lignina, son compuestos aromáticos naturales de alta masa molecular, y se clasifican en hidrolizables y condensados. Los hidrolizables son los que separan, por tratamiento, en medio ácido o procesos enzimáticos, el ácido gálico y su dímero ácido elágico (**Figura 16**). Los condensados no se degradan por tratamiento ácido y, por lo

**Figura 16.** Estructura de los ácidos gálico y elágico.

contrario, polimerizan más su estructura. Son polímeros derivados de 3-hidroxiflavano y 3,4-dihidroxiflavano (**Figura 17**). Están ampliamente distribuidos en dicotiledóneas leñosas y ejercen una función protectora para infecciones de hongos y parásitos. También pueden encontrarse en hongos y algas. Su función protectora los hace resistentes al ataque bacteriano, por lo que se extrae a su presencia en los sedimentos [19,29].

**Figura 17.** Estructura de flavonoides y derivados.

1.2.5 Carbohidratos

Nombre colectivo de las azúcares y sus polímeros. Corresponden a polihidroxialdehídos y polihidroxicetonas de 5 o 6 átomos de carbono. La unidad básica son los monosacáridos, también denominados azúcares simples; están constituidos por una

sola unidad de polihidroxialdehído o de polihidroxicetona. Los más abundantes en los vegetales superiores son el almidón, la celulosa y la quitina, otros carbohidratos son hemicelulosa y pectinas (**Figura 18**), que forman parte de las estructuras de sostén. El almidón, la forma principal de almacenamiento de combustible en la mayoría de los vegetales, difiere estructuralmente de la celulosa en las uniones de las unidades de glucosa. Los polímeros son insolubles en agua, pero sus monómeros, dímeros y trímeros obtenidos por hidrólisis (unidades C-5 o C-6) son solubles. En ausencia de actividad enzimática, la hidrólisis de los carbohidratos poliméricos es lenta. Los hongos y bacterias pueden degradar a la celulosa y la hemicelulosa en condiciones aeróbicas. Bajo condiciones anaeróbicas, los organismos utilizan la fermentación como vía de degradación [19,31]. Los carbohidratos, en especial los monómeros, hasta pentámeros, forman parte de estructuras conjugadas con terpenos y otros metabolitos, precursores de biomarcadores.

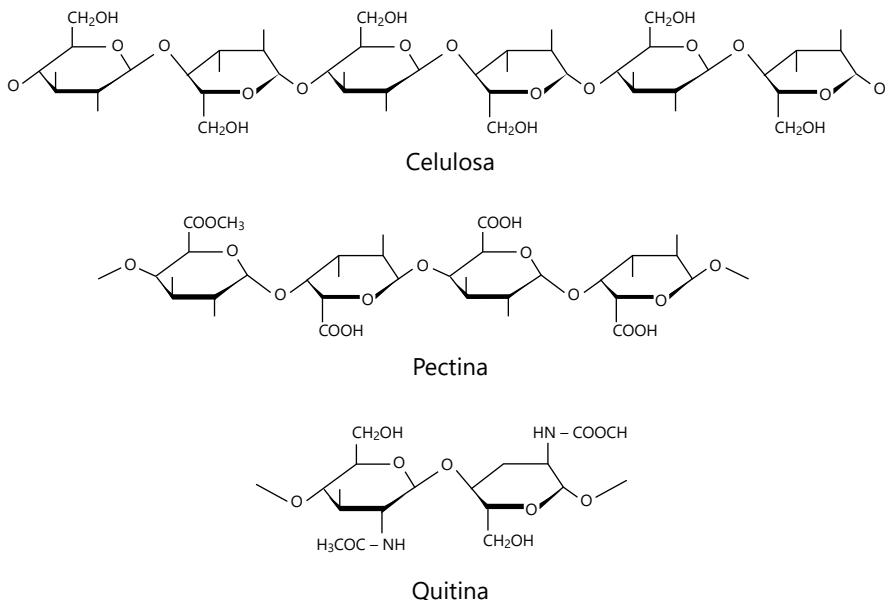


Figura 18. Ejemplo de carbohidratos (representaciones de fragmentos de las moléculas).

1.3 Estructura química de los biomarcadores

Siendo los biomarcadores derivados de precursores biológicos, sus estructuras moleculares se relacionan fuertemente. Así, se utilizará la misma nomenclatura de los precursores en la caracterización de las sustancias utilizadas como biomarcadores. Sin embargo, los precursores son frecuentemente compuestos oxigenados y estos originan

los biomarcadores que han perdido la oxigenación, es decir, son hidrocarburos. Por ello, los terpenos y esteroles (precursores) se transforman en terpanos y esteranos (biomarcadores).

A pesar de la variedad de clases y de estructuras dentro de cada clase de los compuestos en la biomasa indicada en la sección 1.2, solo algunos compuestos derivan a biomarcadores utilizables. Es así como la abundancia relativa de ciertos biomarcadores es indicativa no solo del origen del crudo, sino además, de las condiciones del proceso que ha sufrido la biomasa hasta convertirse en hidrocarburo.

Las condiciones ambientales (geológicas) permiten transformaciones adicionales en las estructuras de los precursores, además de reducirlos a los hidrocarburos biomarcadores. Así, por ejemplo, es frecuente la migración de los grupos metilo de los esqueletos de los terpenos precursores en los terpanos biomarcadores, así como la inclusión de cadenas de átomos de carbono (conocido como terpanos extendidos u **homoterpanos**, u **homosteranos** o la eliminación de carbonos (en general, grupos metilo) que da origen a **norterpano o norestero**s, o la deshidrogenación dando lugar por ejemplo, a **esteranos** (*o esteroides, como se les reconoce más en geoquímica*) **mono o triaromáticos**.

Evidentemente, las estructuras más estables entre los precursores son los hidrocarburos y entre ellos *n*-alcanos, por lo que alcanzan su característica de biomarcador. De ello da fe su mayor concentración con relación a otros biomarcadores. Junto con hidrocarburos de cadena lineal, existen los de cadena ramificada que provienen de unidades de isopreno, precursores de terpenoides. Tomando en cuenta su abundancia relativa, pueden relacionarse con la fuente que le dio origen de la siguiente manera:

En cuanto a los alkanos lineales (*n*-alcanos), son de origen frecuente en:

- 1) Algas de ambiente lacustre: *n*-C₂₃ a *n*-C₃₁.
- 2) Plantas superiores en ambiente terrígeno: *n*-C₂₇, *n*-C₂₉, *n*-C₃₁.
- 3) En el intervalo de C₂₅ a C₃₃, con predominancia de número de carbono impar, pueden generarse de plantas superiores, o por la desfuncionalización de ácidos, alcoholes o esteres de número de carbono par, bajo condiciones subóxicas - disóxicas (**Figura 2**).
- 4) En el intervalo de C₁₅ a C₁₇, con predominancia de número de carbono impar, se derivan de alcoholes o de los ácidos grasos presentes en algas.
- 5) Con predominancia de número de carbono par, en sedimentos del tipo carbonatos o evaporitas (*n*-C₁₆ a *n*-C₃₀), son el resultado de la reducción de *n*-ácidos grasos, *n*-alcoholes o esteres de número de carbono par (**Figura 2**), en ambientes anóxicos - euxínicos.
- 6) Sin predominancia par o impar, en el intervalo de C₄₀ a C₅₀, son probablemente derivados de plantas superiores, como hidrocarburos libres o ceras típicas de las plantas superiores.
- 7) Los *n*-alcanos generados durante la maduración de la materia orgánica y analizados en el rango de *n*-C₁₅ a *n*-C₃₇, no presentan predominancia par o impar en el número

de átomos de carbono). Esto es consecuencia del avance de la madurez térmica que genera nuevos *n*-alcanos a partir del querógeno, con lo que se pierde la predominancia par o impar que se hereda de los organismos vivos.

- 8) Los *n*-alcanos con más de 40 átomos de carbono (pueden llegar hasta unos 100 átomos de carbono) son de fuente terrígena, probablemente generados por la alteración diagenética de ceras cuticulares y macromoléculas alifáticas como suberina y cutina derivadas de plantas de fuente terrígena.
- 9) En rocas con poco aporte de materia orgánica terrígena, los algaenanos (material químicamente resistente a alteración por bacterias o alteración química, presente en algas) son la fuente más importante de *n*-alcanos de alta masa molecular > C₃₃ en muchas algas [15].

En general, el predominio de *n*-alcanos con número par de carbono en el intervalo C₂₀ a C₃₀ se asocia a sedimentos carbonáticos y evaporíticos en condiciones anóxicas y a la reducción de alcoholes grasos o de ácidos grasos, mientras que para el intervalo C₁₂ a C₂₄, la predominancia par se relaciona a ambientes anóxicos (lacustre o marinos), y son productos metabólicos de los organismos presentes en el ambiente de sedimentación [19].

Se ha detectado *n*-alcanos de cadena corta (C₁₄-C₂₀) con mayoría de aquellos de número par de átomos de carbono, en material vegetal provenientes de árboles, pastos y suelos de Australia y su presencia se ha atribuido a la quema de biomasa, que generaría tanto *n*-alcanos de cadenas largas con predominio de número de átomos de carbono impar, como *n*-alcanos de cadena corta con predominio par de átomos de carbono. La propuesta de una fuente primaria para estos *n*-alcanos, está basada en resultados experimentales, a través del estudio de la abundancia y distribución de *n*-alcanos y de la composición isotópica de compuestos individuales en plantas y suelos, lo que permite proponer el origen mixto de estos alcanos: quema de la biomasa y fuente primaria de la vegetación de la zona. Se menciona que la presencia de hidrocarburos con predominio par en el número de carbonos puede provenir de ceras cuticulares [35].

En la sección 1.2 se ha indicado una variedad de compuestos con el nombre general de terpanos que están presentes en la biomasa, los cuales forman parte de biomarcadores importantes. De ellos, tomando en cuenta la estructura química, pueden clasificarse en dos grandes grupos: los alifáticos y los aromáticos. Dentro de cada grupo existen clasificaciones adicionales según la secuencia estructural que presentan (**Figura 19**). En los alifáticos, los hay de cadenas abiertas (*n*-alcanos: indicados arriba e isoprenoides acíclicos), o formando ciclos, los isoprenoides alicíclicos, representados por terpanos (tri y pentacíclicos) y **esteranos** (tetracíclicos). En los biomarcadores aromáticos están esteranos mono y triaromáticos.

Adicionalmente, existe un segundo grupo, de compuestos orgánicos identificados como marcadores aromáticos (**Figura 19**), de cuyas estructuras no hay suficientes evidencias para establecer su origen a partir de un algún producto natural precursor y, por lo tanto,



Figura 19. Clasificación de los biomarcadores, marcadores aromáticos y diamandoideos.

no pueden ser clasificados como biomarcadores. Estos marcadores aromáticos se utilizan principalmente para determinar la madurez en crudos y bitúmenes, basado en relaciones dependientes de la estabilidad térmica de los isómeros de distintos compuestos aromáticos; por ejemplo, naftaleno y fenantreno y sus derivados metilados, y de compuestos con azufre en su estructura como dibenzotiofeno y sus derivados metilados.

Un tercer grupo integrado por compuestos tampoco clasificados como biomarcadores, pero utilizados para los mismos propósitos, son los **diamandoideos** (**Figura 19**), que corresponden a estructuras fusionadas de cicloalcanos. Están constituidos por unidades repetidas de diez átomos de carbono que conforman un sistema de jaula tetracíclica. Se denominan diamandoideos porque su estructura carbono-carbono constituye la unidad repetición fundamental en la estructura reticular del diamante ($C_{4n}+6H_{4n+12}$) [36]. Están presentes en crudos y condensados, y son en especial utilizados para estimar la conversión de crudo a gas (craqueo de crudo).

Apunte 1.5

*Petróleo: roca-aceite, del latín *petra* (roca) y *oleum* (aceite).*

Cualquier acumulación natural de material en estado gaseoso, líquido, semisólido o sólido compuesto por hidrocarburos, con menores cantidades de nitrógeno, oxígeno y azufre y metales como V y Ni. *Fracción sólida:* asfalto, bitumen. *Fracción gaseosa:* gas natural. *Fracción líquida:* crudo. El petróleo (crudo y gas) corresponde a los hidrocarburos en estado líquido y gaseoso a condiciones de PVT del yacimiento.

Crudo: mezcla de hidrocarburos (saturados y aromáticos) y de compuestos orgánicos heteroatómicos poliaromáticos de estructuras complejas y de alta masa molecular (resinas y asfaltenos), que contienen enlaces heteroatómicos (nitrógeno, azufre y oxígeno).

Gas natural: corresponde a los gases generados durante la maduración del querógeno en la roca fuente. La cantidad de gas generado depende del tipo de querógeno y la madurez alcanzada por la roca fuente. Los gases corresponden a metano (CH_4), etano (C_2H_6), propano (C_3H_8), butanos ($n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$).

Gas seco: constituido predominantemente por metano ($\geq 90\%$ o superior).

Gas húmedo: contienen 50 % o más de propano y butanos.

Apunte 1.6

Roca fuente (roca madre): Roca con capacidad de generar y expulsar cantidades suficientes de hidrocarburos para formar acumulaciones de crudo y gas. Descrita en términos de cantidad (contenido total de carbono orgánico -COT-), calidad (tipo de querógeno) y madurez (etapa de generación alcanzada) de la materia orgánica.

Roca fuente potencial: en una etapa inmadura para generar bitumen.

Roca fuente efectiva: ha generado y expulsado cantidades apreciables de bitumen.

Roca fuente agotada: en la etapa posterior a la evolución térmica que ya generó y expulsó cantidades apreciables de bitumen.

Roca yacimiento: rocas con suficiente porosidad y permeabilidad para almacenar y permitir el movimiento de fluidos (crudo, gas, agua). Esta roca posee una posición estratigráfica o estructural adecuada (sellada), contiene hidrocarburos (porosidad) y permite el movimiento de los fluidos (permeabilidad) para producir crudo o gas en cantidades comerciales.

1.4 Biomarcadores: identificación y análisis

La concentración de los biomarcadores, al igual que la correspondiente a los marcadores aromáticos y a los diamandoídes tanto en bitúmenes como crudos, es variable, ya que depende del ambiente de sedimentación, de la madurez de la roca fuente y de la alteración del crudo en el yacimiento. Su contenido es bajo, exceptuando los *n*-alcanos ($> 10\%$) y en la **Tabla 5** se presenta el nivel de concentración promedio de algunos de estos compuestos en crudos [37]. Teniendo en cuenta que entre los biomarcadores algunos presentan anillos aromáticos, estos últimos se han ubicado dentro de los aromáticos en la **Tabla 6**, que presenta ejemplos de algunos biomarcadores (alifáticos y aromáticos), marcadores aromáticos y diamandoídes y las relaciones *m/z* para su identificación.

Debido a sus bajas concentraciones y por ser parte de una mezcla compleja, para su separación e identificación se requieren técnicas como cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM), a partir de lo cual se obtiene las distribuciones y características de los componentes, denominadas fragmentogramas o cromatogramas de masas, que muestran relaciones masa / carga (m/z) específicas en función del tiempo de retención en cromatografía. De esta manera se detectan compuestos de diferentes masas moleculares que se fragmentan para formar un ion particular identificador del fragmento, del cual se infiere la estructura completa del marcador. La **Figura 20** muestra algunos ejemplos de estos compuestos y sus fragmentos identificadores. En los siguientes capítulos, se describen los distintos compuestos que ahora se presentan solo como ejemplo para su caracterización, a partir de las relaciones m/z específicas [38,39].

Para la identificación de estos compuestos mediante cromatografía de gases acoplada a masa, existen dos métodos para el análisis: 1) el denominado monitoreo de iones seleccionados (*Selected Ion Monitoring: SIM*), el más común, que consiste en seleccionar los iones de interés en los cromatogramas de masas, y 2) el llamado método de iones totales (*Full Scan FS*), en el cual se analizan la totalidad de los iones de la muestra y se obtienen los cromatogramas de masas y los espectros de masas correspondientes; este método tiene menor sensibilidad que el método SIM. Los *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos, gracias a su estructura más simple, y a su concentración en el crudo, pueden separarse e identificarse con una técnica más sencilla, el análisis de cromatografía de gases con detector de ionización a la llama (*Flame Ionization Detector: FID*) [11].

1.5 Aplicaciones de los biomarcadores

Los biomarcadores tienen aplicaciones en áreas distintas a la geoquímica del petróleo, lo que demuestra el amplio espectro de uso de estos compuestos en varias disciplinas, como por ejemplo en la geoquímica ambiental. En el área ambiental se aprovechan en los análisis de derrames de hidrocarburos, en los estudios de la biorremediación o de la

Tabla 5. Concentración de biomarcadores (concentración relativa peso/peso) en crudos [37].

Biomarcador	Concentración
<i>n</i> -Alcanos	16
Isoprenoides acíclicos	6
Pristano + Fitano*	0,5
Terpanos tricíclicos	0,3
C_{30} 17 α ,21 β -Hopano**	0,02
Esteranos alifáticos	0,3
Diasteranos (esteranos rearreglados)	0,04
Esteranos monoaromáticos	0,15
Esteranos triaromáticos	0,1
Hopanos aromáticos	0,02
Benzohopanos	0,03

* Su concentración se presenta de forma separada dentro del grupo de los isoprenoides acíclicos por ser lo de mayor utilidad en geoquímica.

** Los hopanos pertenecen al grupo de los terpanos pentacíclicos y el C_{30} 17 α ,21 β -hopano es el más abundante de la serie de los hopanos (C_{27} - C_{30}) tanto en bitúmenes como en crudos.

Tabla 6. Relaciones masa/carga (*m/z*) o iones característicos utilizados para la detección e identificación de biomarcadores y marcadores aromáticos [11,39,40,41].

<i>Biomarcador y Marcador</i>	<i>Compuestos</i>	<i>m/z</i>
Alifáticos	<i>n</i> -alcanos, pristano, fitano*	85, 99, 113
	pristano y fitano*	183
	terpanos tricíclicos, tetracíclicos y pentacíclicos	191
	metilhopanos	205
	(2 <i>α</i> -metilhopanos, β -metilhopanos)**	
	hopanos desmetilados (25-norhopanos)	177
	esteranos regulares	217, 218
	diasteranos	217, 259
	metilesteranos	231
	adamantano	135
Diamandoides	metiladamantano (C_1 - metiladamantano)	136
	dimetiladamantano (C_2 - alquiladamantano)	149
	trimetiladamantano (C_3 - alquiladamantano)	163
	tetrametiladamantanos	177
	diamantano	188
	metildiamantano	135
	dimetiladamantano	149
	trimetiladamantano	163
	tetrametiladamantano	177
	triamantano	240
Biomarcador	esteroides monoaromáticos	253
	esteroides triaromáticos	231
	naftaleno (N)	128
	metil naftaleno (1-MeN, 2-MeN)***	142
	dimetilnaftalenos (1,5-DMeN, 2,6-DMeN, 2,7 DMeN)***	156
	trimetilnaftalenos (1,3,5-TMeN, 1,4,6-TMeN, 2,3,6-TMeN)***	170
	tetrametilmetilnaftaleno (TeMeN)****	184
	fenanreno (Fen)***	178
	metilfenanrenos (1-MeFen, 2-MeFen, 3-MeFen, 9-MeFen)***	192
	dimetilfenanreno (C_2 -Fen)****	206
Marcador	trimetilfenanreno (C_3 -Fen)****	220
	1-metil, 7-isopropilfenanreno	219
	dibenzotiofeno (DBT)***	170
	metildibenzotiofenos (1-MeDBT, 2-MeDBT, 3-MeDBT, 4-MeDBT)***	198
	dimetildibenzotiofeno (C_2 - dibenzotiofeno)****	212
	perileno*	253

* Los *n*-alcanos, pristano y fitano se detectan a través de CG-FID: cromatografía de gases con detector de ionización a la llama. Adicionalmente por cromatografía de gases con detector de masas se utilizan los iones correspondientes indicados en la tabla (*m/z* 85, 99, 113 y 183).

** metilhopanos: hopanos con un grupo metilo adicional en el carbono 2 o 3 del anillo A en las posiciones 2*α*-metilhopanos y 3*β*-metilhopanos, lo que incrementa el *m/z* 191 de los hopanos a *m/z* 205.

*** MeN = metilnaftaleno, DMeN: dimetilnaftaleno, TMeN = trimetilnaftaleno, Fen = fenanreno, MeFen = metilfenanreno, DBT = dibenzotiofeno, MeDBT = metildibenzotiofeno.

**** Sin ubicación específica de los grupos metilo.

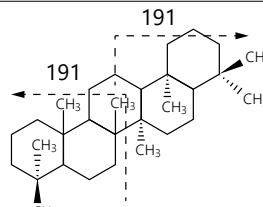
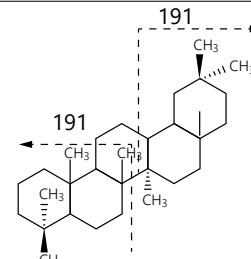
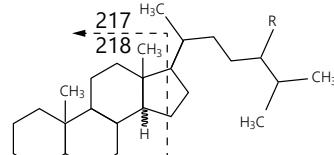
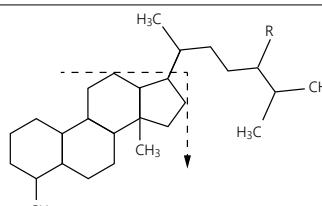
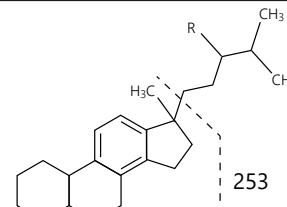
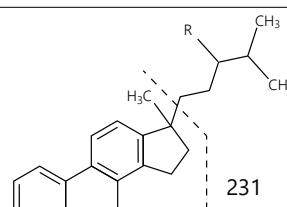
Biomarcador	masa/carga (<i>m/z</i>)	iones característicos (<i>m/z</i>)
Gammacerano	$C_{30}H_{52}$ masa = 412,7	
Oleanano	$C_{30}H_{52}$ masa = 412,7	
Esteranos regulares	$C_{27}H_{47}+R$ masa = 371,6+R	
Diasteranos	$C_{27}H_{47}+R$ masa = 371,6+R	
Esteranos monoaromáticos	$C_{24}H_{35}+R$ masa = 325,5+R	
Esteranos triaromáticos	$C_{24}H_{29}+R$ masa = 317,5+R	

Figura 20. Ejemplos de algunos iones característicos (*m/z*) para la detección e identificación de biomarcadores [11].

Apunte 1.7 [25]

Algunas recomendaciones para la nomenclatura

Para la identificación básica de estos compuestos se utiliza X como un número cualquiera. Así, C_{xx} se usa para describir cuantos átomos de carbono hay en la estructura, por ejemplo, C₃₀-hopano; que se refiere un compuesto que presenta el esqueleto del hopano (ver sección 2.3.4.3.1) de treinta átomos de carbono. La representación C-X, se refiere a la posición particular de un átomo de carbono en la estructura de un compuesto. Por ejemplo, C-25 en los hopanos, corresponde al átomo de carbono que ocupa la posición 25, de acuerdo a la numeración en la nomenclatura.

Estereoquímica: estudia de la distribución espacial de los átomos que componen las moléculas.

Isómeros: representan compuestos con igual composición química pero diferente estructura y, por tanto, diferentes propiedades. En estereoquímica se denominan estereoisómeros.

- *Estereoisómeros:* moléculas que presentan la misma constitución y secuencia en la unión de los átomos, pero difieren en la orientación espacial de sus átomos constituyentes.
- *Enantiómeros:* estereoisómeros de imagen especular no superponible (cada uno es la imagen especular del otro, y no pueden superponerse en el espacio).
- *Diasteroisómeros:* estereoisómeros que no tienen una imagen especular entre ellos.

Prefijos

- *Homo:* prefijo indicativo que la molécula derivada de una estructura dada, tiene átomos de carbono adicionales en el esqueleto base, y dependiendo del número de esos carbonos se utilizan los prefijos: *bis* (*o di*), *tris* (*o tri*), *tetraquis* (*o tetra*), *pentaquis* (*o penta*, así sucesivamente). Nótese que los que están entre paréntesis son los más frecuentes. *Hopano extendido (homohopano)* indica carbonos adicionales en la estructura del hopano sin especificar ni la ubicación ni el número de esos carbonos. En particular, para los hopanos, un C₃₀ homohopano se refiere a la extensión de la cadena lateral que está en C-21.
- *Nor:* prefijo indicativo de la falta de uno o varios carbono(s) en la estructura molecular original y dependiendo de cuantos átomos faltan se usan los prefijos: *bisnor* (*o dinor*), *trisnor* (*o trinor*), así sucesivamente. Por ejemplo: 28,30-bisnorhopano: faltan los carbonos en posición 28 y 30 o (C-28 y C-30), del esqueleto del hopano.
- *Neo:* indica un grupo metilo desplazado de la posición biogénética original, por ejemplo de C-18 a C-17 en los hopanos.
- *Seco:* utilizado para indicar clivaje de un enlace entre dos átomos de carbono (C-C).
- *Benzo:* un anillo bencénico en la estructura.
- *α:* es la orientación de un átomo o grupo de átomos que se aleja del plano de observación de un carbono asimétrico que lo contiene. Se indica con líneas segmentadas en la representación gráfica de las moléculas.
- *β:* es la orientación de un átomo o grupo de átomos que se acerca al plano de observación de un carbono asimétrico que lo contiene. Se indica con líneas gruesas (cuñas) en la representación gráfica de las moléculas.
- *R:* configuración de un carbono asimétrico en enantiómeros cuyos sustituyentes de mayor a menor van en dirección de las agujas del reloj.
- *S:* configuración de un carbono asimétrico en enantiómeros cuyos sustituyentes de mayor a menor van en dirección contraria a las agujas del reloj.

contaminación doméstica e industrial por compuestos orgánicos. Otras áreas de aplicación son la arqueología y el arte, ya que muchas civilizaciones antiguas utilizaron el bitumen como pegamento o como pigmento para sus pinturas. En estos casos se puede extraer el bitumen del material arqueológico y analizar los biomarcadores, permitiendo, incluso, determinar la proveniencia del bitumen utilizado [5].

Ahora, entrando al tema que nos interesa en este texto, los biomarcadores en la geoquímica del petróleo, se analizan en el bitumen extraído de las rocas fuente o del crudo. En las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos se analizan compuestos específicos (*n*-alcanos, terpanos, esteranos, esteranos mono y triaromáticos) y su patrón de distribución (huella dactilar) ofrece información importante sobre su origen y de los cambios a que se sometieron, como consecuencia de la maduración durante la generación de los hidrocarburos.

Los biomarcadores permiten determinar la calidad de crudos en pozos exploratorios e identificar procesos secundarios que los afectan en los yacimientos. Además, proporcionan correlaciones crudo-crudo y crudo-roca fuente, todo ello con el objeto de precisar las reservas en un campo petrolero o en parte de este. Cuando no se dispone de muestras de rocas fuente candidatas, la distribución de los biomarcadores en el crudo puede utilizarse para inferir las características de la roca que generó el petróleo, sin examinarla.

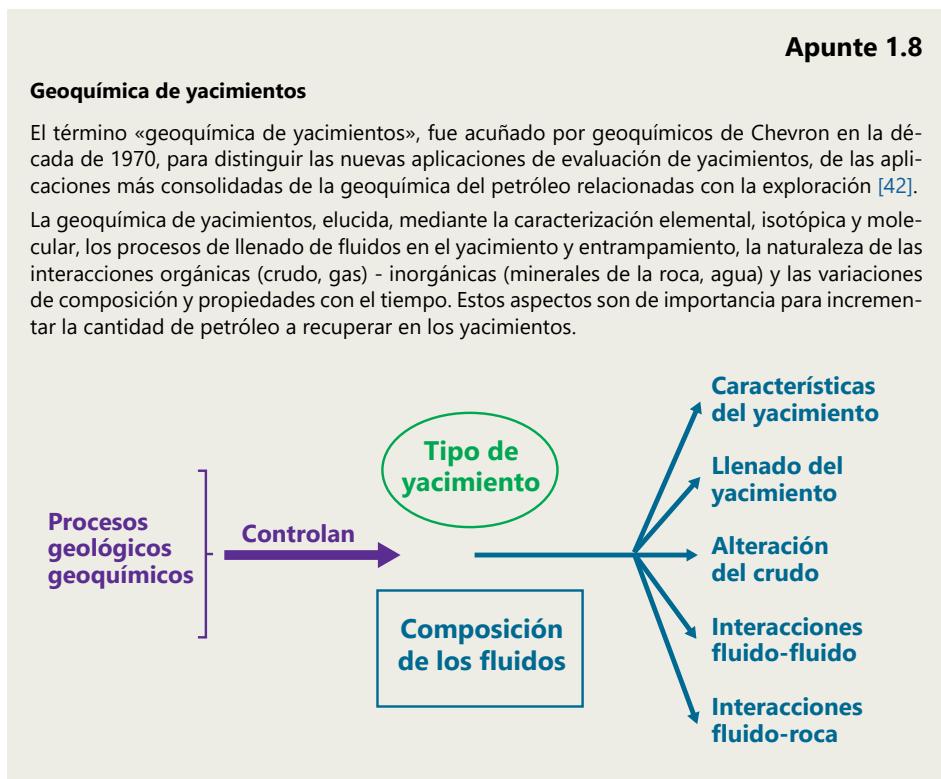
En la producción se utilizan para estimar la calidad del crudo, y para establecer la continuidad lateral o vertical, o la compartimentalización de los yacimientos. También delimitan, en conjunto, el seguimiento en la calidad del crudo durante la producción o en el rastreo de la producción cuando se extrae el crudo simultáneamente de varios intervalos productores, lo que se denomina producción en conjunto.

Apunte 1.8

Geoquímica de yacimientos

El término «geoquímica de yacimientos», fue acuñado por geoquímicos de Chevron en la década de 1970, para distinguir las nuevas aplicaciones de evaluación de yacimientos, de las aplicaciones más consolidadas de la geoquímica del petróleo relacionadas con la exploración [42].

La geoquímica de yacimientos, elucida, mediante la caracterización elemental, isotópica y molecular, los procesos de llenado de fluidos en el yacimiento y entrampamiento, la naturaleza de las interacciones orgánicas (crudo, gas) - inorgánicas (minerales de la roca, agua) y las variaciones de composición y propiedades con el tiempo. Estos aspectos son de importancia para incrementar la cantidad de petróleo a recuperar en los yacimientos.



La **Tabla 7** presenta algunos de los usos de los biomarcadores en la caracterización de rocas fuente y de crudo. De los indicadores de roca fuente, se obtiene información del ambiente de sedimentación en función del tipo de organismos al cual ha pertenecido la biomasa, el cual resulta de las condiciones del ecosistema donde habitaban los organismos: pH, contenido de oxígeno (Eh), salinidad, temperatura, evolución en el tiempo geológico y otras características que definen el hábitat del organismo precursor. Sin embargo, el ambiente de sedimentación va a depender tanto de la materia orgánica sedimentada propia del ecosistema (*autóctona*) como de la transportada (*alóctona*). Las interpretaciones obtenidas de estos estudios se aplican tanto en la exploración como en la producción de hidrocarburos.

Apunte 1.9 [19]

Algunos términos utilizados para la materia orgánica sedimentada

- *Materia orgánica autóctona*: propia del ambiente de sedimentación.
- *Materia orgánica alóctona*: transportada desde otros ambientes.
- La materia orgánica *autóctona*, como la *alóctona*, puede ser aportada, disuelta o como partículas, definidas de manera operacional:
- *Materia orgánica disuelta (MOD)*: es la materia orgánica en las aguas que pasa a través de filtros menores a 0,45 µm. Comprende material soluble y material en estado coloidal.
- *Materia orgánica en partículas (MOP)*: corresponde a la materia orgánica que se retiene en filtros de poro menores a 0,45 µm.

Algunos ejemplos de biomarcadores y marcadores aromáticos utilizados para establecer la fuente de la materia orgánica, condiciones del ambiente de sedimentación y edad de la roca generadora se presentan en la **Tabla 8**. La mayoría de los terpanos utilizados pertenecen al grupo monoterpanos (ej. pristano y fitano) y triterpanos (modificados o no). En algunos casos también han sido utilizados diterpanos (ej. cadaleno), o polímeros de ciertas estructuras terpélicas (bicadinano).

Resumiendo, los biomarcadores en un crudo pueden revelar información sobre: 1) los tipos y precursores de la materia orgánica presente en la roca fuente (bacterias, algas, plantas superiores); 2) la cantidad relativa de materia orgánica para la generación de crudo y de gas en el querógeno fuente; 3) la edad de la roca fuente; 4) el ambiente de sedimentación y sus condiciones, como por ejemplo, marino, lacustre, fluvio-deltaico o hipersalino; 5) la litología de la roca fuente (calizas, lutitas, margas); 6) la madurez térmica de la roca fuente durante la generación y, 7) la migración y el grado de alteración por biodegradación. Ejemplos de biomarcadores específicos para algunas de estas aplicaciones se presentan en la **Tabla 9**.

1.6 Madurez térmica y sus consecuencias

Una de las aplicaciones de más relevancia es la relativa a la madurez térmica de la roca fuente, ya que, desde el punto de vista de exploración, la madurez permite sugerir si la

Tabla 7. Uso de los biomarcadores en la caracterización de rocas fuente y crudos [10,11,37].

Determinación de:	Asociado a:
Origen de la materia orgánica	Organismos en ambientes marinos, lacustres o terrígenos y, por ende, una mezcla de fuentes. En caso de mezclas se denomina materia orgánica mixta
Ambiente de sedimentación	Ambiente de sedimentación y preservación de la materia orgánica. Principalmente acuáticos marino, lacustre, fluvio-deltaico
Litología de la roca fuente	Predicción de la litología de la roca fuente. Los biomarcadores en crudo son diagnósticos para calizas, lutitas, margas
Condiciones paleoambientales de sedimentación	<ol style="list-style-type: none"> 1. Variación de la salinidad del ambiente de sedimentación asociada al tipo de organismo: los halófilos (tolerantes a altas concentraciones de sal), permiten diferenciar ambientes de sedimentación (agua dulce, salinos o hipersalinos) 2. Condiciones redox (subóxico, disóxico, anóxico, euxínico). Cuando ocurren cambios de Eh, los biolípidos pueden perder grupos funcionales por mecanismos de oxidación o reducción
Edad de la roca fuente	Es necesario que la síntesis de los biomarcadores específicos haya ocurrido en el intervalo del tiempo relacionado con la edad de aparición evolutiva de un taxón generador del biomarcador, con suficiente biomasa, para ser detectados en el bitumen y el crudo
Madurez térmica de la materia orgánica	Los cambios de los biomarcadores como respuesta a procesos biológicos y químicos, permiten identificar el nivel de madurez, desde inmadura (etapa de diagénesis), madura (etapa de catagénesis), sobremadura (etapa de metagénesis). Asociado a la presencia de isómero S y R o α y β
Migración	La migración del crudo, afecta la concentración de los biomarcadores debido a las interacciones por sorción entre biomarcadores y minerales de las rocas
Biodegradación	Está asociada a la concentración y composición de los biomarcadores en las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos La biodegradación altera la calidad del crudo

roca ha generado volúmenes de petróleo (crudos y gas) de importancia económica. Con la madurez se puede establecer los cambios en la materia orgánica sedimentaria para su conversión en crudo y gas, y los biomarcadores se emplean para deducir la madurez del crudo en función de las características de la roca al momento de la expulsión del crudo, y viceversa [37].

La diagénesis temprana convierte los restos de organismos (fitoplancton, zooplancton, algas, bacterias, plantas) presentes en los sedimentos, en querógeno (con temperaturas

Tabla 8. Ejemplos de biomarcadores y marcadores aromáticos utilizados para establecer fuente de la materia orgánica, condiciones del ambiente de sedimentación y edad de la roca generadora [10,38,43,44,45].

Característica distintiva	Biomarcador	Comentario
Ambiente lacustre y marino:	$n\text{-C}_{15}$, $n\text{-C}_{17}$, $n\text{-C}_{19}$ *	Algas (lacustre, marino)
	$n\text{-C}_{28}$ y $n\text{-C}_{30}$ (bajo)*, $n\text{-C}_{17}$ alto	Fuente de fitoplancton
	24- <i>n</i> -propilcolestanos	Crudos derivados de rocas fuente marinas
	24-norcolestano (C_{26})	Indicador de la presencia de algas del tipo diatomeas
	botriococano	Crudos derivados de rocas fuente marina o lacustre. Elevado en rocas de ambiente lacustre
	β -caroteno	Isoprenoide característico de algas de agua dulce o salinas (<i>Botryococcus braunii</i>)
	terpanos tricíclicos	Algas verdes (lacustre). Pueden vivir en ambientes lacustres de aguas dulces o salobres, son de alta especificidad para identificar crudos de origen lacustre
	esteranos / hopanos	Cianobacterias, algas, bacterias halofílicas
	$n\text{-C}_{27}$, $n\text{-C}_{29}$, $n\text{-C}_{31}$ (alto)*	La relación $C_{26}/C_{25} > 1$ en terpanos tricíclicos. En muchas lutitas de origen lacustre. Bajo en crudos derivados de rocas fuente lacustres
	oleananos	Ambientes terrígenos
Aporte de materia orgánica terrígena:*** (ambiente mixto)	oleananos	Biomarcadores indicadores de plantas con flores (angiospermas)
	lupano, norlupanos, bisnorlupanos	De angiospermas
	bicadinanos	Derivados de dipterocarpaceas, resinas de árboles
	reteno, cadaleno, diterpanos tetracíclicos,	De gimnospermas (coníferas)
	C_{29} esteranos	Alto en relación con los esteranos C_{27} - C_{28}
	18 α (H)-oleanano	Fuente de angiospermas. Su ausencia no puede ser utilizada para considerar ausencia de materia orgánica terrígena
	lupano, norlupanos, bisnorlupanos	Aporte de materia orgánica de angiospermas
Salinidad del agua: (ambiente hipersalino)	esterano regular C_{29}	Más abundante que C_{27}
	perileno	Proveniente de hongos. Materia orgánica terrígena
	gammacerano	Alto relativo al hopano C_{31} en crudos derivados de rocas fuente bajo condiciones hipersalinas
	pristano / fitano	Valores bajos (< 0,5) en crudos derivados de rocas fuente depositadas bajo condiciones hipersalinas (contribución de fitano de bacterias halofílicas)

Litología de la roca: Condiciones redox: (óxico/anóxico)	pristano / fitano	Valores bajos (< 0,5) en crudos derivados de rocas fuente depositadas bajo condiciones hipersalinas (contribución de fitano de bacterias halofílicas)
	C ₃₅ homohopanos	Relativamente alto respecto a C ₃₄ en hopanos extendidos, indica condiciones anóxicas
	β-caroteno	Proveniente de carotenoides (pigmentos)
	Óxico: pristano / fitano	> 1,0 en ambientes subóxicos a disóxicos
	Anóxico: pristano / fitano	> 3 de carbonos de ambientes deltaicos
	Anóxico: 28,30-bisnorhopano	< 1,0 puede indicar condiciones anóxicas
	Calizas:	
	C ₂₉ -norhopano	Alto (C ₂₉ -norhopano > C ₃₀ -hopano) en rocas fuente carbonáticas
	diasteranos / esteranos	Bajo en rocas fuente carbonáticas
	dibenzotifeno / fenantreno	> 1,0 en crudos derivados de ambientes de carbonatos, ricos en sulfuro (euxínico)
Edad relativa de la roca:	C ₃₄ / C ₃₅ homohopanos	Alto
	pristano / fitano	Bajo (≤ 1)
	Ts / (Ts+Tm)**	Bajo
	Lutitas:	
	diasteranos / esteranos	Alto en rocas fuente siliciclásticas
	dibenzotifeno / fenantreno	< 1,0 en crudos derivados de ambientes siliciclásticos
	C ₃₄ / C ₃₅ homohopanos	Bajo
	pristano / fitano	Alto (≥ 1)
	Ts / (Ts+Tm)**	Alto
	18α(H)-oleanano	Su presencia indica crudos derivados del Cretáceo Tardío o más joven. Proveniente de angiospermas. Detectado en rocas del Jurásico, sin información sobre un posible precursor. Alto en rocas del Terciario
Edad relativa de la roca:	26-norcolestano / 27-norcolestano	Alta concentración de C ₂₆ respecto a C ₂₇ en bitúmenes o crudos, sugiere rocas fuente del Cretáceo o más jóvenes
	26-norcolestano / 24 + 27-norcolestano	Parámetro de correlación, diferenciar crudos de origen marino y no marino
	4-metil esteranos	Presencia de dinoflagelados, asociado al Mesozoico y Cenozoico (con menor contribución de diatomeas). En el Paleozoico y Neoproterozoic. Probablemente derivados de protodinoflagelados

* Con el incremento de la madurez se pierden las abundancias de n-alcanos heredadas de los organismos vivos por la generación de nuevos n-alcanos a partir del querógeno.

** Ts / Ts+Tm = C₂₇18α-trisnorhopano / (C₂₇18α-trisnorhopano + C₂₇17α-trisnorhopano). Su abundancia relativa con relación a la litología de la roca fuente y a su estabilidad térmica.

*** Este aporte de materia orgánica terrígeno puede ser en ambientes terrestres, lacustres o marinos, dando lugar a aportes de materia orgánica mixta.

Tabla 9. Ejemplos de algunos biomarcadores específicos y sus aplicaciones [11,19,38,44,46,47].

	Aplicación	Biomarcador	Significado
Fuente de materia orgánica	proporción de esteranos regulares C_{27} , C_{28} , C_{29}		Aportes de materia orgánica marina o terrígena, basada en la abundancia de C_{27} , C_{28} , C_{29} . Énfasis en C_{27} (marina) y C_{29} (terrígena)
	18 α (H)-oleanano		Indicativo de la fuente angiospermas y edad relativa de la roca fuente
	bicadinanos		Indicativo de angiospermas de ambientes tropicales. Puede estar presente en bajas concentraciones en crudos del Mesozoico. De alta abundancia en el Oligoceno
	botriococano		Indicativo de algas verdes (<i>Botryococcus braunii</i>) de ambientes de aguas dulces/salobre
	24-n-propilcolestano		Específico de algas crisofitas de ambiente marino
	dinosterano		Indicativo de dinoflagelados de ambientes marino. Abundante en rocas del Triásico o más joven
	terpanos tricíclicos C_{26} / C_{25}		Valores > 1: típicos de crudos de rocas fuente de ambiente lacustre
	terpanos tetracíclico / tricíclicos (C_{24} Tetra / C_{23} Tri)		Valores altos satribuibles a materia orgánica terrígena. Crudos derivados de rocas del tipo caliza
	esteranos / hopanos		Valores ≥ 1 sugieren aportes significantes de plancton marino o algas bentónicas. Bajos valores sugieren materia orgánica terrígena o de ambiente lacustre
Litofacies de la roca fuente	C_{29} / C_{30} $\alpha\beta$ -hopano		≥ 1 indicativo de rocas fuente del tipo calizas
	C_{24} tetracíclico		Crudos derivados de rocas tipo calizas
	2 α -metilhopanos		Abundante en crudo de rocas tipo calizas
	17 α -diahopano (hopanos rearreglados)		Abundante en rocas ricas en minerales de arcillas y materia orgánica terrígena
	diasteranos / esteranos		Alta en bitumen y crudos derivados de rocas ricas en minerales de arcillas
Condiciones redox	pristano / fitano		Alto > 3 condiciones óxicas, Bajo $< 0,8$ condiciones anóxicas
	17 α -diahopano (hopanos rearreglados)		Abundante en condiciones subóxicas a óxicas duramente la sedimentación de rocas fuente
	C_{35} / C_{34} homopanós		Índice de homohopanos > 1 en rocas sedimentadas en condiciones anóxicas

menores a los 50 °C) y durante la catagénesis (con temperaturas entre 50 a 200 °C) se originan bitumen; y a una madurez avanzada, durante la metagénesis (con temperaturas mayores a 200 °C) comienza la generación de cantidades apreciables de gas.

Cuando se alcanzan temperaturas altas y después de la expulsión natural queda en la roca un querógeno caracterizado por bajas relaciones H / C y O / C, con un alto grado de aromaticidad, que se denomina material carbonoso (**Figura 21**). Debe considerarse que el petróleo es una mezcla compleja de productos meta estables que evolucionan a productos relativamente más estables durante el progreso de la maduración de la materia orgánica en la roca fuente, y en ello tienen lugar varios procesos tales como son el craqueo térmico de moléculas de alta masa molecular a moléculas más pequeñas, la pérdida de grupos

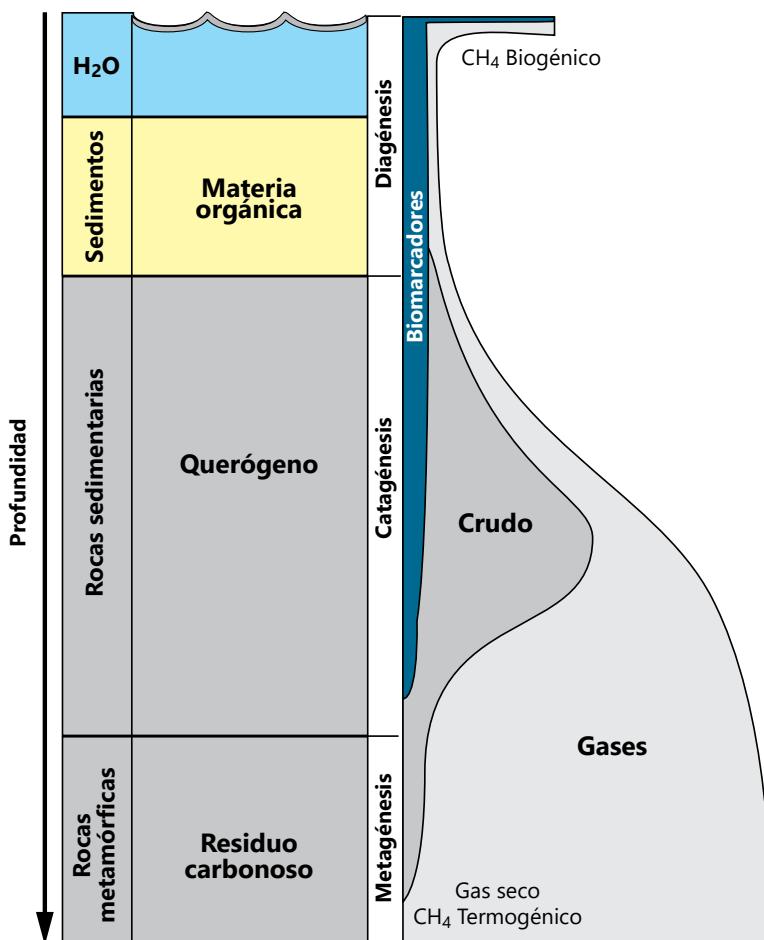


Figura 21. Evolución de la materia orgánica durante las etapas de diagénesis, catagénesis y metagénesis [modificado de 19].

funcionales, los procesos de alquilación y desalquilación, transposición, aromatización e isomerización. Esto propicia el cambio en: 1) las posiciones de algunos grupos funcionales, 2) modificaciones en los esqueletos carbonados, y 3) proporción de los isómeros ópticos o estereoisómeros de las moléculas. Todo ello con el objeto de alcanzar estructuras más estables a las nuevas condiciones de temperatura [10].

Muchos de los parámetros de madurez basados en biomarcadores, se fundamentan en la abundancia relativa de dos estereoisómeros de un determinado biomarcador, e incluyen el incremento relativo del isómero térmicamente estable (isómero químico), con relación al isómero con la estereoquímica original heredada del organismo precursor (isómero biológico) [48]. Algunas relaciones utilizadas para determinar la madurez en bitúmenes y crudos se presentan en la **Tabla 10**. Esta tabla contiene varias relaciones cuyas siglas dependen del autor que las propone.

Apunte 1.10

Ventana de petróleo [19]

La ventana de petróleo es el intervalo de profundidad-madurez-temperatura a la cual una roca fuente genera y expulsa el crudo y el gas. Casi todo el petróleo se genera a temperaturas entre 105° y 135 °C (220° - 275 °F). Esto equivale a una madurez del querógeno de entre 0,7 y 1,0 Ro y a profundidades de entre 8 (2438,4 m) y 12 000 pies (3657,6 m), pero estos límites pueden variar considerablemente en función del tipo de querógeno (contenido y los grupos funcionales y a la cinética de reacción de estos grupos), la tasa de calentamiento (tasa de soterramiento y gradiente geotérmico), conductividad térmica de la roca y la edad geológica.

Ro: Reflectancia de la vitrinita (ver **Apunte 1.12**)

Un parámetro de madurez ideal se basa en la medida de las concentraciones relativas de las especies de menor estabilidad con respecto a las de mayor estabilidad térmica con el avance de la madurez, como por ejemplo el cambio de los biomarcadores de la molécula biológica a la más estable: química o geológica.

Los criterios ideales para el uso de biomarcadores como indicadores de madurez son los siguientes, considerando que las reacciones involucradas en ese cambio se producen con el incremento de la temperatura y deben ser irreversibles [11].

- 1) Los cambios deben ocurrir con la formación de un solo producto a partir de un solo reactante.
- 2) Los productos deben tener una estabilidad térmica mayor que los reactantes.
- 3) Los cambios en los biomarcadores deben ser únicamente consecuencia de cambios en la temperatura. Es decir, el parámetro de medida de madurez no debe depender de otras características utilizadas en la interpretación de la naturaleza de los biomarcadores, como por ejemplo tipo de materia orgánica, litología de la roca fuente, entre otras.

Tabla 10. Algunas relaciones utilizadas para determinar la madurez térmica de bitúmenes o crudos, basadas en el estudio de biomarcadores [11,49,50].

<i>Relación entre compuestos de distinta estabilidad térmica</i>	<i>Efecto de la madurez</i>
Pristano / $n\text{-C}_{17}$ Fitano / $n\text{-C}_{18}$	Disminuye con la madurez
18a(H)-oleanano / (18a(H)+18b(H)-oleanano)	Incrementa con la madurez. Mayor estabilidad térmica del isomero α (químico) respecto al β (biológico)
$C_{30}22S$ / $C_{32}(22S+22R)$	Isomerización de homohopanos. Incrementa con la madurez. Mayor estabilidad del químico (S), respecto al biológico (R)
$C_{30}17\beta(\text{H}),21\alpha(\text{H})$ / $C_{30}17\alpha(\text{H}),21\beta$	Disminuye con la madurez. C_{30} hopano más estable que C_{30} moretano
$\% C_{29}20S = [C_{29}20S / (C_{29}20S + C_{29}20R)] \times 100$	Incrementa con la madurez, hasta valores de equilibrio. Químico (S) más estable, respecto al biológico (R)
$\% C_{29}\alpha\beta = [C_{29}\beta\beta / (C_{29}\beta\beta + C_{29}\alpha\alpha)] \times 100$	Incrementa con la madurez, hasta valores de equilibrio. Isómero químico (β) más estable que el biológico (α)
$T_s / (T_s + T_m)$	Incrementa con la madurez. T_s más estable que T_m
Esteroides monoaromáticos (MAS)	Mayor abundancia de los MAS de cadena corta al incrementar madurez. Aplicable en la ventana del petróleo, de madurez temprana a tardía
Esteroides triaromáticos (TAS)	Mayor abundancia de los TAS de cadena corta al incrementar madurez. Aplicable en la ventana del petróleo, de temprana a tardía
$C_{28}\text{-TAS} / (C_{29}\text{-MAS} + C_{28}\text{-TAS})$	Incrementa con la madurez por aromatización de los anillos B y C de los monoaromáticos. Aplicable en la ventana del petróleo, de temprana a tardía.
$\text{MeFenI1} = 1\text{MeFen} / (2\text{MeFen} + 3\text{MeFen})^{**}$	Disminuye con la madurez. Posiciones 1 y 9 menos estables
$\text{MeFenI1}_{\text{modificado}} = (1\text{MeFen} + 9\text{MeFen}) / (2\text{MeFen} + 3\text{MeFen})^{**}$	Disminuye con la madurez
$\text{MeFenI1} = 1,5(2\text{MeFen} + 3\text{MeFen}) / (\text{Fen} + 1\text{MeFen} + 9\text{MeFen})^{**}$	Aumenta con la madurez. Posiciones 2 y 3 más estables
$\text{MeFenI1}_{\text{modificado}} = 1,89x(2\text{MeFen} + 3\text{MeFen}) / (\text{Fen} + 1\text{MeFen} + 9\text{MeFen})^{**}$	Aumenta con la madurez
$\text{MDR} = 4\text{MeDBT} / 1\text{MeDBT}^{***}$	Relación metildibenzotiofenos (MDR). Aumenta con la madurez. Posición 4 más estable que la posición 1

* Me indica metil.

** Son cuatro las ecuaciones propuestas para el índice metilfenanreno.

*** DBT = dibenzotiofeno, Fen = fenanreno.

- 4) Las transformaciones ocurren en un intervalo de temperatura que permita su uso para inferir madurez en el mismo intervalo de temperaturas de la generación del petróleo (máximo 200 °C).

Sin embargo, para muchos biomarcadores, estas condiciones no se cumplen totalmente y, por ende, en la interpretación de los parámetros de madurez basados en biomarcadores se deben considerar varios aspectos:

- 1) La conversión de los reactantes a productos no alcanza el 100 %, aun a altas temperaturas, así que muchas reacciones solo pueden ser utilizadas para medir madurez en intervalos determinados (inmaduro, maduro o sobremaduro). Es decir, algunos parámetros de madurez no cubren todo el rango de madurez térmica en la generación del petróleo.
- 2) La relación exacta entre algún parámetro del biomarcador y la madurez de la roca fuente está condicionada por factores como la cantidad de calor, las litofacies presentes (calizas, lutitas, margas) y las facies orgánicas o biofacies (tipo de querógeno) (ver **Apunte 1-4**). Como resultado, la madurez exacta (que es equivalente a la reflectancia de la vitrinita (ver **Apunte 1.12**), está asociada a un valor dado en que los parámetros de biomarcadores pueden cambiar de una cuenca a otra.
- 3) Los reactantes pueden ser el producto de otras reacciones de transformación, por lo que no se logra precisar la reacción correspondiente a la maduración.
- 4) La madurez puede variar dependiendo de la litología de la roca fuente. En primer lugar, dependerá de la conductividad térmica de la roca, para el calor necesario para las transformaciones químicas de la materia orgánica. Por otra parte, los minerales de arcilla poseen sitios activos que pueden catalizar algunas de las reacciones de degradación e isomerización, por lo que su presencia puede influir sobre el nivel en el que ocurren estos procesos, y en consecuencia, incide en la abundancia relativa de los productos.
- 5) La concentración de biomarcadores disminuye con la madurez, lo cual limita o anula su utilidad cuando se pretende aplicar en el caso de bitúmenes o de crudos de rocas fuente sobremaduras [12].
- 6) Con el incremento de la madurez, muchos biomarcadores pueden alcanzar el equilibrio de epímeros, por lo que los parámetros de madurez son adaptables en un intervalo específico donde se adquiere la estabilidad térmica, ya que adicionalmente a reacciones de aromatización, fragmentación (clivaje), transposición, modificación del esqueleto, pueden ocurrir otros cambios como por isomerización, epimerización, racemización, que involucran centros asimétricos en las moléculas del hidrocarburo.

La **Figura 22** presenta los intervalos aproximados en los cuales los biomarcadores y los marcadores aromáticos pueden utilizarse como indicadores de madurez [11], que en la **Tabla 10**, se expresa en función de cuál es el cambio a que se someten cuando la madurez

incrementa. En el caso de los compuestos aromáticos con grupos metilos sustituyentes, la determinación de madurez está basada en la estabilidad térmica de acuerdo a la posición de estos grupos metilo en la estructura del hidrocarburo aromático, por ejemplo para naftaleno o fenantreno. Nótese en la **Figura 22**, que a medida que incrementa la madurez, de la etapa de diagénesis a metagénesis, la concentración de los biomarcadores disminuye.

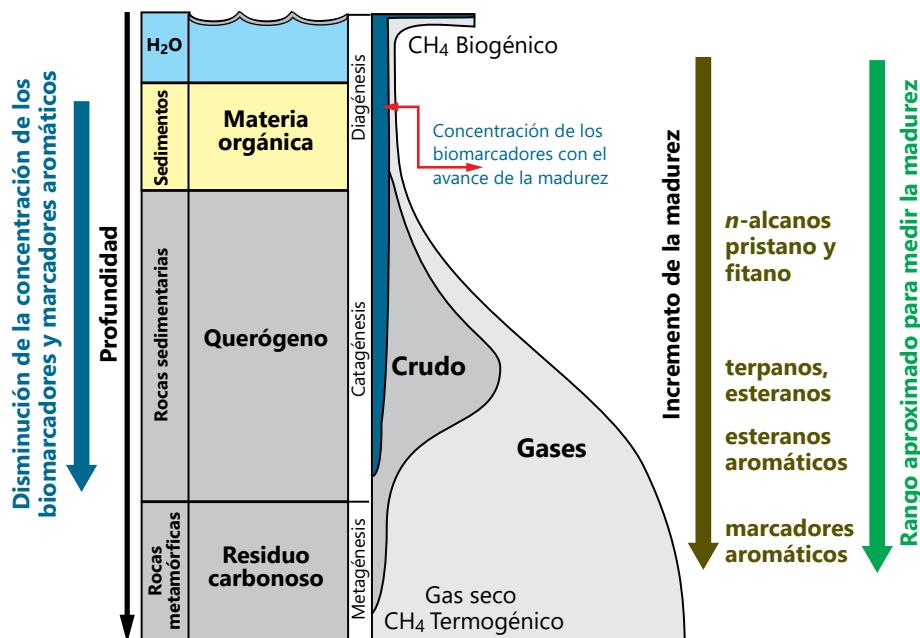


Figura 22. Intervalos de aplicación de algunos biomarcadores y marcadores aromáticos, indicadores de madurez térmica, para referencia de las relaciones utilizadas, ver [Tabla 10 \[11,12\]](#).

En el **Capítulo 2** se describen algunos grupos de biomarcadores alifáticos y aromáticos y el **Capítulo 3** se refieren a los marcadores aromáticos y diamandoides, es decir, los compuestos cuyo precursor biológico no ha sido identificado. En cada uno de estos capítulos se presenta su aplicación en la geoquímica del petróleo para la identificación de la roca fuente a través de la caracterización de bitúmenes y crudos, basado esto en la determinación de la fuente de materia orgánica, ambiente de sedimentación y madurez para la generación del petróleo.

Apunte 1.11 [19]

Facies orgánicas

Se define como una subdivisión cartografiable de una unidad estratigráfica que se distingue de otras subdivisiones por la cantidad y el tipo de su materia orgánica, sin considerar el tipo de roca en la que se encuentra. Las diferentes facies orgánicas generan y expulsan diferentes cantidades de crudo y gas. Los mapas de facies orgánicas se utilizan para estimar la cantidad y el tipo de petróleo generado a partir de rocas fuente maduras. Los tipos de facies orgánicas están controlados por el aporte de materia orgánica y el ambiente de sedimentación y definen las características del querógeno.

Apunte 1.12 [19]

Macerales

Los macerales son partículas de materia orgánica presentes en el querógeno que pueden ser reconocidas a través del estudio microscópico y pueden ser clasificados de acuerdo al tipo de componente y potencial de generación.

Son el producto de la carbonización de sustancias húmicas que se originan a partir de la celulosa, de las paredes celulares de las plantas, de los taninos y del relleno de las células. Son partículas angulares a subangulares, algunas muestran estructura celular. Se identifican porque presentan transmitancia moderada, reflectancia intermedia y usualmente ausencia de fluorescencia.

Los macerales, en una gruesa clasificación, comprenden:

- *Liptnita*: rica en hidrógeno y con potencial para la generación de crudo.
- *Vitrinita*: restos de tejidos vegetales, de plantas terrestres, con potencial para la generación de gas. Los macerales que pertenecen al grupo de la vitrinita son: telinita, colinita y vitrodetrinita.
- *Inertita*: pobre en hidrógeno, bajo potencial de generación, solo generación de gases en baja cantidad.

Petrografía orgánica

Corresponde al estudio microscópico de la materia orgánica presente en rocas sedimentarias y se realiza en rocas o en querógeno. Tiene aplicaciones en la identificación del tipo de querógeno (estudio de los macerales), migración primaria del petróleo y la madurez (reflectancia de la vitrinita). Su uso original fue en el estudio de carbones.

La vitrinita y su uso en madurez

La reflectancia de la vitrinita (Ro) se utiliza para medir la madurez a partir de su estudio en el querógeno. Ro incrementa con el avance de la madurez térmica como consecuencia del aumento de la temperatura, y mide el porcentaje de luz incidente a una longitud de onda definida, usualmente en 546 nm. Debido a que el valor que se estima de Ro , es el promedio de la luz incidente en un determinado número de partículas (entre 50 a 100), el valor generalmente se expresa como el promedio de Ro .

El uso para medir madurez es limitado, debido a que la vitrinita es un maceral típico de materia orgánica de origen terrígeno y, por lo tanto, más abundante en querógeno tipo III, pero es bajo o ausente en querógenos tipo II y I, respectivamente.

Los intervalos de Ro , y su relación con la madurez térmica de la roca fuente, son los siguientes:

- $Ro < 0,5$ a $0,7$ Etapa de diagénesis, roca fuente inmadura.

- $0,5 \text{ a } 0,7 < Ro < 1,3 \%$ Etapa de catagénesis, zona principal de generación del petróleo.
- $1,3 \% < Ro < 2 \%$ Etapa de catagénesis, zona de generación de gas húmedo y condensado.
- $Ro > 2 \%$ Etapa de metagénesis, el metano es el único hidrocarburo generado.

También existe la denominada reflectancia de la vitrinita calculada (R_c), cuya forma de calcularla a partir de los valores de fenanreno y metil fenanrenos se presenta en el **Capítulo 3**. Cuando se mide directamente en la roca a través de petrografía orgánica, también se denomina reflectancia de la vitrinita medida (R_m).

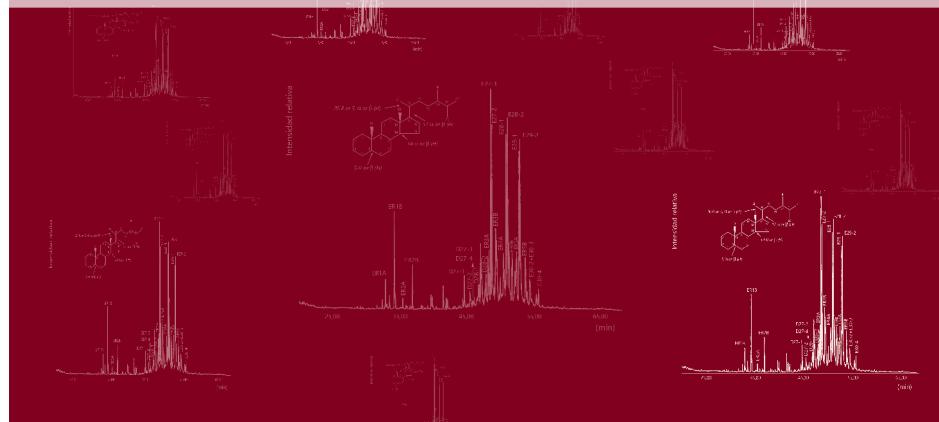
Apunte 1.13

Nivel de madurez térmica y su relación con % Ro y Tmax y la abundancia de los biomarcadores

<i>Etapa de generación del petróleo</i>	<i>Nivel de madurez térmica</i>	<i>Ro %</i>	<i>Tmax °C</i>
Diagénesis	Inmadura	0,2 - 0,6	< 435
	Madura		
	Temprana	0,60 - 0,65	435 - 445
	Máxima generación	0,65 - 0,90	445 - 450
Catagénesis	Tardía	0,90 - 1,35	450 - 470
Metagénesis	Posmadura o Sobremadura	> 1,35	> 470

↓ Disminución de la concentración de los biomarcadores con el avance de la madurez

2. Biomarcadores alifáticos y aromáticos



2.1 Introducción

Los biomarcadores, presentes en la fracción de hidrocarburos alifáticos en bitúmenes y crudos, incluyen a los siguientes compuestos: *n*-alcanos, isoprenoídes acíclicos (pristano y fitano) y cíclicos (terpanos y esteranos). De los terpanos, los tricíclicos y pentacíclicos (hopanos) junto con los esteranos son los biomarcadores cíclicos más abundantes y refieren dos tipos específicos de especies productoras de sus precursores biológicos: las bacterias y los organismos eucariotas, respectivamente. Estos compuestos son indicadores del tipo de materia orgánica (marina, terrígena, mixta) que ha sido aportada a una cuenca. Se utilizan para determinar las condiciones paleoambientales que rigieron el proceso de sedimentación (condiciones redox), litología, edad, y permiten obtener información sobre la madurez térmica de la roca fuente.

Apunte 2.1

Las células de los organismos, se dividen en dos grandes grupos, las procarióticas y las eucarióticas.

Prokariotas: carecen de membrana nuclear, mitocondrias y aparato de Golgi. Bacterias y Archaea.

Eucariotas: con núcleo celular y todas las estructuras y organelos celulares. De ellos se derivan plantas, hongos y animales [51].

Algunos hidrocarburos aromáticos se clasifican como biomarcadores, por ejemplo, los esteroides mono y triaromáticos, cuyo origen se relaciona a precursores biológicos (ver **Capítulo 1**), ya que se derivan de la aromatización de los anillos A, B y C de los esteranos. Su aplicación está principalmente al estudio de la madurez en bitúmenes y crudos, y tiene la ventaja de poder ser utilizados en un periodo de madurez más amplio (catagénesis a catagénesis avanzada – metagénesis) en comparación a los biomarcadores indicadores de madurez de la fracción de hidrocarburos saturados.

A continuación, se describen algunas aplicaciones de estos biomarcadores en la geoquímica del petróleo.

2.2 *n*-Alcanos

En la fracción de hidrocarburos saturados de bitumen y crudos, están presentes *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos (pristano y fitano = P / F). Pueden ser analizados por cromatografía de gases con detector de ionización a la llama (FID) (**Figura 23**), o por cromatografía de gases acoplada a masas (CG-EM), donde se utilizan los picos patrón de *m/z* 85, 99, 113, que corresponden a los fragmentos identificadores (**Figura 24**).

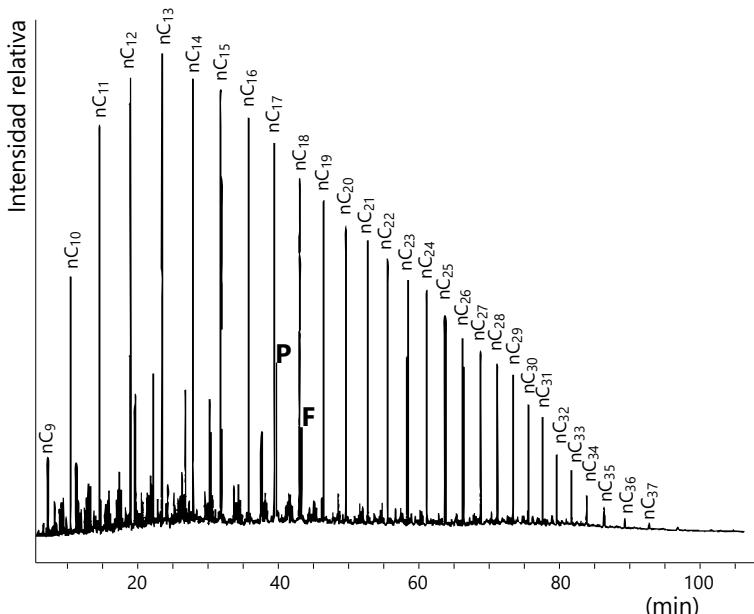


Figura 23. Cromatograma donde se representa la distribución de *n*-alcanos y de los isoprenoides pristano (P) y fitano (F) obtenida por cromatografía de gases para la fracción de hidrocarburos saturados de un crudo de la subcuenca de Barinas, Venezuela [52].

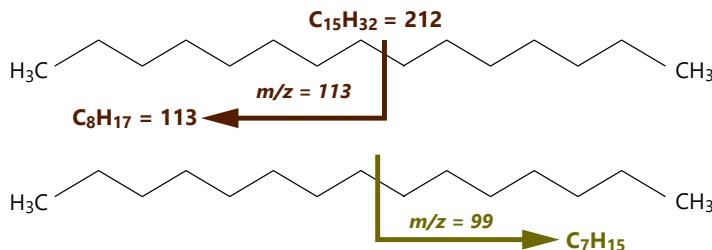


Figura 24. Fragmentos típicos para la identificación de los n -alcanos por CG-EM; ejemplo solo referido a $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$.

La concentración de estos biomarcadores en la fracción de hidrocarburos saturados, se obtiene a través del uso de patrones de concentración conocida. Alternadamente, para interpretaciones geoquímicas se utilizan relaciones entre las áreas en el cromatograma de algunos n -alcanos, entre aquellas de los isoprenoides acíclicos (P / F) o entre ambos (P / $n\text{-C}_{17}$ o F / $n\text{-C}_{18}$), por cuanto ellas son proporcionales a las concentraciones de los compuestos.

Para la identificación de los n -alcanos en el cromatograma (detector de FID) o en el fragmentograma (detector de masas), se inicia al localizar las señales de P y F, las cuales aparecen a la derecha de los alkanos $n\text{-C}_{17}$ y $n\text{-C}_{18}$, respectivamente (**Figura 23**) y de allí, tanto a la izquierda como a la derecha de estas señales se puede contar el n -alcano de menos de 17, o de más de 18 átomos de carbono, respectivamente.

La distribución de los n -alcanos depende de las condiciones y procesos que pueden afectarla y estos son:

- 1) Procesos primarios relacionados con su origen, es decir, la fuente de la materia orgánica.
- 2) Procesos secundarios por maduración térmica: generación y migración.
- 3) Procesos secundarios como la biodegradación y el lavado por aguas, que cambian la concentración, la estructura y la distribución que se detecta por cromatografía (FID) o cromatografía acoplada a masas.

2.2.1 Distribución y relación con la fuente de la materia orgánica

Una vez analizados en el bitumen o el crudo, y de acuerdo al patrón de distribución de los n -alcanos, se puede intuir el tipo de materia orgánica de origen, basado en la abundancia relativa de los n -alcanos de baja masa molecular ($< n\text{-C}_{25}$) respecto a los de alta masa molecular ($> n\text{-C}_{25}$). Los patrones de distribución se utilizan de la siguiente manera (**Figura 25**):

- 1) Máximo en los n -alcanos $< n\text{-C}_{25}$ indica materia orgánica marina o lacustre, de distribución unimodal.

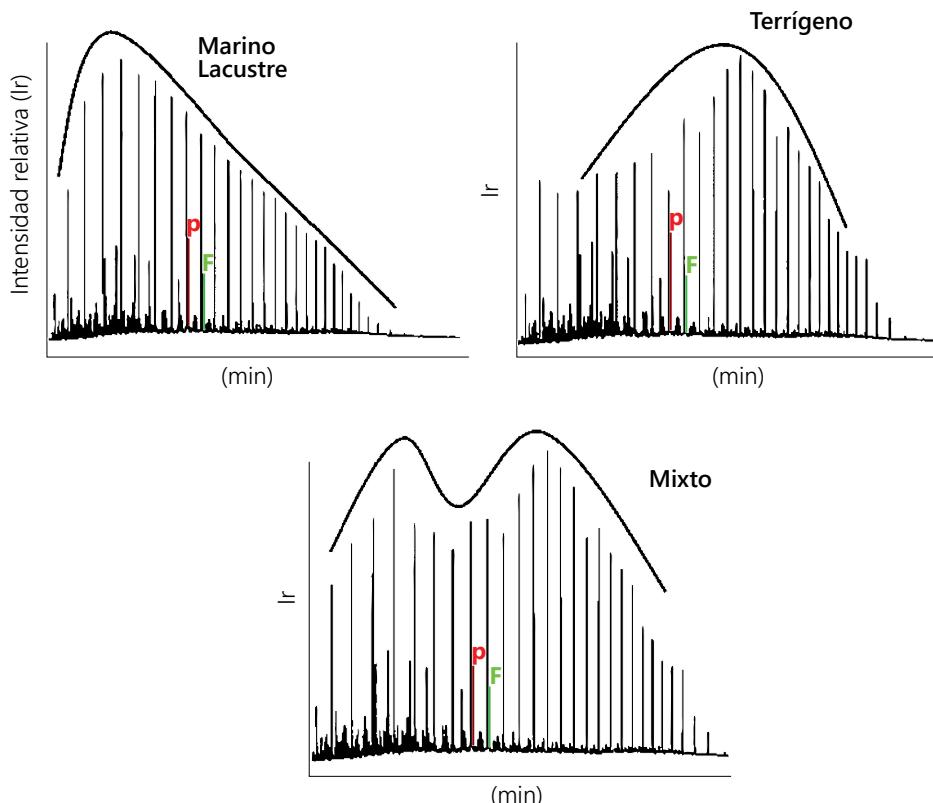


Figura 25. Patrón de distribución de *n*-alcanos y su relación con la fuente de la materia orgánica. P = pristano, F = fitano. Permiten obtener información sobre la madurez térmica de la roca fuente.

- 2) Máximo en *n*-alcanos > *n*-C₂₅ es típico de materia orgánica terrígena, de distribución unimodal.
- 3) Máximo en los *n*-alcanos < *n*-C₂₅, y > *n*-C₂₅, característico de materia orgánica mixta, distribución bimodal.

Las deducciones que toman en cuenta los patrones de distribución de *n*-alcanos, deben aplicarse en bitúmenes y crudos de igual madurez, ya que durante la maduración térmica se generan nuevos *n*-alcanos, y se pierde el patrón heredado de los organismos vivos.

El aporte de materia orgánica proveniente de ambientes acuáticos (marinos, lacustres) y terrígenos es responsable de la abundancia relativa de los alcanos en sedimentos recientes, independientemente si son de masa molecular alta o baja.

La relación entre el aporte de la materia orgánica de ambientes terrígenos y acuáticos TAR (*Terrigenous - Aquatic Ratio*) (Ec. 1, Tabla 11) se basa en la abundancia relativa de

Tabla 11. Relaciones utilizadas para el cálculo de fuente y madurez basadas en las concentraciones de los *n*-alcanos y de los isoprenoídes acíclicos pristano (P) y fitano (F).

Relación	Ecuación
Ec. 1 TAR* terrígena /acuática [53]	TAR = $(C_{27}+C_{29}+C_{31})/(C_{15}+C_{17}+C_{19})$
Ec. 2 [54] CPI** <i>Índice preferencial de carbono</i>	CPI = $1/2[(C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33})/C_{24}+C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}) + [(C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33})/C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}+C_{34})]$
Ec. 3 [55] CPI** <i>Índice preferencial de carbono</i>	CPI = $2C_{29}/(C_{28}+C_{30})$
Ec. 4 [11] CPI** <i>Índice preferencial de carbono</i>	CPI = $2(C_{23}+C_{25}+C_{27}+C_{29})/(C_{22}+2(C_{24}+C_{26}+C_{28})+C_{30})$
Ec. 5 [56] OEP*** Predominancia impar-par Los ejemplos representados en la tabla difieren en los intervalos de cinco átomos de carbono (C_{21} a C_{25} o C_{25} a C_{29})	OEP = $(C_i+6C_{i+2}+C_{i+4})/(4C_{i+1}+4C_{i+3})$ OEP = $(C_{21}+6C_{23}+C_{25})/(4C_{22}+4C_{24})$ OEP = $(C_{25}+6C_{27}+C_{29})/(4C_{26}+4C_{28})$
Ec. 6 [58] P / F	Pristano (C_{19}) / Fitano (C_{20})
Ec. 7 y Ec. 8 [59] P / $n\text{-}C_{17}$ F / $n\text{-}C_{18}$	Pristano / $n\text{-}C_{17}$ Fitano / $n\text{-}C_{18}$

* TAR (Terrigenous - Aquatic Ratio): relación entre *n*-alcanos de origen terrígeno a los de origen acuático

** CPI (Carbon Preference Index): índice preferencial de carbono. Hay tres ecuaciones en tres referencias para su cálculo.

*** OEP (Odd-to-Even Predominance): predominancia impar a par. Hay tres ecuaciones (en una misma referencia) para su cálculo.

n-alcanos de alta masa con número impar de átomos de carbono: $n\text{-}C_{27}$, $n\text{-}C_{29}$ y $n\text{-}C_{31}$ típico de ceras cuticulares de plantas terrígenas, mientras que los *n*-alcanos C_{15} , C_{17} y C_{19} , son los específicos de la materia orgánica de las algas, por lo que TAR en secuencias sedimentarias de ambientes recientes, puede resultar útil para inferir variaciones en el origen del aporte de materia orgánica. Por ejemplo, valores altos de TAR indican una mayor contribución de materia orgánica terrígena [53].

Hay que considerar, sin embargo, que en los ambientes marinos y lacustres también hay fuentes de *n*-alcanos de alta masa molecular, pero estos están asociados a moléculas presentes en organismos tanto terrestres como acuático, y un ejemplo de ello es la cutina o la suberina, moléculas que forman parte de las ceras cuticulares [11].

Tomando en cuenta que durante el progreso de la madurez también se generan *n*-alcanos, puede confundirse la interpretación en el patrón de la distribución heredado de

los organismos productores, por ello la simple aplicación del patrón no es recomendable para inferir la naturaleza de la materia orgánica precursora en el caso de bitúmenes o crudos provenientes de rocas fuente maduras, pero es aplicable en la determinación de la fuente orgánica de ambientes recientes (materia orgánica inmadura) donde solo opera el patrón de distribución heredado de los organismos vivos.

2.2.2 Distribución y relación con la madurez

La relación que toma en cuenta la abundancia relativa de alkanos con números par e impar de átomos de carbono en la evaluación de la madurez térmica está basada en dos reacciones que sufren los ácidos grasos precursores: la **descarboxilación** que produce cadenas de número impar y la **reducción** que origina hidrocarburos de número par de átomos de carbono (**Figura 2**). La competencia entre estas dos reacciones está controlada por las condiciones redox del ambiente de sedimentación y de ahí, la relación impar / par de los hidrocarburos producidos.

Como se indicó, una vez que comienza la maduración la relación impar / par deja de ser útil debido a la generación de nuevos *n*-alcanos a partir del querógeno, y este es un proceso reactivo, que no limita la abundancia de los diferentes alkanos, como ocurre de manera selectiva en los procesos biológicos.

Con base en lo anterior, se utiliza la relación impar / par definida como índice preferencial de carbono (CPI: *Carbon Preferential Index Ec. 2–4, Tabla 11*) [54,55] en el caso de sedimentos jóvenes. Otros autores [56], prefieren utilizar el término OEP (*Odd-Even Predominant Ec. 5, Tabla 11*) al referirse a la predominancia impar sobre par para estimar la abundancia relativa de *n*-alcanos impares a pares.

Se estima que una roca fuente es térmicamente madura cuando ha generado la suficiente cantidad de hidrocarburos necesaria para cambiar la relación impar / par de los *n*-alcanos heredados de los organismos vivos y de las condiciones redox del ambiente de sedimentación. De acuerdo a los valores de CPI (*Carbon Preference Index*) o al OEP (ver **Tabla 11**) se tiene:

- 1) Valores >>> 1 (predominancia impar) o <<< 1 (predominancia par), indican baja madurez térmica.
- 2) Valores ~ 1 sugieren, pero no prueban, que el crudo o el bitumen es maduro, debido a que la preferencia par o impar se pierde a madurez temprana.
- 3) Valores < 1 son típicos de crudos o bitúmenes de rocas carbonáticas o de ambientes hipersalinos, cuyo contenido de oxígeno es bajo o ausente, y una mayor proporción de *n*-ácidos grasos de carbono par, se reducen a *n*-alcanos pares.

En la interpretación de estas relaciones que toman en cuenta la concentración relativa (área o altura del pico en CG o CG-EM) de homólogos con números de carbono impar o par, debe considerarse que la existencia de otros factores, adicionales a la madurez, pueden producir cambios en las abundancias relativas de *n*-alcanos impares o pares. Uno

de estos factores puede ser el aporte significativo de *n*-alcanos de número de carbono impar de *n*-C₂₇, *n*-C₂₉, *n*-C₃₁, característico de ceras cuticulares, provenientes de plantas superiores. En este caso, la abundancia relativa, es consecuencia de la fuente de la materia orgánica, y no de las condiciones redox del ambiente de sedimentación [56]. Además, la migración primaria diferencial de los *n*-alcanos en la roca fuente, puede producir patrones de distribución diferentes e independiente del tipo de materia de origen [57]. Por último, la biodegradación en los crudos produce una alteración de los *n*-alcanos que conlleva la pérdida de los patrones de distribución heredados de los organismos o generados durante la maduración térmica. Aun así, la distribución de *n*-alcanos permite sugerir la fuente de la materia orgánica, las condiciones redox del ambiente de sedimentación y la madurez térmica alcanzada por la roca fuente [19].

Todas estas relaciones (CPI u OEP), producen resultados similares, y pueden ser apropiadas para determinar la predominancia impar o par. Estas se calculan considerando distintos *n*-alcanos: a) *n*-alcanos entre C₂₅ a C₃₄ [54], b) la mayor abundancia de *n*-C₂₉ en el intervalo de *n*-C₂₈ a *n*-C₃₀ [54], c) la abundancia de *n*-C₂₃ a *n*-C₃₀ [55] y, d) la ecuación que puede aplicarse a cualquier intervalo deseado de cinco átomos de carbono [56]. Cada una de estas relaciones se presenta en la **Tabla 11**.

2.3 Isoprenoides acíclicos (isoprenoides de cadena abierta)

Los isoprenoides regulares de cadena abierta (isoprenoides acíclicos) frecuentemente encontrados corresponden a farnesano (C₁₅), isoprenoide de 16 átomos de carbono (C₁₆), norpristano (C₁₈), pristano (C₁₉) y fitano (C₂₀). Los más abundantes en crudos y bitúmenes corresponden al pristano (2,6,10,14-tetrametilpentadecano: C₁₉H₄₀) y al fitano (2,6,10,14-tetrametilhexadecano: C₂₀H₄₂), que provienen principalmente de la cadena fitol de la clorofila y la proporción que presentan tanto en bitúmenes como en crudos es función de las condiciones redox del ambiente de sedimentación. Ambos se usan como biomarcadores preferenciales (**Figura 14**). Existen fuentes de isoprenoides insaturados que están presentes en el zooplancton, en compuestos orgánicos del tipo fenoles metilados con cadenas alquílicas como los tocoferoles que provienen de plantas ricas en aceites (triglicéridos) [60].

Los isoprenoides de cadena abierta, pueden ser localizados a través del análisis por cromatografía de gases con detector de ionización a la llama (FID) (Figura 23) o por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (*m/z* 85, 99, 113), las mismas señales se utilizan para detectar los *n*-alcanos. Más específicamente, se usa la señal *m/z* 183, que es la característica de pristano y fitano (**Figura 26**).

2.3.1 Pristano y fitano indicadores de condiciones redox de sedimentación

Se mencionó que la abundancia relativa de los isoprenoides pristano (P) y fitano (F) se utiliza como indicativa de las condiciones redox presentes durante el proceso de

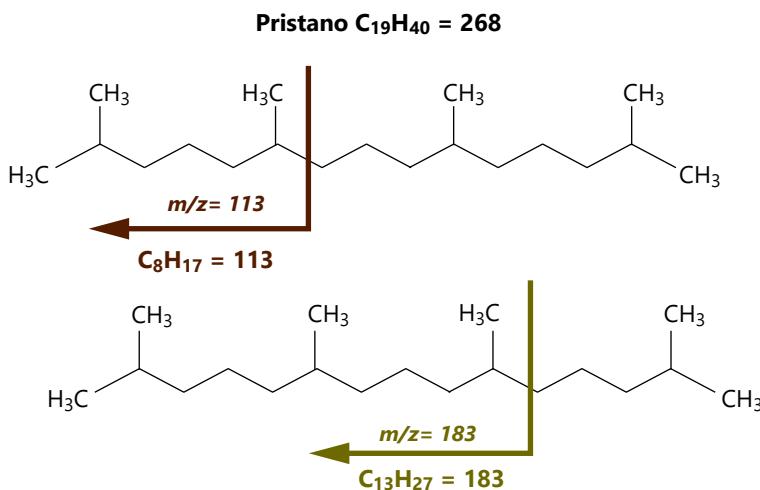


Figura 26. Fragmentos típicos para la identificación de los isoprenoideos pristano y fitano por CG-EM. Ilustrado solo para pristano.

sedimentación de la roca fuente; su análisis se realiza tanto en bitúmenes como en crudos. En condiciones subóxicas o disóxicas se promueve la conversión a pristano a través de la secuencia: oxidación del fitol (producto de la degradación de la clorofila, **Figura 14**) a ácido fiténico, le sigue la descarboxilación a pristeno y reducción a pristano, mientras que en condiciones anóxicas ocurre la conversión del fitol a dihidrofitol y posteriormente a fitano (**Figura 14**). Es así, como basado en lo anterior, la abundancia relativa de pristano y fitano, medida a través de la relación pristano / fitano (P / F, Ec. 6, **Tabla 12**) se usa como indicadora de las condiciones redox del ambiente de sedimentación [63]. Valores de P / F < 1 son característicos de condiciones anóxicas, P / F > 1 corresponden a condiciones subóxicas a disóxicas, P / F > 3 indica materia orgánica de origen terrígeno, sedimentadas en condiciones óxicas y P / F < 0,8 indica que cuando la materia orgánica se sedimentó en condiciones anóxicas en ambientes carbonáticos o hipersalinos [11] (**Tabla 12**).

El uso de la relación P / F, como indicadora de condiciones redox del ambiente de sedimentación, debe ser corroborado con otros parámetros de biomarcadores (como se indica más adelante); y también puede relacionarse con otras características del bitumen en la roca fuente o del crudo, como son las concentraciones de azufre, de porfirinas y la relación V / Ni (**Tabla 12**).

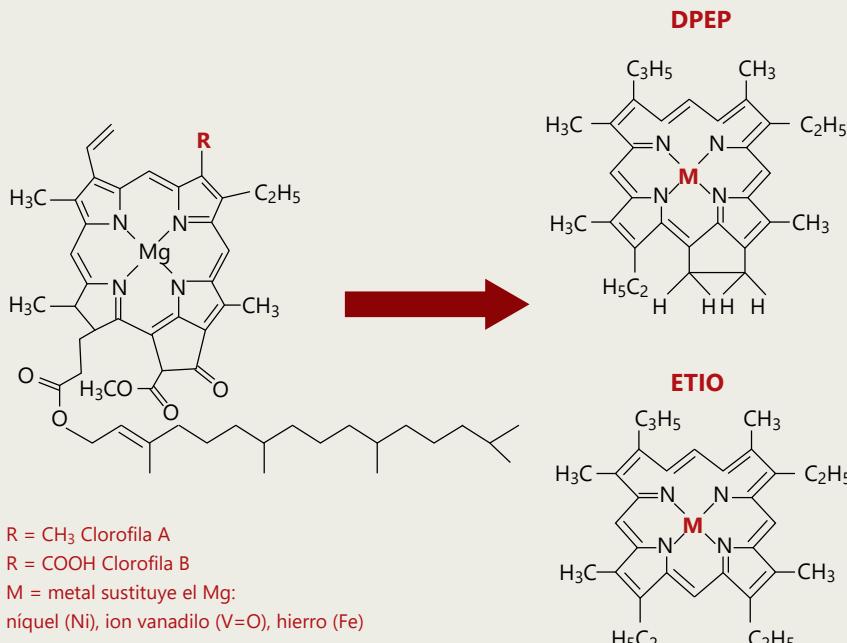
2.3.2 Pristano y fitano como indicadores de madurez térmica

Las relaciones entre isoprenoideos y los *n*-alcanos (Ec. 7 y 8 de **Tabla 11**): pristano / *n*- C_{17} (P / *n*- C_{17}) y fitano / *n*- C_{18} (F / *n*- C_{18}), en crudos y bitúmenes, disminuyen a medida que aumenta la madurez térmica del querógeno con lo cual ocurre la formación de nuevos *n*-alcanos a partir del querógeno, mientras que la proporción de P y F, solo depende de

Apunte 2.2

Porfirinas

Las porfirinas fueron la primera clase de compuestos detectados en la relación de precursor a producto que da origen a los biomarcadores [1], y su presencia permitió concluir que el petróleo se origina de remanentes de plantas. Son compuestos tetrapirrólicos derivados de la clorofila, en los cuales el Mg es sustituido por otros elementos, principalmente V y Ni, aunque también pueden sustituir Fe y Cu. Se analizan a través de cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) o HPLC acoplada a masas (ver **sección 1.2.2**).



Esquema de la formación de porfirinas a partir de la clorofila.

Con el incremento de la madurez, ocurren varios cambios en la estructura de la clorofila, el rompimiento del enlace C-C del anillo isocíclico en la porfirina, DPEP (deoxofileroetioetioporphyrina), disminuye su concentración y ocurre la formación de ETIO (etioporphyrina). Como consecuencia, la relación DPEP / (DPEP + ETIO) cambia de valores de uno en bitúmenes inmaduros, a cero en los sobremaduros. En ventana de generación el valor de las relaciones está entre 6 y 8. Como las porfirinas no son alteradas por biodegradación, la relación DPEP / (DPEP + ETIO) permite determinar madurez en crudos biodegradados, donde muchos de los biomarcadores utilizados para definir madurez ya han sido alterados [61,62].

su abundancia inicial, por ser moléculas específicas heredadas de los organismos vivos, es decir no se forman a partir del querógeno.

Como se indicó antes, además de la madurez la representación gráfica de P / n-C₁₇ vs. F / n-C₁₈, (**Figuras 27 y 28**) se utiliza para identificar el conjunto de características de

Tabla 12. Pristano / fitano (P / F) y su relación con otros parámetros indicadores de condiciones redox del ambiente de sedimentación y litología de la roca fuente [11,58,64,65,66].

	Rocas fuente sedimentadas en condiciones anóxicas
	Alta concentración de porfirinas
	Altas concentraciones de azufre
	Altas relaciones V / Ni
P / F < 1	Relación de homohopanos $C_{35} > C_{34}$
	Diasteranos / Esteranos bajo
	Patrón de distribución de metildibenzotiofenos: $4Me > (3Me + 2 Me) < 1Me$ -dibenzotiofeno
	Dibenzotiofeno / fenantreno > 3 y pristano / fitano < 1
P / F < 0,8	Rocas fuente carbonáticas - calizas, margas
	Materia orgánica sedimentada en condiciones anóxicas en ambientes carbonáticos o hipersalinos
	Rocas fuente sedimentadas en condiciones de subóxicas a disóxicas
	Baja concentración de porfirinas
	Bajas concentraciones de azufre
	Bajas relaciones V / Ni
P / F > 1	Relación de homohopanos $C_{35} < C_{34}$
	Diasteranos / Esteranos: alto
	Patrón de distribución de los metildibenzotiofenos: $4Me > (3Me + 2 Me) > 1Me$ -dibenzotiofeno (también observado para rocas carbonáticas en etapa sobremadura)
	Dibenzotiofeno / fenantreno < 1 y Pristano / fitano < 3
	Rocas fuente siliciclásticas / lutitas
P / F > 3	Materia orgánica de origen terrígeno, sedimentadas en condiciones óxicas

una roca fuente como ambiente de sedimentación (marino, terrígeno), el tipo de materia orgánica (marina, terrígena, mixta), las condiciones redox del ambiente de sedimentación e informa de la alteración del crudo en el yacimiento derivada de la biodegradación [59,67]. Todo ello basado en:

- 1) Los bitúmenes y crudos generados por rocas fuente con aporte de materia orgánica marina (algas) se asocian a ambientes anóxicos o euxínicos, en los cuales es común que fitano > pristano. Ello es característico de querógeno tipo II (ver **Apunte 1.4**).
- 2) Los bitúmenes y crudos generados por rocas fuente con aporte de materia orgánica terrígena (material húmico) se relacionan a ambientes subóxicos o disóxicos, en los cuales es común que pristano > fitano. Ello es característico del querógeno tipo III.

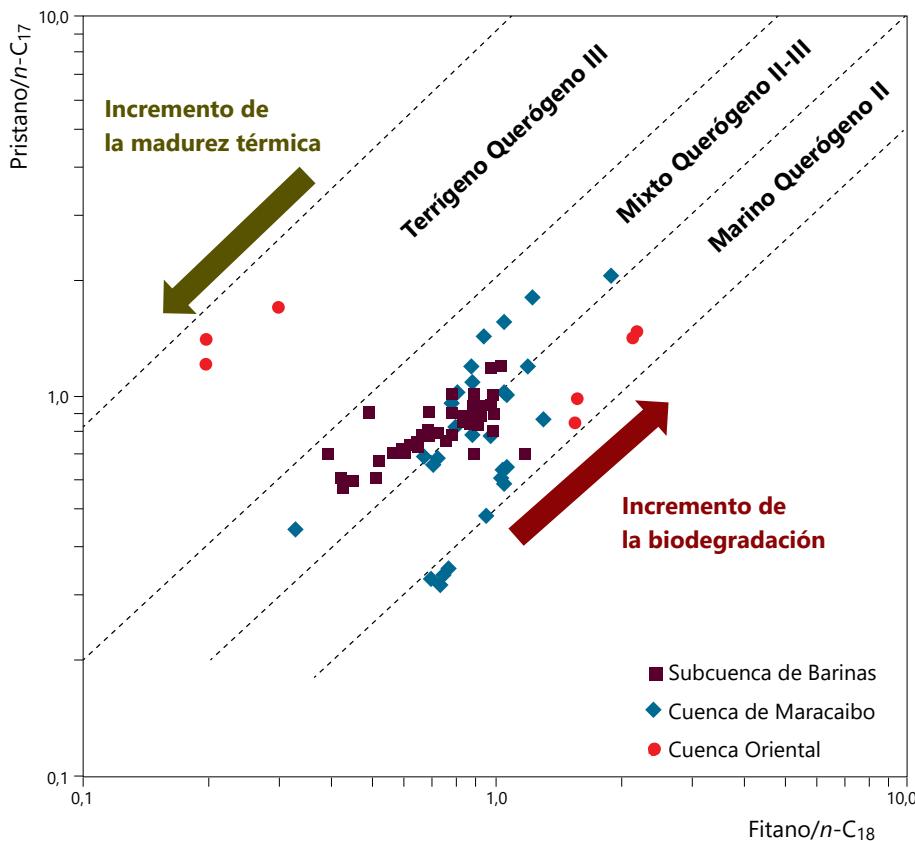


Figura 27. Pristano / $n\text{-C}_{17}$ vs. Fitano / $n\text{-C}_{18}$ para crudos de las cuencas petrolíferas de Venezuela.

- 3) Los bitúmenes y crudos generados por rocas fuente con aporte de materia orgánica mixta (marina y terrígena) se vinculan a condiciones intermedias. Ello es característico del querógeno tipo II-III.
- 4) Las relaciones P / $n\text{-C}_{17}$ y F / $n\text{-C}_{18}$, disminuyen con el incremento de la madurez por la generación de nuevos n -alcanos a partir del querógeno.
- 5) Los n -alcanos son biodegradados antes que los isoprenoides, pristano y fitano. Por lo tanto, la concentración de n -alcanos disminuye respecto a P y F con el incremento de la biodegradación, lo que lleva al aumento de ambas relaciones P / $n\text{-C}_{17}$ y F / $n\text{-C}_{18}$.

El gráfico, en escala logarítmica, de las relaciones P / $n\text{-C}_{17}$ y F / $n\text{-C}_{18}$ derivadas del análisis de crudos y condensados generados por los distintos tipos de querógeno; tipo III (querógeno húmico o terrígeno), tipo II (querógeno de origen marino) y mezcla II-III (querógeno de materia orgánica marina y terrígena), delimita las zonas que sugieren las distintas fuentes de materia orgánica y las variaciones del ambiente de sedimentación.

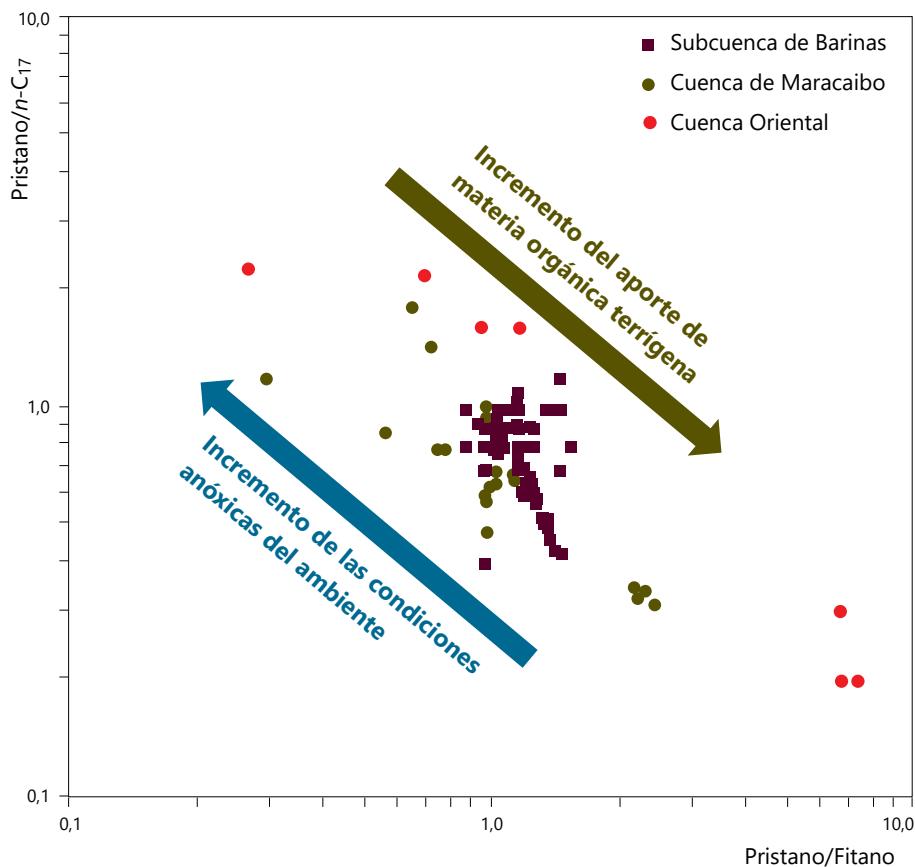


Figura 28. Pristano / $n\text{-C}_{17}$ vs. P / F para crudos de las cuencas petrolíferas de Venezuela.

No obstante, para asegurar una interpretación adecuada, estas características deben ser corroboradas a través del estudio de otros biomarcadores, de condiciones redox y de madurez [59,67].

Como ejemplo de ello, en la **Figura 27** se simboliza la ubicación de crudos y bitúmenes de tres cuencas petrolíferas de Venezuela, donde se recorren, a modo de ejemplo, las características de los crudos y bitúmenes de esas cuencas. En la principal roca fuente de diferentes localidades de la Formación La Luna (Cuenca de Maracaibo, estado Zulia, Venezuela), los bitúmenes se caracterizan por la presencia de materia orgánica marina a mixta sedimentada en condiciones anóxicas en madurez temprana en muestras ubicadas en el estado Zulia, y madurez avanzada en muestras de roca de los Andes venezolanos [68,69].

En la Cuenca Oriental de Venezuela, las rocas de secuencias del Terciario muestran materia orgánica mixta y en algunos intervalos de la secuencia también se observa materia

orgánica terrígena, sedimentada en condiciones subóxicas-disóxicas asociadas con una etapa de madurez temprana [70]. Por su parte, en los crudos de la subcuenca de Barinas (campos petroleros en los estados Barinas y Apure), la materia orgánica precursora va de origen marino a mixto, con variaciones en las condiciones redox del ambiente de sedimentación (anóxicas y subóxicas) y en la madurez de la roca fuente [52].

Otra representación gráfica, más simplificada, del uso de *n*-alcanos, P y F en la identificación de condiciones redox de sedimentación y fuente de materia orgánica se muestra en la **Figura 28**. En esta se grafican las relaciones P / *n*-C₁₈ y P / F. Nótese, en los gráficos de las **Figuras 27 y 28**, la variabilidad en el aporte de materia orgánica de marina a terrígena.

En el uso de los gráficos anteriores hay consideraciones importantes, indicadas a continuación, en la interpretación de ambas relaciones para apuntar a condiciones redox del ambiente de sedimentación y de la madurez [11]:

- 1) Otras fuentes, adicional a la clorofila, pueden incorporar isoprenoides a la materia orgánica.
- 2) Diferente velocidad de desorción del querógeno: la relación P / F incrementa con la madurez, lo que se ha atribuido a la desorción preferencial de pristano respecto a fitano durante la maduración térmica del querógeno.
- 3) Pueden coeluir a otros isoprenoides con el mismo tiempo de retención, llevando a valores errados en la relación entre ambos.
- 4) Las relaciones P / *n*-C₁₇ y F / *n*-C₁₈ pueden variar durante la migración primaria y expulsión del bitumen de la roca fuente, probablemente relacionado con la migración y retención preferencial de los *n*-alcanos respecto a los isoprenoides acíclicos P y F, ya sea por sorción en el querógeno o en las fases minerales de las rocas por donde ocurre la migración [71].

2.3.3 Carotenoides

Los carotenoides engloban a hidrocarburos de estructura similar a β-caroteno (**Figuras 11 y 29a**) y sus derivados oxigenados: las xantofilas. Son pigmentos cuya característica común es la presencia de una cadena de isoprenoide en su estructura. Son excelentes indicadores de condiciones paleoambientales.

Como biomarcadores se consideran estructuras en las cuales ha ocurrido la saturación de los dobles enlaces, por ejemplo: el β-carotano (C₄₀H₇₈) proveniente del β-caroteno, se forma gracias a las condiciones reductoras durante la sedimentación. El β-carotano se asocia a cianobacterias y algas, y tiene alta especificidad en la identificación de ambientes lacustres (**Figura 29b**). Su presencia sugiere ambientes áridos o hipersalinos, y los fragmentos característicos, por ejemplo el *m/z* 125, para el β-caroteno, corresponde al fragmento que contiene el anillo con los tres grupos metilos y aquel a *m/z* 558 para el resto de la molécula.

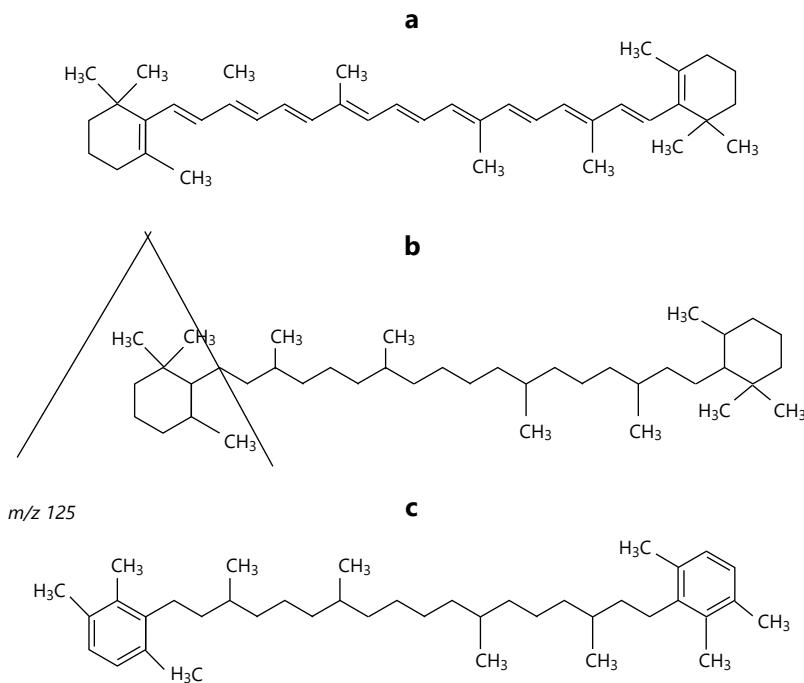


Figura 29. Estructura del β -caroteno (a: $C_{40}H_{56}$), β -carotano (b: $C_{40}H_{78}$) e isorenieratano (c: $C_{40}H_{66}$) [12].

El isorenieratano es otro biomarcador (**Figura 29c**) con los dos anillos aromáticos, pero tiene la cadena central saturada. Su origen proviene de la saturación de la cadena central del isorenierateno presente en bacterias anaeróbicas que habitan en zonas fóticas anóxicas (*zona fótica* en sistemas marinos y lacustres es aquella en la que penetra la luz solar) [12], por lo que la presencia de C_{30} en extractos de rocas o crudos se asocia a condiciones anóxicas durante la sedimentación de la materia orgánica para la formación de la roca fuente [11].

El isorenieratano, se encuentra en la fracción de hidrocarburos aromáticos de bitúmenes o crudos y se detecta en los $m/z\ 133 + 134$ [72], su presencia indica contribuciones importantes de las comunidades bacterianas, incluidas las cianobacterias, y bacterias reductoras de sulfato por lo que su presencia en extractos de rocas o crudos se asocia a condiciones anóxicas del tipo euxínicas.

2.4 Terpanos

Los terpanos representan moléculas que se derivan de los terpenoides, que son los productos naturales más abundantes en bacterias (procariotas) y plantas superiores. Los terpenos corresponden a los hidrocarburos insaturados y los terpanos a los saturados.

Los terpenos y en consecuencia, los terpanos pueden contener diferente número de ciclos y eso vale para cualquier número de unidades de isopreno (**Capítulo 1**). Por ejemplo, los triterpanos se identifican con 30 átomos de carbono y la situación general es la presencia de 4 o 5 anillos en su estructura. Sin embargo, dentro de una misma clasificación, existen estructuras degradadas (*nor*) o extendidas (*homo*) (ver **Apunte 1.7**), sin que por ello cambie el precursor biológico. Así, se ha sugerido que los triterpanos tricíclicos con menos de treinta átomos de carbono ($< C_{30}$), tienen como precursor el triciclohexaprenol, un isoprenoide regular de 30 átomos de carbono, que se encuentran como constituyente de la membrana de organismos procariotas; por lo que, cuando se detectan altas concentraciones de terpanos tricíclicos se relaciona el origen del crudo a algas tasmanitas [73].

De los terpanos detectados con preferencia como biomarcadores en bitúmenes, crudos y carbones son los triterpanos y en ellos están presentes los tricíclicos (queilantanos), tetracíclicos (esteranos) y pentacíclicos, conocidos generalmente como hopanos (por ser los más frecuentes), aunque también se presentan otros pentacíclicos como gammacerano y oleananos. Los terpanos por presentar alta estabilidad térmica, se mantienen prácticamente inalterados o con pocos cambios en su estructura, durante las etapas de generación (catagenésis) del petróleo [15]. Los triterpenoides pentacíclicos incluyen principalmente los precursores de los hopanos, y están presentes en organismos procariotas y plantas superiores, aunque la fuente importante de los hopanoides en sedimentos son las bacterias.

Como se indicó, el hecho que los triterpenoides tengan 30 átomos de carbono, no implica que los terpanos provenientes de ellos también los tengan. La modificación de las estructuras durante la transformación de los terpenoides a terpanos puede ocurrir con la degradación de las cadenas que produce moléculas más pequeñas, o a través de condensaciones o polimerizaciones originando moléculas más grandes y de ahí que existan triterpanos con un número variable de átomos de carbono, aunque en su origen presentaran 30 átomos.

Estos compuestos se pueden identificar a través del cromatograma de masas, o fragmentograma de relación m/z 191 correspondiente al fragmento indicado en la **Figura 20**. La distribución de diferentes terpanos que toma en cuenta el pico característico a m/z 191 se ejemplifica en la **Figura 30** en la cual se detectan los terpanos tri, tetra y penta cíclicos, en ese orden de elución.

En el análisis de la fracción de hidrocarburos saturados, la concentración de biomarcadores del tipo terpanos y esteranos se puede obtener utilizando un esterol como estándar interno, generalmente el 5β -colestano (llamado también 5β -colano), ya que este estándar no está presente en cantidades significativas en bitúmenes y crudos, no coelujo con otros esteranos y su fragmentación en masas es similar al de otros esteranos. Adicionalmente, debido a que el 5β -colano posee una cadena lateral similar a la que presentan los terpanos tricíclicos, tetracíclicos y los hopanos extendidos, puede también utilizarse como estándar interno en estos casos [11].

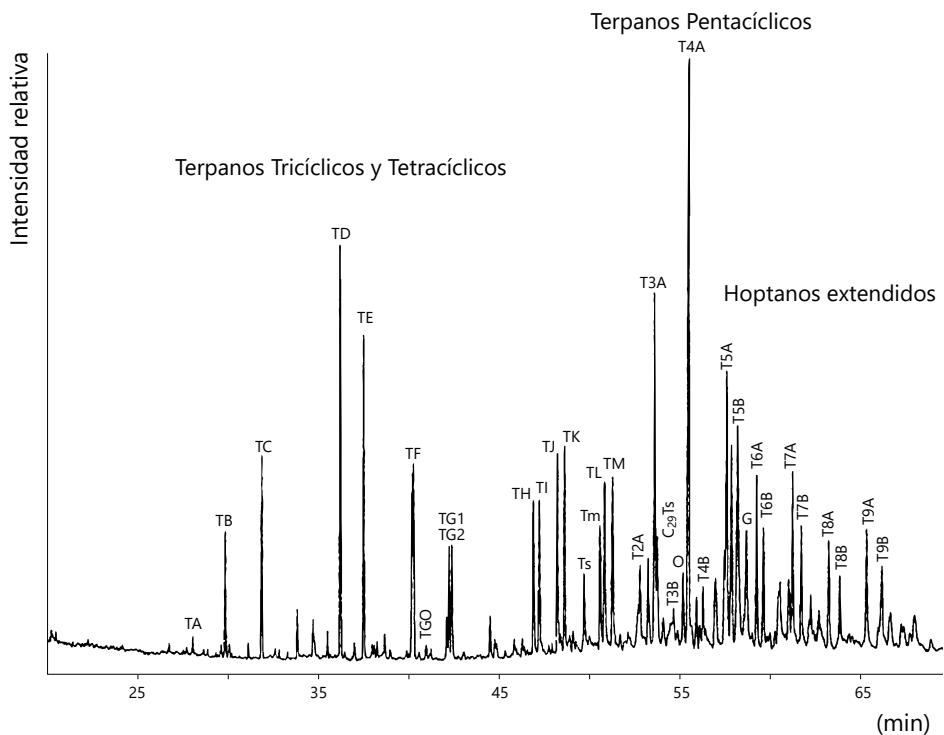


Figura 30. Distribución de terpanos en el cromatograma de masas m/z 191, para un crudo de la subcuenca de Barinas, Venezuela (ver identificación de las señales en la Tabla 13).
Terpanos distribución subcuenca Barinas.

En la identificación individual de los biomarcadores, es frecuente el uso de distintos patrones en las interpretaciones geoquímicas, por ello se trabaja con los porcentajes (%) de las áreas (o las alturas) de las señales, las cuales son proporcionales a la concentración relativa de los compuestos.

En la **Figura 30** se presenta los picos correspondientes a los terpanos de un crudo venezolano. En ella se observan estructuras de diferente número de átomos de carbono y de ciclos (las siglas utilizadas están expresadas en la **Tabla 13**). Por ejemplo, en los tricíclicos, el de mayor abundancia relativa, contiene 23 átomos de carbono (TD: C₂₃₋₃), seguido por el de 24 átomos de carbono (TE: C₂₄₋₃). El terpano tetracíclico de 24 átomos de carbono (TGO: C₂₄₋₄) es de menor abundancia relativa. Los pentacíclicos incluyen al 18 α H-22,29,30-trisnorhopano (Ts), 17 α H-22,29,30-trisnorhopano (Tm) y los correspondientes de 28 (dinorhopano o bisnorhopano), 29 (norhopano) y 30 (hopano), y de ellos los más abundantes son el de 29 átomos de carbono (T3A: C₂₉ 17 α H,21 β H-30-norhopano) y el de 30 átomos de carbono C₃₀ 17 α H,21bH-hopano (T4A) (**sección 2.4.3.1**). Los otros compuestos pentacíclicos detectados con 30 átomos de carbono corresponden

Tabla 13. Identificación, de las señales correspondientes a los terpanos en el *m/z* 191 (Figura 30)*.

Biomarcador	Nomenclatura	Símbolo
Terpanos Tricíclicos	C ₁₉₋₃	TA
	C ₂₀₋₃	TB
	C ₂₁₋₃	TC
	C ₂₃₋₃	TD
	C ₂₄₋₃	TE
	C ₂₅₋₃	TF
	C ₂₆₋₃ (22S) (EE)**	TG1
	C ₂₆₋₃ (22R) (LE)***	TG2
	C ₂₈₋₃ (22S)	TH
	C ₂₈₋₃ (22R)	TI
	C ₂₉₋₃ (22S)	TJ
	C ₂₉₋₃ (22R)	TK
	C ₃₀₋₃ (22S)	TL
	C ₃₀₋₃ (22R)	TM
Terpanos Tetracíclicos	C ₂₄₋₄	TGO
Terpanos Pentacíclicos	C ₂₇ 18α-22,29,30-Trisnorhopano	Ts
	C ₂₇ 17α-22,29,30-Trisnorhopano (TNH)	Tm
	C ₂₈ 17α,21β-28,30-Bisnorhopano (BNH)	T2A
	C ₂₉ 17α,21β-30-Norhopano (C ₂₉ NH)	T3A
	C ₂₉ 18α-30-norneohopano (C ₂₉ Ts)	C ₂₉ Ts
	C ₂₉ 17β,21α-30-normoretano	T3B
	C ₃₀ 18α-Oleanano	O
	C ₃₀ 17α,21β-Hopano	T4A
	C ₃₀ 17β,21α-Moretano	T4B
	C ₃₁ 17α,21β-Homohopano (22S)	T5A
	C ₃₁ 17α,21β-Homohopano (22R)	T5B
	C ₃₀ Gammacerano	G
	C ₃₂ 17α,21β-Bishomohopano (22S)	T6A
	C ₃₂ 17α,21β-Bishomohopano (22R)	T6B
	C ₃₃ 17α,21β-Trishomohopano (22S)	T7A
	C ₃₃ 17α,21β-Trishomohopano (22R)	T7B
	C ₃₄ 17α,21β-Tetrahomohopano (22S)	T8A
	C ₃₄ 17α,21β-Tetrahomohopano (22R)	T8B
	C ₃₅ 17α,21β-Pentahomohopano (22S)	T9A
	C ₃₅ 17α,21β-Pentahomohopano (22R)	T9B

* Los centro asimétricos de los terpanos en esta tabla y en las secciones que siguen, mantienen la estereoquímica del terpeno biológico, si no se indica lo contrario. En esta tabla no se escriben los H en C-17, C-18 y C-21, solo su orientación. Por ejemplo, C₃₄17α,21β, indica que en el terpano de 34 carbonos el H en 17 tiene orientación alfa y en 21 beta.

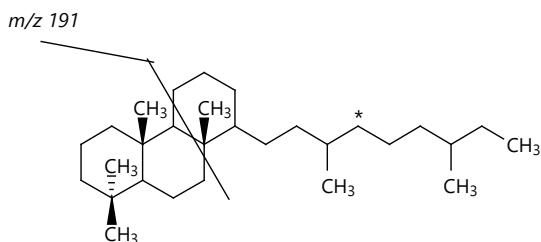
** 22S eluye primero (elución temprana, early eluting: EE)

*** 22R eluye seguido del 22S (elución tardía, late eluting: LE) [74].

a C_{30} 18 α (H)-oleanano (O) y C_{30} gammacerano (G) (sección 2.4.3.5). A mayor tiempo de retención, se observan los hopanos extendidos u homohopanos, que presentan dos señales correspondientes a los epímeros (S y R) en el carbono 22 (sección 2.4.3.2).

La nomenclatura que puede ser utilizada para identificar el número de ciclos en los terpanos, se indica con un guion (-), seguido del número de ciclos, por ejemplo C_{23-3} significa que el terpano tiene 23 átomos de carbono y 3 anillos, o C_{24-4} significa que tiene 24 átomos de carbono y cuatro anillos y así, sucesivamente. También es frecuente colocar el número de átomos de carbono sin especificar el número de ciclos, por ejemplo C_{23} o C_{30} , para el terpano de 23 y 30 átomos de carbono respectivamente. Para simplificar, se denotan con abreviaciones como las mostradas a continuación y en la **Tabla 13**.

2.4.1 Terpanos tricíclicos



Los terpanos tricíclicos (queilantanos), un ejemplo de ello es el queilantano mismo indicado en la figura de arriba, se originan a partir de poli-isoprenoides presentes en las membranas de células procariotas. Son abundantes en bitúmenes o crudos derivados de materia orgánica de fuentes marinas o lacustres, pero no se detectan o están en baja concentración, en los derivados de materia orgánica terrígena [11,73]. En el fragmentograma de m/z 191 la señal más abundante corresponde a un fragmento de los tricíclicos C_{23-3} seguido de C_{24-3} o C_{21-3} (**Figura 30**).

De los tricíclicos, se observa una sola señal para los de 19 a 24 átomos de carbono (TA a TE), pero para los de 25 a 30 átomos de carbono (TF a TM), hay dos señales correspondientes a los dos epímeros, en C-22 (indicado con un asterisco en la fórmula anterior). Los dos epímeros del terpano de 25 átomos presentan baja resolución en el m/z 191, y presentan dos señales superpuestas (**Figura 30, Tabla 13**). Para los terpanos en el rango de C_{31} a C_{34} podrían detectarse cuatro señales debido al centro asimétrico en C₂₇ (22S,27S; 22S,27R; 22R,27S y 22R,27R); pero solo se observan dos señales para el C_{30} . Para la detección de las cuatro señales de C_{31} a C_{34} , se requiere el análisis a través de CG-EMEM [11]. En los hopanos extendidos el 22S eluye primero (EE_{early elution} de elución temprana), que el 22R (LE_{late elution} de elución tardía) (**Tabla 13**) [74].

De forma empírica, se ha asociado la abundancia relativa de los terpanos tricíclicos a la litología de la roca fuente de diversas cuencas petrolíferas [11]. Por ejemplo, la relación C_{26-3} / C_{25-3} diferencia la materia orgánica marina de la lacustre: en bitúmenes y crudos de

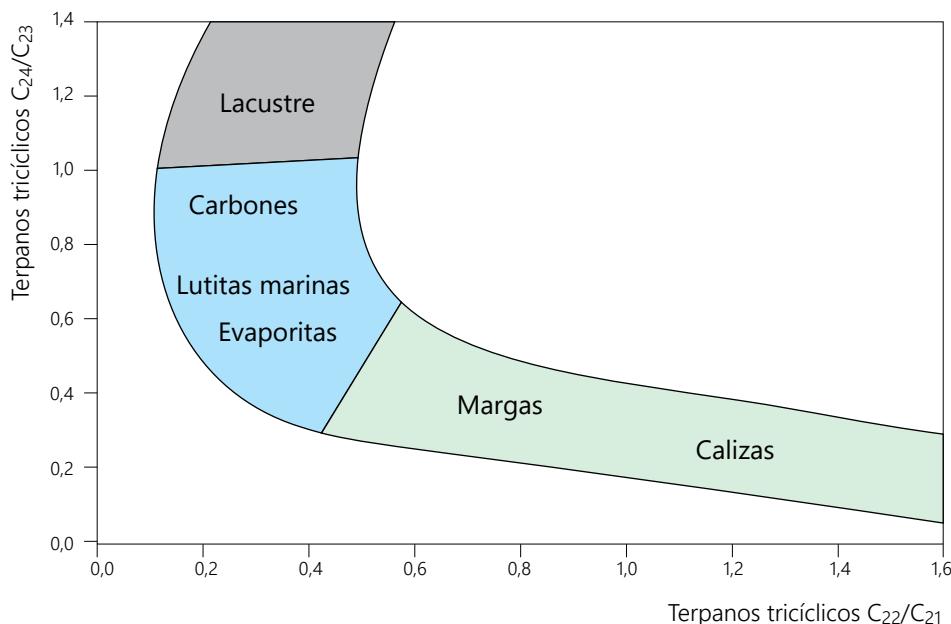


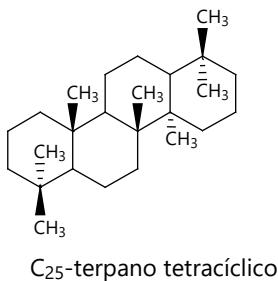
Figura 31. La ubicación de estas relaciones C_{22-3} / C_{21-3} y C_{24-3} / C_{23-3} en el gráfico permite intuir la litología de la roca fuente.

origen lacustre es mayor que 1 y a su vez, es mayor que en los crudos de calizas, margas o lutitas. Por ello, las representaciones gráficas de las relaciones entre algunos terpanos tricíclicos C_{24-3} / C_{23-3} vs. C_{22-3} / C_{21-3} , se utilizan para distinguir crudos generados a partir de rocas fuente con diferentes litologías (carbonatos, margas, lutitas, evaporitas, carbonatos). En los crudos de rocas fuente de tipos, carbonatos y margas, el valor de la relación C_{22-3} / C_{21-3} es mayor o igual a 0,4 y C_{24-3} / C_{23-3} es menor o igual a 0,6. En el caso de lutitas marinas y evaporitas, la relación C_{22-3} / C_{21-3} tiene valores entre 0,2 a 0,4 y los valores de C_{24-3} / C_{23-3} están entre 0,6 y 1,0. Para los crudos de origen lacustre C_{22-3} / C_{21-3} oscila entre 0,3 a 0,4 siendo la relación C_{24-3} / C_{23-3} mayor a 1. El gráfico de la **Figura 31**, representa las áreas para las cuales las relaciones C_{24-3} / C_{23-3} y C_{22-3} / C_{21-3} pueden ubicarse, al ser calculadas en crudos, lo que permite sugerir la litología de la roca fuente.

Las concentraciones de terpanos tricíclicos varían más rápidamente con la madurez en comparación a los pentacíclicos. Esto es consecuencia de i) la mayor velocidad de desorción de los tricíclicos sorbidos en el querógeno, o ii) del rompimiento del enlace con los asfaltenos. Específicamente, con el incremento de la madurez ocurre la mayor desorción de los terpanos tricíclicos de C_{21} y C_{24} , con respecto a C_{23} y como consecuencia, las relaciones C_{23-3} / C_{24-3} y C_{21-3} / C_{23-3} , disminuyen con el avance de la madurez térmica. La validez de estas relaciones, como medida de madurez, se ha probado en bitúmenes y crudos de la

Formación La Luna, para un rango de inmaduro a maduro en zona de máxima generación de crudo, esto corresponde a las temperaturas de máxima generación o Tmax entre 430 - 460 °C y con una equivalencia de reflectancia de la vitrinita entre 0,5 - 0,9 [50].

2.4.2 Terpanos tetracíclicos



Se presentan en la serie del C_{24} a C_{27} , (en la **Tabla 13** solo se incluye el C_{24-4}) cuya señal se detecta en el m/z 191 (TGO), y es de baja intensidad comparada con aquellas de los terpanos tricíclicos (**Figura 30**). Su origen se relaciona a la ruptura del anillo E de terpanos pentacíclicos por vía microbial o térmica y al igual que para los tricíclicos, su concentración incrementa con la madurez. Se detecta principalmente en bitumen o crudos derivados de rocas con litologías de ambientes de sedimentación evaporíticos o carbonáticos, pero también se ha asociado a crudos de origen terrígeno y en comparación, su concentración suele ser menor para crudos de origen marino [11,47].

Dentro de los terpanos tetracíclicos puede incluirse un grupo cuyo anillo D tiene 5 miembros: los esteranos (**Capítulo 1**). La diferencia entre los representantes del anillo D de 6 y de 5 miembros, estriba en el modo de ciclar que presenta el isoprenoide ascendiente común de 30 átomos de carbono: el escualeno, que da origen a diferentes estructuras en los precursores biológicos [29]. La importancia como biomarcadores que tienen los esteranos justifica una sección dedicada a ellos (sección 2.7).

2.4.3 Terpanos pentacíclicos

Los terpanos pentacíclicos se originan de triterpenoides (C_{30}) que están presentes en organismos procariotas y en plantas superiores, pero ausentes en algas eucariotas. Se encuentran dos series diferenciadas por el número de átomos de carbono del anillo E. Aquellos con un anillo E de cinco miembros, que entre los biomarcadores son representados por hopanos, moretanos (sus epímeros en C-17 y C-21) y lupanos, y los que tienen el anillo E de seis miembros que se tipifican con oleanano, taraxasterano y gammacerano (ver más adelante). Todos estos terpanos pentacíclicos se utilizan como biomarcadores, pero los más abundantes responden a la fórmula de los hopano, como se mencionó en el **Capítulo 1**. Los triterpanos se detectan en el m/z 191 (**Figura 30, Tabla 13**).

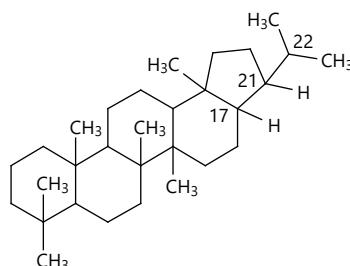
Aunque la distribución de los terpanos pentacíclicos refleja el ambiente de sedimentación y el aporte de materia orgánica a la roca fuente, debido a que su principal origen

son las bacterias, este patrón puede resultar similar para distintas rocas fuentes sedimentadas bajo condiciones similares y tipos de materia orgánica. Además, se emplean para establecer las condiciones redox del ambiente de sedimentación y para determinar grado de madurez térmica.

Un factor a tener en consideración es la estereoquímica de las moléculas, por cuanto de ello depende la estabilidad térmica de los epímeros lo que permite que su abundancia relativa se utilice para indicar la madurez alcanzada por la roca fuente, basándose principalmente en relaciones entre los epímeros [11].

Los terpanos pentacíclicos más abundantes en crudos y en bitúmenes presentan 29 y 30 átomos de carbono (C_{29} -norhopano y C_{30} -hopano), siendo generalmente el C_{30} -hopano con estereoquímica $17\alpha(H)21\beta(H)$ el más abundante. La excepción se ha observado en bitúmenes y crudos derivados de rocas carbonáticas ricas en minerales del grupo de las evaporitas (halita, yeso, anhidrita), donde la señal del C_{29} -norhopano es mayor que la de C_{30} -hopano. Esto se ha registrado en muestras de la Formación La Luna, de la Cuenca de Maracaibo [75]. A continuación, se indican los terpanos pentacíclicos más representativos y se describen algunas de sus aplicaciones en la caracterización de bitúmenes y crudos.

2.4.3.1 Hopanos



Hopano. Se indica la estereoquímica del precursor biológico

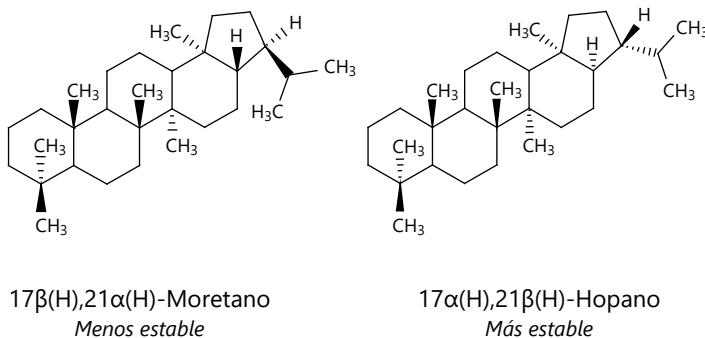
Por ser los hopanos más distintivos como terpanos biomarcadores, a continuación se hará de estos una revisión más intensiva que para el resto. Se utilizan para identificar la fuente de la materia orgánica, para establecer las condiciones redox del ambiente de sedimentación y para determinar grado de madurez térmica. La estereoquímica de los carbonos 17 y 21 determinan las series de hopano ($17\alpha(H),21\beta(H)$) y moretano ($17\beta(H),21\alpha(H)$).

Los hopanos pueden presentar una cadena de ocho átomos de carbono en la posición del C-21 del anillo E, o un grupo metilo adicional (**homohopanos u hopanos extendidos**), o la pérdida de la cadena o de metilos (**norhopanos**) y como resultado, los hopanos encontrados en bitúmenes y crudos contienen un número variable de átomos de carbono. Además, entre los hopanos existen estructuras que presentan la migración de los metilos del sistema anular (**neohopanos**). Nótese que al referirse a C_{30} -hopanos se asume que la

configuración de los centros asimétricos se mantiene como en la del precursor biológico, en las uniones de los anillos y en C-21, a menos que se indique lo contrario (ver ejemplos en **Tabla 13**).

En bitúmenes y crudos se observan hopanos con más frecuencia en el rango de C₂₇ a C₃₅. El interés en la geoquímica del petróleo incluye neohopanos, moretanos (epímeros de los hopanos en C-21 con el símbolo T4A para C₃₀ hopano y T4B para C₃₀ moretano en la **Tabla 13**), hopanos desmetilados con pérdida de carbonos (norhopanos) y homohopanos (con 31 a 35 átomos de carbono). Estas modificaciones del norhopano regular y su uso como biomarcadores se consideran a continuación.

2.4.3.2 Moretanos y hopanos



Los hopanos presentes en crudos se originan del bacteriohopanetetrol, están en membranas lipídicas de organismos procariotas, y durante la diagénesis, mantienen sus centros quirales en los carbonos C17, C21 y C22 en la cadena alquílica (17 β ,21 β -22R) (ver siguiente sección) y pierde los cuatro grupos OH y parte o todo el fragmento de la cadena carbonada que los contiene. Durante la catagénesis la configuración biológica es inestable y cambia de 17 β ,21 α (H), del moretano a las configuraciones 17 α (H),21 β (H)-22R y 17 α (H),21 β (H)-22S, de los hopanos extendidos. Estos dos epímeros alcanzan el equilibrio a aproximadamente 66 % en la relación 22S/(22S+22R) [76]. Nótese que en moretanos u hopanos el carbono 22, por ser simétrico, no puede presentar configuración 22R o 22S las cuales sí están presentes en los hopanos extendidos (ver siguiente sección).

Adicionalmente, aunque el 17 β (H)21 α (H)-moretano y el 17 α (H),21 β (H)-hopano se forman a través de un mismo precursor biológico, se ha demostrado, basado en diagramas de estabilidad, que el moretano es menos estable que el hopano [77]. Esto determina que la abundancia de los hopanos C₂₉ y C₃₀ aumente a expensas de los moretanos C₂₉ y C₃₀ con el incremento de la madurez térmica [11]. En otras palabras, la relación moretano/hopano (T4B / T4A **Tabla 13**) (utilizada C₃₀ o su equivalente para C₂₉ en Ec. 9) disminuye con el incremento de la madurez térmica de bitúmenes y por consiguiente, en el crudo generado [78].

Ec. 9

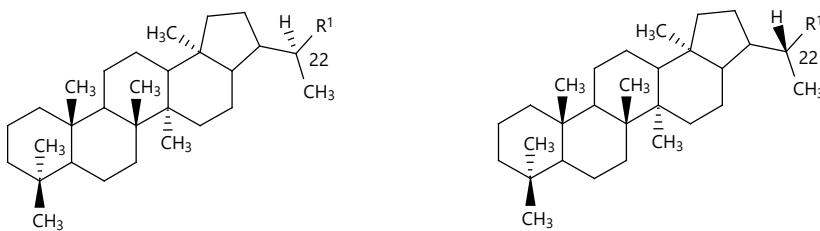
$$\frac{17\beta(H), 21\alpha(H)}{17\alpha(H), 21\beta(H)}$$

Medido para C_{30} y C_{29} de hopanos
y moretanos

La configuración $17\alpha(H), 21\beta(H)$ de los C_{30} -hopano y C_{29} -norhopano es característica de estos biomarcadores en bitúmenes y crudos. La configuración biológica $17\beta(H), 21\beta(H)$ no se detecta en bitúmenes y crudos. Basado en lo anterior se tiene:

- 1) El isómero biológico: $17\beta(H), 21\beta(H)$ es inestable y no se detecta en bitúmenes o crudos. Con el incremento de la madurez adquieren configuraciones de mayor estabilidad térmica con el siguiente orden $\beta\beta$ (biológico) < $\beta\alpha$ (químico) < $\alpha\beta$ (químico) [11,77].
- 2) Debido a que los moretanos ($\beta\alpha 22R$) son de menor estabilidad térmica que los hopanos ($\alpha\beta 22R$ y $\alpha\beta 22S$), la abundancia de los C_{29} - y C_{30} -moretanos disminuye con relación a los C_{29} - y C_{30} -hopanos con el incremento de la madurez.
- 3) Se han designado intervalos de madurez, basados en los valores obtenidos para relaciones en un número de muestras y su comparación con otros indicadores de madurez térmica, designando valores de 0,8 a bitúmen inmaduro, < 0,15 a bitumen maduro y a máxima madurez de 0,05.
- 4) Puede ser dependiente del ambiente de sedimentación. Se han observados valores altos en esta relación (Ec. 9) para bitumen (y los crudos derivados) de ambientes hipersalinos [40].

2.4.3.3 Hopanos extendidos (homohopanos)



$R^1 = n\text{-}C_2H_5, n\text{-}C_3H_7, n\text{-}C_4H_9, n\text{-}C_5H_{11}, n\text{-}C_6H_{13}$
Isómeros 22R (biológico) y 22S (químico) de los homohopanos

Los hopanos extendidos están presentes en membranas de organismos procariotas, provienen de bacterias, cianobacterias (algas verde-azules), fermentos, líquenes y en algunas plantas superiores [38].

Los hopanos extendidos u homohopanos C_{31} - C_{35} presentan señales en m/z 191 que aparecen con mayores tiempos de retención (Figura 32). Al igual que otros hopanoides, se originan de bacterias y tienen como precursor biológico el bacteriohopanetetrol, cuya configuración biológica corresponde a $17\beta(H), 21\beta(H)$. Como se mencionó anteriormente,

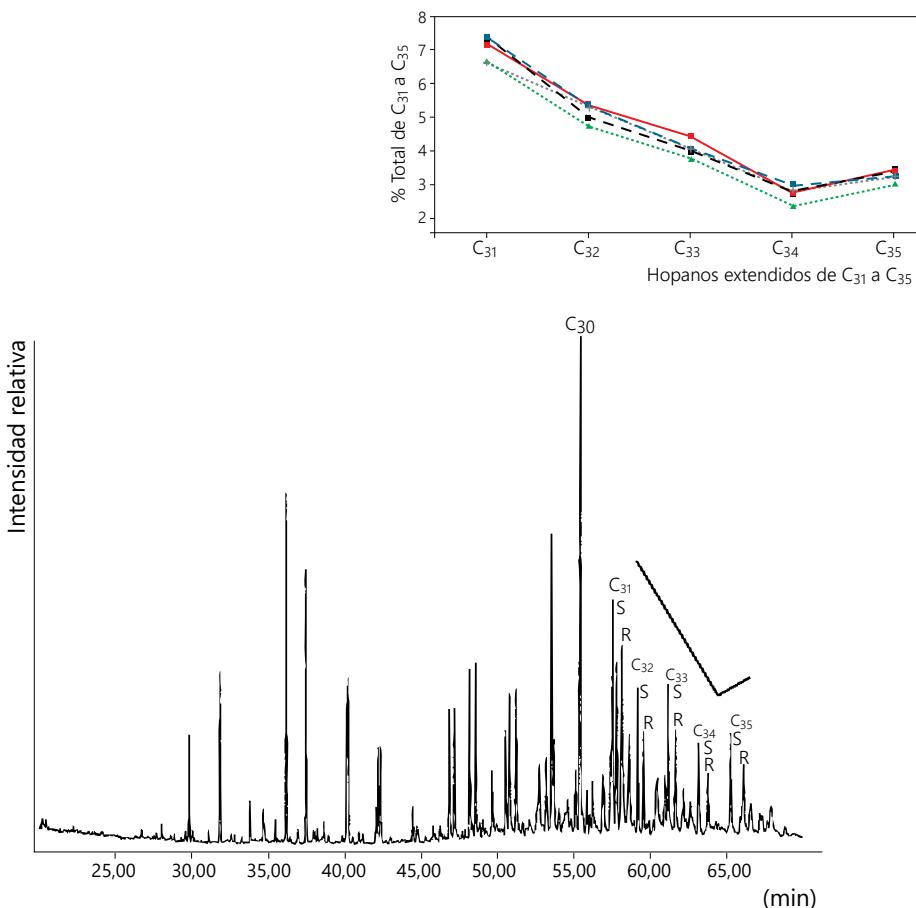


Figura 32. Ejemplo de patrón de distribución de homohopanos para crudos de la subcuenca de Barinas. Tiempo en minutos.

debido a que el arreglo estereoquímico $17\beta(H),21\beta(H)$ del precursor (configuración biológica) es de menor estabilidad, ocurre la epimerización de los carbonos 17 y 21, produciendo los epímeros $17\alpha(H),21\beta(H)$ y $17\beta(H),21\alpha(H)$, con el incremento la temperatura durante la generación del petróleo.

Ya que en los homohopanos se extiende la cadena en C-22 se genera un nuevo centro quiral, originando la mezcla de 22S y 22R [17], con diferencia de estabilidad para cada homólogo, lo que permite que se utilicen para deducir la madurez alcanzada por la roca fuente.

En bitúmenes y crudos se observan, para los isómeros $17\alpha(H),21\beta(H)$ en el intervalo C₃₁ a C₃₅, dos señales (m/z 191) para cada homohopano en el intervalo (Figura 32), correspondientes a los isómeros 22R y el 22S (Tabla 13).

La relación 22S / (22R + 22S) (**Ec. 10**), denominada isomerización de homohopanos (IH) es aplicada para comparar la madurez. Este parámetro se evalúa utilizando los homohopanos C₃₁ o C₃₂ y tiene valores entre 0,5 y 0,6. Un valor de 0,54 indica que la transformación ha alcanzado un 50-54 % al inicio de la generación del petróleo. El equilibrio se logra a una madurez temprana, y el valor se localiza entre 0,57 a 0,62 (57 a 62 % de transformación en el equilibrio), equivalentes a valores de reflectancia de la vitrinita de 0,50. Como en otros casos, esta relación puede depender de la litología de la roca fuente, presentando números relativamente más altos para bitúmenes o crudos provenientes de caliza o de ambientes hipersalinos [48].

Ec. 10 IH = Isomerización de homohopanos $IH = \frac{22S}{(22S + 22R)} \times 100$

Para C₃₁ o C₃₂

El patrón de distribución de los homohopanos entre C₃₁ a C₃₅ se utiliza para inferir condiciones redox del ambiente de sedimentación de la roca generadora y ello se basa en la abundancia relativa de los isómeros 22S y 22R. Este patrón permite identificar crudos y bitúmenes de un mismo origen o condiciones redox del ambiente de sedimentación similares, para distintas rocas generadoras.

Una particularidad de este patrón es la abundancia relativa del tetrahomohopano (C₃₄) respecto a pentahomohopano (C₃₅). Valores de C₃₅ > C₃₄ se relacionan a rocas fuente de litología carbonática sedimentada en ambientes marinos anóxicos del tipo euxínicos, mientras que para ambientes lacustres de agua dulce, o aquellos con bajo contenido de azufre y bajo condiciones subóxicas a disóxicas, con el aporte de materia orgánica terrígena, se observa que C₃₅ < C₃₄ [48].

La distribución de los homohopanos, a partir de cromatograma de masas de *m/z* 191, utilizando las áreas sirve para construir el gráfico lineal presentado en el recuadro de la **Figura 32**, donde en el eje Y está la relación normalizada para cada uno de los homohopanos (ej. C₃₁ / ΣC₃₁ a C₃₅) y en el eje X se representan cada uno de los homohopanos correspondientes. Este patrón de distribución es de utilidad en la identificación de crudos y bitúmenes de un mismo origen y está basado en las distribuciones similares de homohopanos, lo cual sugiere una fuente común en crudos. Sin embargo, debe considerarse que este comportamiento depende de las condiciones redox durante la sedimentación y es por ello que se pueden obtener repartos similares para crudos de diferente origen, generados por distintas rocas fuentes, cuyos ambientes de sedimentación fueron similares, es decir, patrones similares pueden corresponder a crudos generados por la misma roca fuente o por rocas fuente diferentes [11].

Para la aplicación del patrón de distribución de homohopanos resumiendo, se considera:

- 1) El patrón de forma gráfica, permite visualizar la abundancia relativa de C₃₅ y C₃₄ y en un conjunto de muestras de crudos, bitúmenes o de ambos pueden compararse las

condiciones redox del ambiente de sedimentación (ver, por ejemplo, la **Figura 32**, correspondiente a la subcuenca de Barinas).

- 2) Una señal de C_{35} de mayor intensidad relativa que la de C_{34} ($C_{35} > C_{34}$) se asocia a condiciones reductoras, anóxicas o anóxicas euxínicas, lo cual podría relacionarse con ambientes marinos carbonáticos o evaporíticos. Cuando $C_{34} > C_{35}$, se relaciona con ambientes de sedimentación subóxicos a disóxicos.
- 3) Para calcular la abundancia relativa de los homohopanos (ARH) puede utilizarse dos ecuaciones (ARH, 1 o 2): la que considera la abundancia relativa de ambos epímeros (22S +22R) de ambos homólogos C_{34} y C_{35} (**Ec. 11a**) y aquella que considera únicamente el epímero más abundante (22S) de ambos homólogos (**Ec. 11b**) (Nota, en las ecuaciones **11a** y **11b**, R y S se refieren solo a los epímeros en C-22, por ejemplo $C_{35}S$, indica el homohopano de 35 átomos de carbono con configuración S en C-22).

Ec. 11

$$ARH1 = \frac{C_{35}(S + R)}{C_{34}(S + R)} \times 100 \quad \text{Ec. 11a}$$

Abundancia relativa de homohopanos

$$ARH2 = \frac{C_{35}S}{C_{34}S} \times 100 \quad \text{Ec. 11b}$$

Tanto la relación de estereoisómeros 22S en homohopanos ($C_{35}S / C_{34}S$) como la de los hopanos o de los norhopanos (C_{29} / C_{30}) sin distingo de la configuración de otros centros asimétricos, se utilizan para diferenciar crudos generados en rocas fuente de diferente litología. Por ejemplo, en la **Figura 33a**, se presenta la distribución de terpanos en el *m/z* 191, para un crudo generado por una roca fuente del tipo caliza, y se observa mayor intensidad para C_{29} -norhopano respecto a C_{30} -hopano, con C_{34} de menos intensidad respecto a C_{35} en los homohopanos, siendo este patrón típico para crudos generados de rocas con litología de calizas o margas. El patrón resulta contrario ($C_{29} < C_{30}$ y $C_{34} > C_{35}$) para crudos de rocas como lutitas, evaporitas o carbones. Es por ello que la representación gráfica de las relaciones C_{29} / C_{30} hopanos y C_{34} / C_{35} homohopanos son de utilidad para inferir la litología de la roca generadora.

En la **Figura 33b**, se aprecia que C_{29} / C_{30} hopanos y C_{34} / C_{35} homohopanos pueden presentar valores menores 1,2 y 0,8 respectivamente, en el caso de lutitas de ambiente marino, evaporitas de ambiente lacustre e incluso pueden presentarse en carbones. Cuando los valores de estas relaciones son mayores de 1,2 y 0,8, son representativos de calizas y margas típicas de ambientes de sedimentación anóxicos. Como ejemplo la **Figura 33a** representa un cromatograma de masas para la fracción de hidrocarburos saturados de bitumen extraído de la Formación La Luna, en la cual se observa las intensidades de las señales donde $C_{29} > C_{30}$ y $C_{35} > C_{34}$, típico de rocas fuentes tipo calizas, sedimentadas en ambientes euxínicos [11].

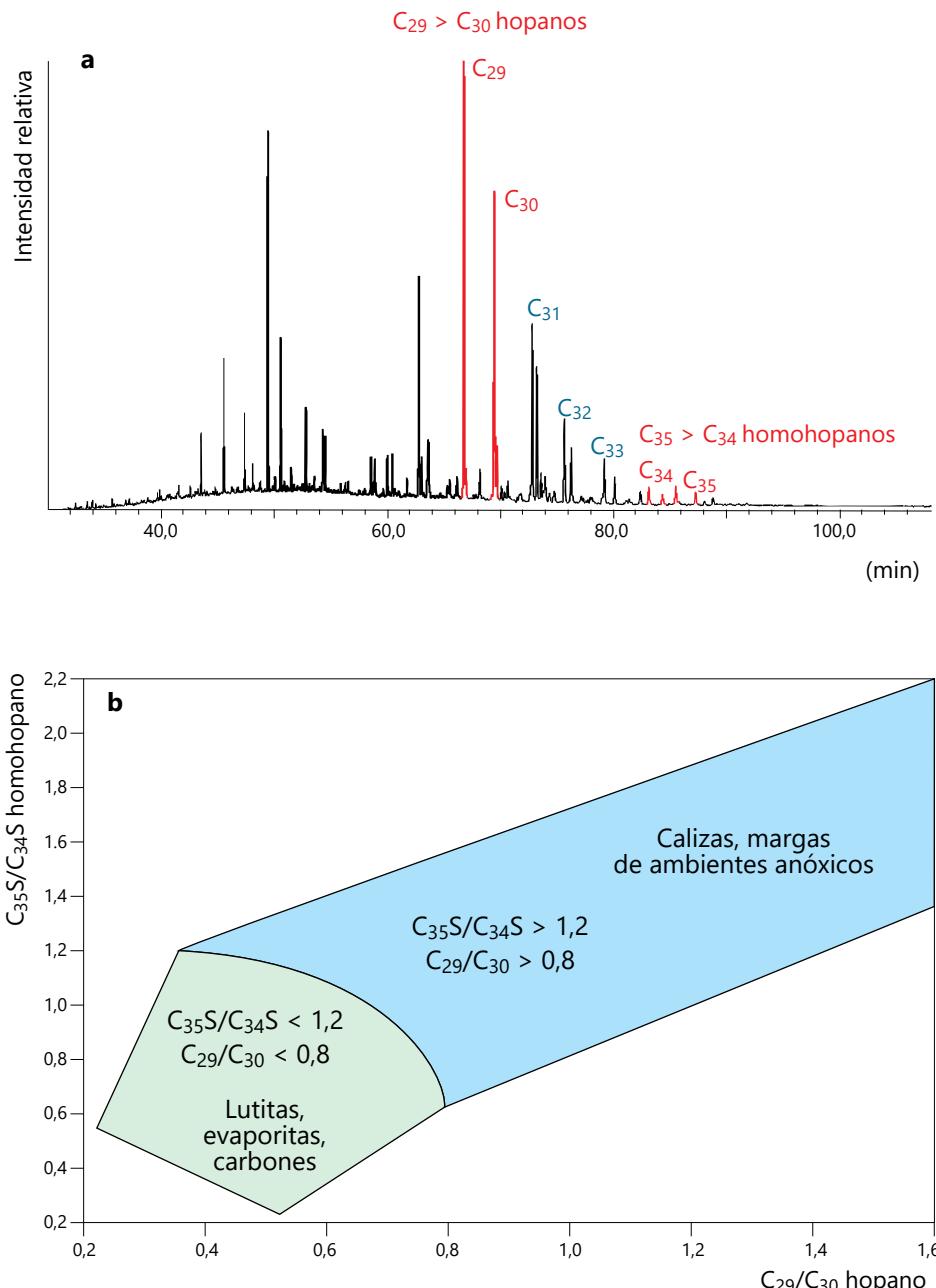
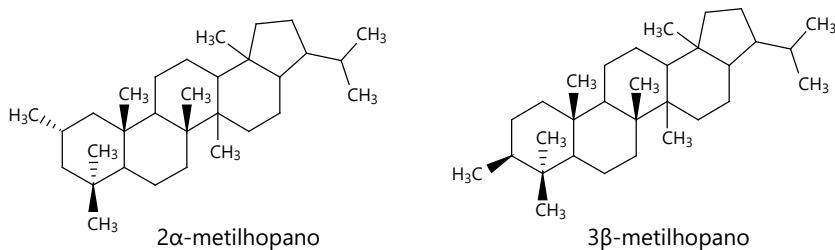


Figura 33. a) Ejemplo de fragmentograma de hidrocarburos saturados de bitumen extraído de la Formación La Luna, donde C_{29} norhopano $> C_{30}$ hopano y $C_{35} > C_{34}$ para los homohopanos, distribución típica para calizas de ambientes anóxicos. b) Gráfico para la identificación de la litología de la roca fuente basada en las relaciones C_{35S}/C_{34S} y C_{29}/C_{30} calculadas en cru- dos; la ubicación de estas relaciones en el gráfico permite inferir la litología de la roca fuente.

2.4.3.4 Metilhopanos

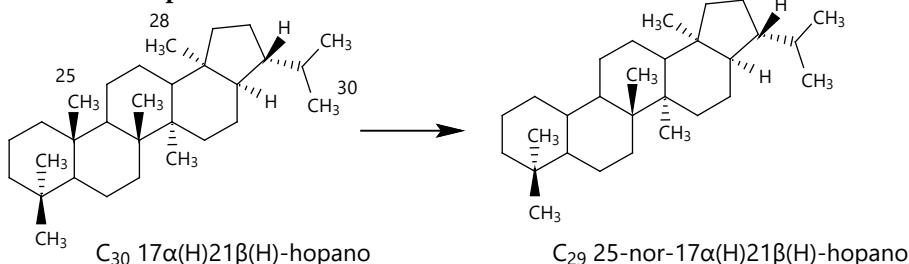


Como metilhopanos se describen a los hopanos que presentan un grupo metilo adicional en la posición 2 o 3 del anillo A, lo que hace que el pico representativo de los hopanos a m/z 191 se desplace a m/z 205. El grupo metilo adicional es consecuencia de las estructuras heredadas del metilbacteriohopanepol, presente en diferentes bacterias. Las cianobacterias y alfabroteobacterias son productoras de los lípidos precursores de los 2-metilhopanos, y bacterias metanotróficas de los 3-metilhopanos. La abundancia de 2α - y 3β -metilhopanos varía dependiendo del tipo de bacterias y del ambiente de sedimentación [79,80].

La ocurrencia de diferentes estructuras en distintos tipos de bacterias, permite identificar la fuente y ambiente de sedimentación de la materia orgánica precursora del petróleo. Los bitúmenes y crudos de ambiente marino se caracterizan por una mayor proporción de 2-metilhopanos, lo que corresponde a un origen dominante de cianobacterias (especialmente en ambientes marinos poco profundos). Para el caso de los derivados de ambientes lacustres, aunque la composición de metilhopanos puede ser variable, se observa un enriquecimiento de 3-metilhopanos, probablemente derivados de bacterias metanotróficas (posiblemente de lagos alcalinos). Así, con las relaciones entre 2-metil / 3-metilhopanos es posible discernir las fuentes anteriormente descritas y en diagramas ternarios se utilizan las cantidades relativas de C_{30} hopano y de 2-metil y 3-metil para correlaciones curdo-crudo o crudo roca fuente.

Los metilhopanos se encuentran en la fracción de hidrocarburos saturados y se identifican en el fragmentograma de m/z 205. La intensidad de su señal puede ser relativamente más baja que la correspondiente a los hopanos, particularmente comparada con la señal de homohopano C_{31} [80].

2.4.3.5 Norhopanos

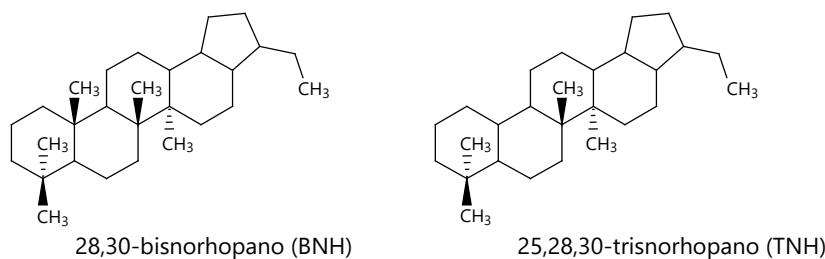


Se han definido a los norhopanos como estructuras de los hopanos, que les faltan grupos metilos en sus anillos, y se los identifica como hopanos desmetilados. La pérdida de uno o más grupos metilos se nombra como: uno (nor), dos (bisnor) o tres (trisnor). Genéricamente, se asigna el término norhopanos al grupo de hopanos donde falta el C-25, sin especificar el número de carbonos ni la estereoquímica. Por ejemplo, en el 25-norhopano (falta el metilo en C-10 y se denomina genéricamente como C29-norhopano), pero se especifica la ubicación si falta más de un metilo, por ejemplo, 28,30-bisnorhopano (faltan los metilos en C-18 y C-22), o 25,28,30-trisnorhopano (faltan los metilos en C-10, C-18 y C-22).

En algunos casos, la desmetilación, como por ejemplo en los 25-norhopanos, es el resultado de la remoción del grupo metilo unido al C-10 durante la biodegradación bacteriana, aspecto que se tratará en el **Capítulo 4 (sección 4.5.1 Terpanos pentacíclicos)**.

Además de la nomenclatura expresada en la **Tabla 13**, para estos compuestos también se utiliza NH para identificar 29-norhopano, BNH para 28,30-bisnorhopano (también denominado 28,30-dinorhopano: DNH) y TNH para 25,28,30-trisnorhopano.

2.4.3.5.1 28,30-bisnorhopano (BNH) y 25,28,30-trisnorhopano (TNH)



Tanto el BNH como el TNH, son compuestos cuya presencia se asocia con ecosistemas altamente anóxicos [44] y su origen se ha relacionado con bacterias anaeróbicas. Altas concentraciones de BNH y TNH se detectan comúnmente en bitúmenes y crudos generados de rocas fuente sedimentadas en ambientes anóxicos, producto del ataque por bacterias a la materia orgánica durante la diagénesis temprana [81]. Las altas concentraciones de BNH están relacionadas con rocas fuente pobres en arcilla que se depositan en condiciones anóxicas y en ambientes propicios para la generación de querógeno tipo II-S, es decir, donde las condiciones son sulfato reductoras (ambientes anóxicos euxínicos) y la litología es de rocas carbonáticas.

El BNH y el TNH no se generan a partir del querógeno, es decir no se producen a través del rompimiento de enlaces del querógeno como consecuencia del incremento de la temperatura, por el contrario, son lípidos presentes desde la diagénesis, que se derivan del bitumen libre original (bitumen heredado) y pasan de la roca fuente al bitumen y en consecuencia al crudo [82,83]. El hecho de no ser detectados en los productos de pirólisis del querógeno evidencia que no se originan por fraccionamiento del querógeno durante la

catagenesis [82]. Sin embargo, sí se han localizado en productos de pirólisis de asfaltenos, lo que indica que pueden estar protegidos en la estructura de esta fracción del bitumen o del crudo. Tanto el BNH como el TNH se generan a la misma velocidad, por lo que su relación (BNH / TNH), permanece constante durante la madurez, hasta que se alteran completamente y no puedan ser detectados [84].

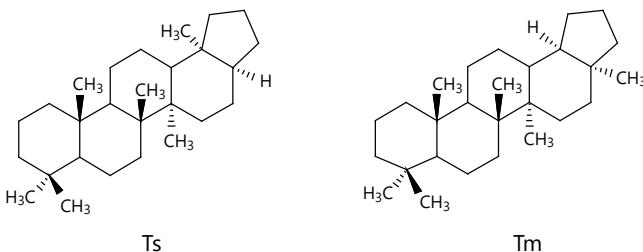
Las variaciones en la intensidad de la señal de BNH y TNH sugieren diferencias en las condiciones redox durante la sedimentación, pero también podrían deberse a factores como [82]:

- 1) La madurez, ya que la concentración de ambos, BNH y TNH disminuye con la madurez, en relación con la cantidad de hopanos (C_{29} -norhopano y C_{30} -hopano) que se liberan del querógeno a medida que avanza la madurez. Es por ello que la relación expresada en la Ec. 12 (calculada sobre la base de la altura o del área de las señales para estos compuestos en los de m/z 177 y 191), disminuye.
- 2) Las condiciones de sedimentación, como consecuencia de que la relación expresada en la Ec. 12, es más confiable para indicar madurez en muestras de un mismo origen. En muestras de diferente origen, con un mismo nivel de madurez, la relación puede ser distinta por efecto de la fuente y el ambiente de sedimentación.

$$\text{Ec. 12} \quad \frac{\text{BNH} + \text{TNH}}{C_{29} \text{ norhopano} + C_{30} \text{ hopano}}$$

- 3) La biodegradación, en la generación de hopanos desmetilados, por formación de BNH a partir de C_{29} -norhopano o por la formación de TNH a expensas del BNH, como consecuencia la biodegradación severa, invalida el uso de la relación entre estos tres compuestos, expresada en la Ec. 12, como una medida de madurez.

2.4.3.5.2 $17\alpha(\text{H})$ -22,29,30-trisnorhopano (Tm) y $18\alpha(\text{H})$ -22,29,30-trisnorhopano (Ts)



La diferencia de estabilidad térmica entre Ts y Tm, tiene utilidad para evaluar el índice de maduración, como se indicó anteriormente a través de la relación Ts / (Ts+Tm) (**Tabla 10**) y la abundancia relativa de ambos, también es controlada por la litología de la roca fuente (**Tabla 8**). Esta diferencia de estabilidad se sustenta en cálculos de

Apunte 2.3**Pirólisis [85]**

La pirólisis, del griego *pyro* (fuego) y *lisis* (rompimiento), es la descomposición termoquímica de una sustancia en ausencia de oxígeno.

Utilizando técnicas de pirólisis en el laboratorio, se puede reproducir la generación de hidrocarburos y la maduración artificial de la roca fuente, determinar el potencial de generación de hidrocarburos a partir del querógeno, o analizar los compuestos sorbidos u ocluidos en el querógeno o en los asfaltenos. Se puede realizar la pirólisis de las rocas (roca fuente o roca yacimiento), de los querógenos y de los asfaltenos por distintas técnicas como la hidropirólisis, la pirólisis anhidra y pirólisis acopladas a cromatografía de gases.

La simulación de la generación del petróleo a partir del análisis de la roca o el querógeno se basa en pirólisis anhidra en ausencia de oxígeno. Esta técnica simula el proceso natural de maduración de la materia orgánica y permite determinar la cantidad de carbono orgánico (COT), la calidad de la materia orgánica (tipo de querógeno), y el potencial de generación (madurez).

Pirólisis a través del equipo Rock-Eval [86]

Método fisicoquímico para determinar la cantidad, tipo y madurez de la materia orgánica en rocas. Referido como Pirólisis Rock-Eval ®, relativo al nombre del primer equipo patentado por el Instituto Francés del Petróleo. El método se relaciona a los cambios que convierten la materia orgánica sedimentaria en crudo y gas.

Este método consiste en someter a la muestra de roca (pulverizada alrededor de 50 - 100 mg) a un calentamiento con temperatura programada (25 °C / min) hasta una temperatura final de 850 °C y en atmósfera inerte (N₂). Así se obtienen los siguientes productos y se calculan algunos parámetros:

Valores medidos en el equipo

S₁ = Hidrocarburos libres (HC) contenidos en la muestra (mg HC / g roca).

S₂ = Hidrocarburos producto del craqueo de la materia orgánica, que no son extraíbles de la roca (querógeno) (mg HC / g roca). Estos son los hidrocarburos que pueden generarse con el incremento de la madurez de la roca.

S₃ = CO₂ del craqueo del querógeno (mg CO₂ / g roca). Representa el CO₂ de material orgánica.

S₄ = CO₂ de la oxidación de la materia orgánica de las muestras luego de la pirólisis (mg CO₂ / g roca). Representa el carbono orgánico residual.

S₅ = CO₂ de fuente mineral (mg CO₂ / g roca).

Parámetros calculados a partir de los valores medidos

T_{max} = Representa la temperatura a la cual se genera la máxima concentración de hidrocarburos y es la temperatura medida en el máximo del pico S₂ que se asocia el grado de madurez de la materia orgánica (°C)

PI = Índice de producción S₁ / (S₁+S₂). Representa el potencial de generación de hidrocarburos.

IH = Índice de hidrógeno (S₂x100 / COT, mg HC / g COT). Representa la cantidad de materia orgánica pirolizable de S₂, respecto al COT de la roca.

IO = Índice de oxígeno (S₃x100 / COT, mg CO₂ / g TOC). Representa la cantidad de CO₂ de S₃ respecto al COT de la roca.

La técnica de pirólisis Rock-Eval Pyrolysis ®, es un método estándar en la industria petrolera para la exploración de rocas generadoras. Su uso se ha extendido al estudio de rocas yacimientos y en la geoquímica ambiental

mecanismos moleculares para estas moléculas y se desconoce si puede ocurrir la conversión de Tm a Ts [11].

En la evaluación de la madurez se presentan variaciones dependientes de la materia orgánica de origen y de la litología de la roca. El $17\alpha(H)22,29,30$ -trisnorhopano (Tm) es de menor estabilidad térmica en comparación con $18\alpha(H)-22,29,30$ -trisnorhopano (Ts), y aunque ambos se generan con el avance de la madurez, Ts solo incrementa de manera significativa cuando Tm disminuye [48]; sin embargo, se desconoce si Ts se forma a partir de Tm. Esta relación de estabilidad térmica se fundamenta en el cambio de las concentraciones de Tm y Ts en bitúmenes y crudos a distintos niveles de madurez.

La mayor velocidad de alteración térmica de Tm en comparación a Ts puede relacionarse a la catálisis inducida por minerales del grupo de las arcillas en la roca fuente, más abundantes en lutitas que en calizas. Como consecuencia, en fuente de igual madurez, para minerales pobres de arcillas como las calizas, las concentraciones de Tm son superiores y la relación $Ts / (Ts+Tm)$ o Ts / Tm (**Ec. 13**) puede presentar bajos valores, cuando se los compara con el comportamiento en rocas fuente siliciclásticas, donde los valores son relativamente mayores. Además, se ha encontrado que en bitúmenes o crudos provenientes de rocas fuente sedimentadas bajo condiciones hipersalinas, la relación anterior es alta.

$$\begin{array}{ll} \textbf{Ec. 13a} & \frac{Ts}{Tm} \\ \textbf{Ec. 13b} & \frac{\frac{Ts}{Tm}}{(Ts + Tm)} \end{array}$$

Como complemento, las **Ec. 13a** y **13b** se utilizan para intervalos de madurez de inmaduro a sobremaduro, pero su aplicación para deducir madurez es más confiable cuando se evalúan crudos de una misma roca fuente y el mismo tipo de facies orgánicas y litológicas. Debido a la coelución con terpanos tri y tetracíclicos con el mismo tiempo de retención de Tm y Ts, en el cromatograma de masas de m/z 191, se pueden producir valores para las **Ec. 13a** y **13b** que no representan precisamente la madurez del bitumen generado o del crudo en el yacimiento [11].

2.4.3.5.3 $18\alpha(H)$ -30-norneohopano ($C_{29}Ts$)

El $C_{29}18\alpha(H)$ -30-norneohopano ($C_{29}Ts$ en **Tabla 13**), tiene un comportamiento similar a Ts, ya que su concentración incrementa con el avance de la madurez térmica, y es también detectado en el m/z 191 (**Figura 30**). Debido a su mayor estabilidad térmica en comparación al $C_{29}17\alpha(H),21\beta(H)$ -30-norhopano ($C_{29}NH = T3A$ de la **Tabla 13**) su relación con la madurez se calcula respecto a este compuesto (**Ec. 14**). Al igual que Ts y Tm, tal relación también presenta dependencia con la litología y el ambiente de sedimentación [11].

$$\textbf{Ec. 14} \quad \frac{C_{29}Ts}{(C_{29}Ts + C_{29}NH)}$$

2.4.3.5.4 $18\alpha(H)$ -22,29,30-trisnorhopano (Ts)

La relación de la Ec. 15 se utiliza para indicar en crudos muy maduros y en condensados. La Ec. 15, que compara la concentración de Ts respecto a C_{30} hopano (T4A), incrementa su valor con la maduración térmica como consecuencia de la disminución en el contenido de terpanos pentacíclicos, medido en función de la disminución de la concentración del C_{30} hopano [81].

$$\text{Ec. 15} \quad \frac{\text{Ts}}{C_{30} \text{ hopano}}$$

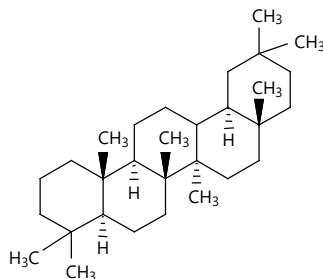
Apunte 2.4

Condensado

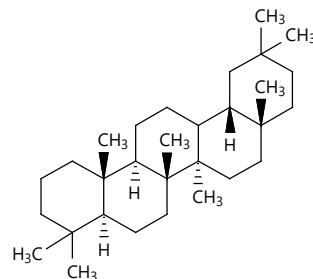
Corresponde a una fase de hidrocarburo líquido de alta gravedad API ($> 45^{\circ}\text{API}$) y baja densidad, que puede estar presente en yacimientos asociado al gas natural. Su estado físico depende de las condiciones de temperatura y presión del yacimiento, que permiten la condensación del líquido a partir del vapor.

Es un término utilizado para indicar la fase gaseosa a condiciones de presión y temperatura del yacimiento, pero que puede estar en fase líquida a la presión y temperatura normales (1 atm y 25 °C).

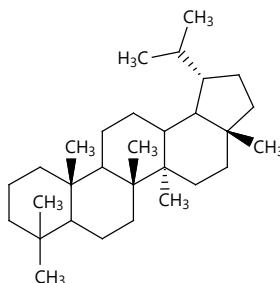
2.4.3.6 Oleanano, lupano, taraxasterano y gammacerano



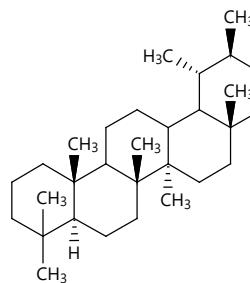
18 α (H)-oleanano (isómero químico)



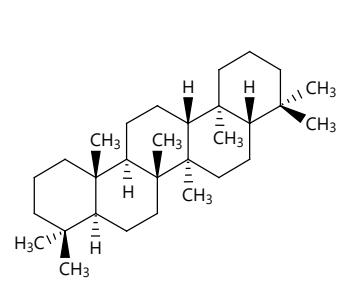
18 β (H)-oleanano (isómero biológico)



lupano



taraxasterano



gammacerano

Los biomarcadores indicadores de materia orgánica terrígena comúnmente se encuentran en bajas concentraciones en crudos marinos y lacustres. Compuestos como lupano, norlupanos, bisnorlupanos, oleananos se coligan con un origen de angiospermas (plantas con flores), mientras que los diterpanos tetracíclicos reteno, cadaleno se asocian a gimnospermas (coníferas). Los oleananos son productos de alteración diagenética de los precursores oleanano y taraxenano, productos de angiospermas. Su concentración es mayor en rocas fuente depositadas en ambientes transicionales como los marino-deltaicos que presentan, mezcla de materia orgánica marina y terrígena, así como en carbones. El clima es otro factor de influencia, así como la aparición geológica de los precursores de estos compuestos en la evolución de las plantas. En el caso extremo de que exista una alta contribución de materia orgánica terrígena, la roca fuente marina-deltaica generará crudos con un contenido apreciable de estos biomarcadores, al igual que en bitúmenes y crudos de origen lacustre dominados por contribución de plantas terrígenas [11].

El lupano es usualmente encontrado en bitúmenes de carbones, mientras que en los crudos no es frecuente, aunque la coelución de lupanos con otros triterpanos, por tener masas similares, puede causar dificultades en su identificación. No obstante, utilizando una fase estacionaria polar en la cromatografía de masas para la relación m/z 369, es posible diferenciar parcialmente estos compuestos [11,87].

A continuación se hará mayor énfasis en oleananos (ambos epímeros como un todo) y gammacerano, por ser más frecuentes que el resto de los triterpanos del título de esta sección. Existe una serie de controles diagenéticos en la preservación de oleananos que se forman durante la diagénesis y la catagénesis, a partir de plantas superiores en la materia orgánica precursora. Su mayor abundancia en bitúmenes y crudos del Terciario se asocia al incremento de la población de angiospermas durante este periodo [33]. Es por ello, que la relación entre oleananos y el C_{30} hopano, denominado índice de oleanano (IO), se ha utilizado como una medida relativa al tipo de materia orgánica aportada (terrígeno) o como indicadora relativa de edad de la roca fuente (**Ec. 16**).

$$\text{Ec.16} \\ (\text{en } m/z \text{ 191}) \text{ IO (Índice de oleanano)} = \left[\frac{18\alpha(H)\text{oleanano}}{C_{30} \text{ hopano}} \right] \times 100$$

- < 10% bajo aporte de materia orgánica terrígena
- > 30% alto aporte de materia orgánica terrígena

Aunque por mucho tiempo la presencia de oleanano se conectó a rocas de finales del Cretáceo, con incremento en su abundancia en el Terciario, también se ha asociado a rocas precretácicas, lo que limita su uso original como indicador de edad relativa de la roca fuente [88,89].

Cuando los biomarcadores de este grupo, como el oleanano, se detectan en rocas o crudos más viejos a lo que se supone, corresponde a la existencia de los organismos

que contienen sus precursores, como consecuencia de que pudiera existir un fósil más antiguo que los presuntos organismos precursores que aún no se ha encontrado o existieron organismos biosintetizadores anteriores a los reconocidos como productores de los precursores biológicos. Si su origen solo es del oleanano de mayor abundancia en el Terciario, su presencia podría ser el resultado de la contaminación con crudo más joven durante la migración [90].

Al igual que con otros terpanos, por ejemplo en el caso de lupanos, indicado arriba, un aspecto a considerar es la coelución del $18\alpha(H)$ -oleanano con lupanos y otros compuestos de 30 átomos de carbono con espectros de masas similares, por lo que la señal m/z 191 no puede atribuirse solo a la presencia y abundancia al $18\alpha(H)$ -oleanano y en consecuencia, el índice de oleanano no es del todo apropiado porque originaría conclusiones erradas en cuanto a la determinación del aporte de materia orgánica de angiospermas y a la edad relativa de la roca [87].

La ausencia de oleananos en bitúmenes o crudos, no niega el aporte de materia orgánica terrígena, únicamente indica que no hubo la participación de angiospermas en la materia orgánica sedimentada, a la cual pueden contribuir otros tipos de plantas terrígenas, distintas a las angiospermas.

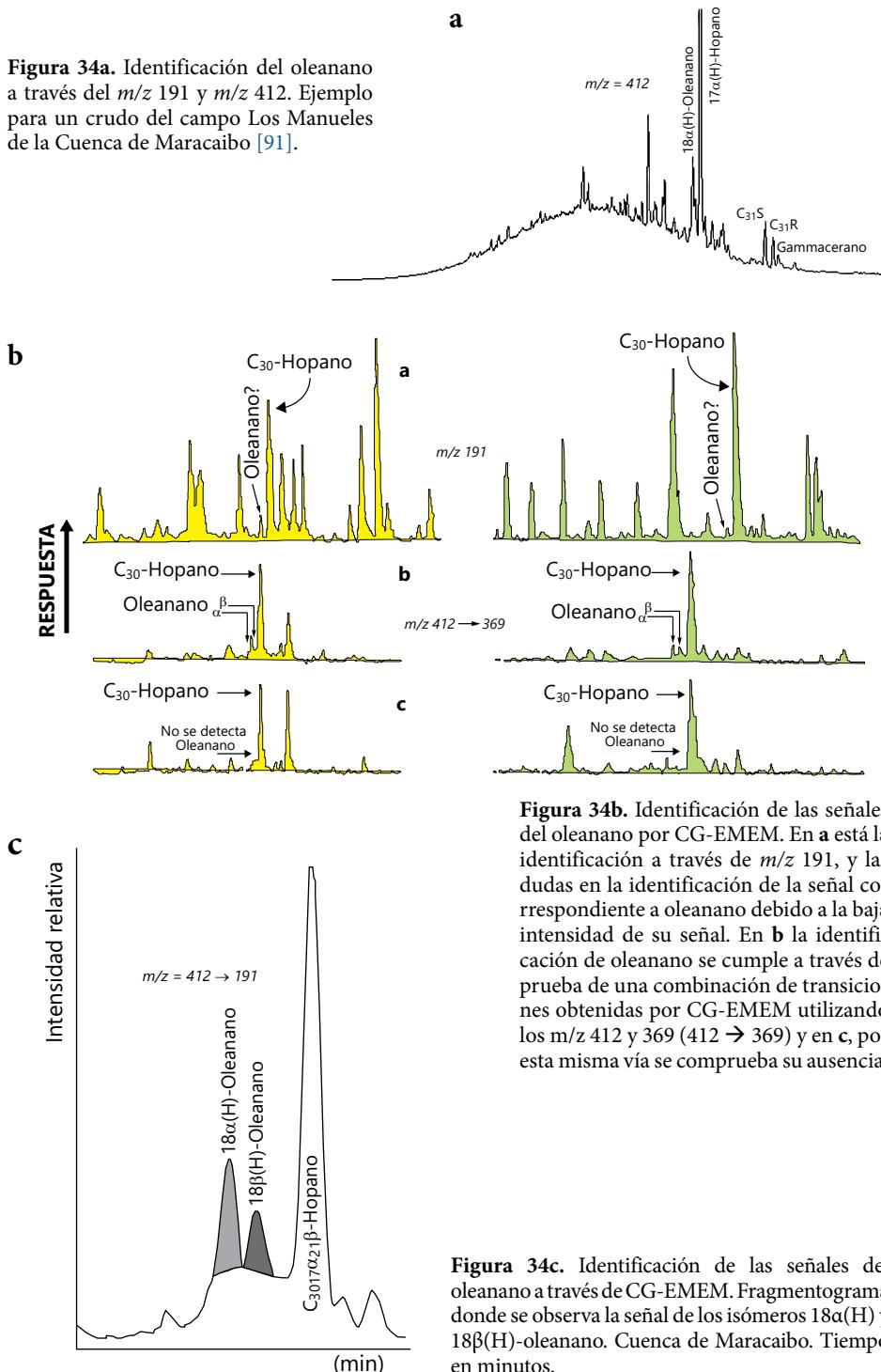
Ya que la señal a m/z 191 es común a varios terpanos, detectar la presencia de oleananos no es fácil, en especial si la señal es de baja intensidad, pero su existencia podría ser corroborada a partir del pico a m/z 412 (**Figura 34a**), aunque la identificación también puede ser ambigua, porque esta última señal es también significativa para compuestos interferentes como el lupano. Aseverar la presencia de oleananos como ha sido descrito, requiere, generalmente, de la coinyección con estándares auténticos o la prueba de una combinación de transiciones obtenidas por CG-EMEM (**Figura 34b**).

Como con otros terpanos, en los oleananos existen dos epímeros que se consideran en este segmento: el $18\beta(H)$ que preserva la configuración del precursor biológico, menos estable, y el $18\alpha(H)$ más estable, formado a expensas del anterior y que se conoce como epímero geológico cuya concentración incrementa con el avance de la madurez térmica. Bajo las condiciones de análisis por CG-EM solo detecta una señal a m/z 191 para ambos epímeros (**Figura 30**). Es por ello que para la individualización de las señales se requiere el análisis a través de CG-EMEM (**Figura 34b**). La **Figura 34c** amplía la zona de las señales indicada en **Figura 34b**.

La abundancia relativa de las señales correspondientes a los epímeros $18\alpha(H)$ y $18\beta(H)$ -oleananos se utiliza para determinar madurez calculado a partir de la Ec. 17. La conversión de estos isómeros ocurre durante la diagénesis y en los inicios de la catagénesis, por lo que se utiliza para el rango de inmaduro a madurez temprana (**Figura 22**).

$$\text{Ec. 17}$$

$$\left[\frac{18\alpha(H)\text{oleanano}}{18\alpha(H) + 18\beta(H)\text{oleanano}} \right]$$



El gammacerano, es otro terpano pentacíclico (C_{30}), característico para identificar condiciones ambientales de sedimentación. Su concentración puede ser baja en muchos bitúmenes y crudos, pero su presencia se relaciona con estratificación en la columna de agua por efecto de la salinidad o de la temperatura a diferentes profundidades, durante la sedimentación en ambientes acuáticos (marinos o lacustres) [15,92].

Su precursor diagenético es el tetrahimanol, el cual proviene de fuentes múltiples y ha sido aislado de bacterias fototrópicas púrpuras [92], siendo los surtidores más abundantes, las bacterias ciliadas. Este biomarcador se identifica también en el m/z 191 (Figura 30, Tabla 13) y m/z 412 (Figura 34a).

A partir de la intensidad de la señal en el m/z 191 para el gammacerano y la correspondiente al C_{30} -hopano o al homohopano $C_{31}R$ (en m/z 191), se obtiene el índice de gammacerano (IG), que se puede calcular de varias maneras (Ec. 18a, 18b y 18c) [11]. Valores altos IG pueden indicar que durante la sedimentación de la roca fuente había estratificación en la columna de agua, ya sea por salinidad elevada o por gradientes de temperatura. La salinidad puede ser consecuencia de episodios hipersalinos, que pudieron ocurrir en lagos o ambientes del tipo carbonático o evaporíticos [44].

$$\begin{array}{ll} \textbf{Ec. 18a} & \frac{\text{gammacerano}}{\text{gammacerano} + C_{30}\text{hopano}} \\ \textbf{Ec. 18b} & \frac{10 \times \text{gammacerano}}{\text{gammacerano} + C_{30}\text{hopano}} \\ \textbf{Ec. 18c} & \frac{\text{gammacerano}}{C_{31}\text{homohopano}} \end{array}$$

Debido a que en condiciones de alta salinidad, en consecuencia ocurre la estratificación por densidad, que puede generar una disminución en el contenido de oxígeno, que induce bajas relaciones pristano / fitano (P / F). Es por ello que la representación gráfica del índice de gammacerano (salinidad, estratificación) en función de la relación P / F (condiciones redox), permiten diferenciar escenarios de sedimentación para la roca generadora de bitúmenes o crudo, se asocie a presencia o ausencia de estratificación en la columna de agua y condiciones redox [11] (Figura 35).

2.5 Relación entre terpanos tricíclicos y pentacíclicos (hopanos)

Algunas características sobre el origen de bitúmenes y crudos pueden determinarse a partir de la abundancia relativa de los terpanos tricíclicos y pentacíclicos de la familia de los hopanos. Los tricíclicos están en las membranas de organismos procariotas y su alta concentración se correlaciona con las algas tasmanitas de origen marino; por lo tanto, la abundancia de terpanos tricíclicos depende del aporte de materia orgánica marina. Por

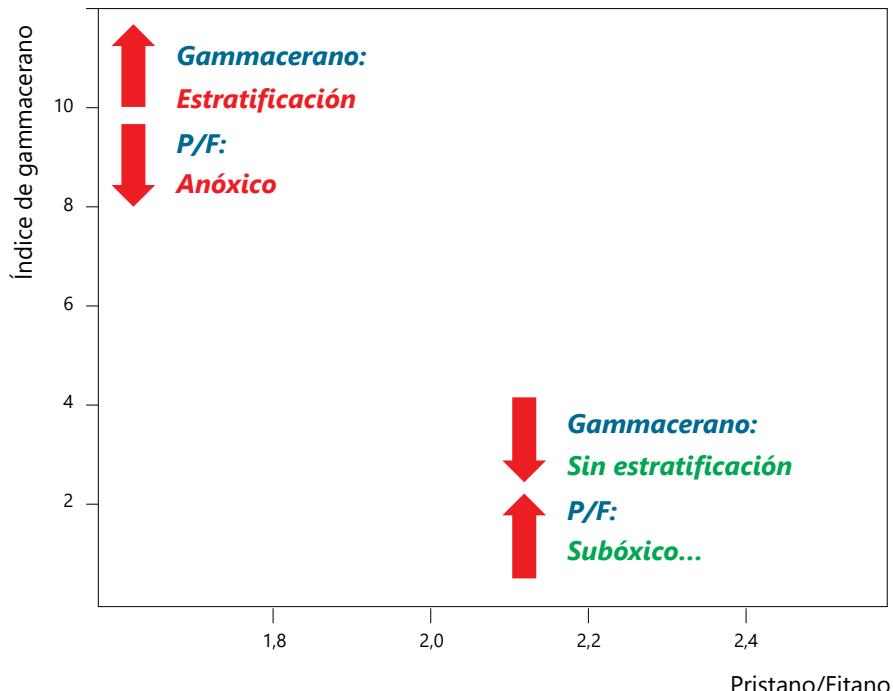


Figura 35. Relación gráfica de gammacerano expresado como $10 \times$ gammacerano / (gammacerano + $17\alpha C_{30}$ -hopano) vs. pristano / fitano.

otra parte, los hopanos se derivan principalmente de bacterias, y no presentarán una variación considerable de su abundancia en materia orgánica marina, lacustre o terrígena. Como consecuencia, en bitúmenes o crudos derivados de fuentes marina y lacustre, la concentración de terpanos tricíclicos será mayor que en aquellos derivados de materia orgánica terrígena. Es por ello que la relación tricíclicos / $17\alpha(H)$ -hopanos (por ser el producto geológico más estable, en el cual se engloban ambos epímeros en C-22 de los terpanos tricíclicos), se utiliza para deducir la fuente de materia orgánica (**Ec. 19**). Esta relación será mayor en bitúmenes y crudos de origen marino y baja en bitúmenes extraídos de carbones o rocas fuente de origen terrígeno y en los crudos derivados de estas [11].

Ec. 19

terpanos tricíclicos / $17\alpha(H)$ -hopanos

$$\sum C_{19} \text{ a } C_{25} \text{ (terpanos tricíclicos)} / \sum C_{29} \text{ a } C_{30} \text{ hopanos}$$

$$C_{28} + C_{29} \text{ (22S+22R terpanos tricíclicos)} / C_{30} \text{ hopano}$$

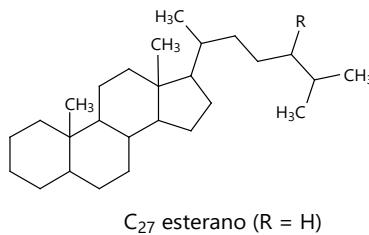
$$C_{28} + C_{29} \text{ (22S+22R terpanos tricíclicos)} / C_{39} \text{ a } C_{33} \text{ hopanos}$$

$$C_{23} \text{ tricíclico} / C_{30} \text{ hopano}$$

Las variaciones en la relación de la Ec. 19, ya sean para el bitumen o el crudo, pueden estar asociadas a cambios en el régimen de sedimentación: por ejemplo, podría ser el resultado de incursiones marinas en un entorno predominantemente terrestre [93].

La relación terpanos tricíclicos / 17 α -hopanos, aplicable como indicador de la fuente en etapas de baja madurez, incrementa con ella gracias a la mayor desorción de los primeros en el querógeno. Sin embargo, es necesario conocer la madurez del bitumen o del crudo. Se recomienda el uso de cualquiera de las relaciones presentadas en la Ec. 19 cuando la madurez de los bitúmenes o crudos es similar, pero es de poca utilidad en etapas maduras o sobremaduras debido a la desorción [94].

2.6 Esteranos



Los esteranos, son compuestos cíclicos con tres anillos de seis miembros (anillos A-C) y uno de cinco miembros (anillo D), y una cadena lateral de longitud variable. Se derivan de los esteroles, presentes en todos los organismos eucariotas, y son compuestos comunes en animales, algas y animales y vegetales superiores como inferiores. El precursor biológico más representativo de los esteranos es el colesterol, con 27 átomos de carbono y por esta razón a los esteranos: derivados geológicos se les nombra frecuentemente en geoquímica como «colestanos». En los esteranos detectados comúnmente en bitúmenes y crudos, un grupo R en posición C-24, puede corresponder a cadenas alquílicas mayores (homocolestanos: C_{28} - C_{30}) o puede faltar un metilo y así se localizan norcolestano (C_{26}), colestano (C_{27}), 24-metilcolestano (C_{28}), 24-etilcolestano (C_{29}) y 24-n-propilcolestano (C_{30}).

Los esteroles precursores difieren en el número y posición de sus dobles enlaces, en el tipo, localización y número de sus grupos funcionales y en la configuración (α o β) de los enlaces entre los grupos sustituyentes y en la esteroquímica de las uniones de los anillos. Los carbonos: C-5, C-14 y C-17 de los esteroles en los organismos vivos existen como una mezcla de isómeros $\alpha(H)$ y $\beta(H)$, pero todos presentan configuración 20R, mientras que en bitúmenes y crudos los esteranos están presentes en una mezcla 20R y 20S [11]. (Ver la numeración de los carbonos en Figura 36).

Los esteroles precursores son representativos del ser vivo y su ambiente. En entornos marinos el colesterol (C_{27}) se encuentra en las membranas celulares de vertebrados, algas, fitoplancton y zooplancton, incluyendo diatomeas; por su parte, el ergosterol (C_{28}) es

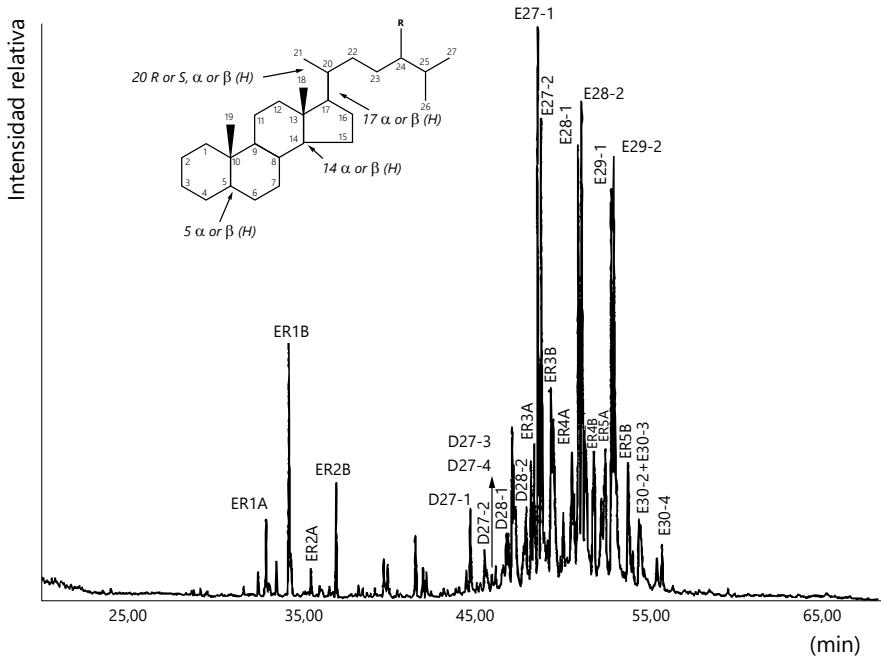


Figura 36. Distribución de esteranos (m/z 218), para un crudo de la subcuenca de Barinas. La nomenclatura y compuesto al que corresponde en **Tablas 14 y 15**. La letra E corresponde a esteranos regulares y la D a diasteranos. Tiempo en minutos.

específico de algunas microalgas. Las plantas terrestres pueden sintetizar una mezcla compleja de esteroles donde los más abundantes son el β -sitosterol (C_{29}) y el estigmasterol (C_{29}); aunque algunas microalgas también pueden producir el esterol C_{29} [19]. Los esteroles se transforman a esteranos por pérdida de agua y saturación de los dobles enlaces, durante la diagénesis y la catagénesis de la materia orgánica, y la deshidrogenación produce esteranos mono y triaromáticos [11].

Los esteroles naturales presentan grupos metilo en C-10 y C13. Los esteranos que mantienen el mismo esqueleto de carbono que sus precursores biológicos se denominan **esteranos regulares**, pero durante la diagénesis, pueden migrar los grupos metilo en C-10 y C-13 a C-5 y C-14, respectivamente, y en este caso se denominan **esteranos rearreglados o diasteranos**, los cuales presentan siete centros asimétricos (5, 8, 9, 10, 13, 14, 17) en los anillos y tres centros asimétricos en la cadena (20, 23, 24), en estructuras con 27 a 30 átomos de carbono.

Como se indicó antes, los esteranos más importantes para la identificación de fuente de materia orgánica contienen 27, 28, 29 y 30 átomos de carbono, su abundancia relativa permite deducir su origen, que se basa en la ocurrencia de los esteroles precursores en los

organismos vivos (**Tabla 4**). La mayor abundancia de C_{27} se asocia a algas y, por lo tanto, a materia orgánica de origen marino o lacustre, mientras que el C_{29} sería indicativo del aporte de materia orgánica de origen terrígena, salvo algunas excepciones si hay presencia de algas que los contienen. El esterano C_{30} , proviene de materia orgánica marina, por lo que su manifestación es de alta especificidad para detectar el origen marino, tanto de bitúmenes como de crudos [44].

Los esteranos regulares, identificados en la **Tabla 14** con la letra E, se detectan en los m/z 217 y 218, y los diasteranos identificados en la **Tabla 15** con la letra D (principalmente representados por diacolestano), presentan además un pico distintivo a m/z 259. En la **Figura 36** se muestran cromatogramas de masas de los dos grupos principales, los esteranos regulares (C_{21} , C_{22} , C_{27} , C_{28} y C_{29}). De estos últimos, los de 21 y 22 átomos de carbono (C_{21} , C_{22}) también denominados *pregnanos* y los diasteranos (C_{27} , C_{28}). En la **Figura 37** se muestra la zona ampliada para los diasteranos C_{27} (m/z 259), para un crudo de la subcuenca de Barinas. Los metilesteranos corresponden a esteranos regulares con grupos metilos localizados en los carbonos C-2, C-3 o C-4 del anillo A, se detectan en el m/z 231.

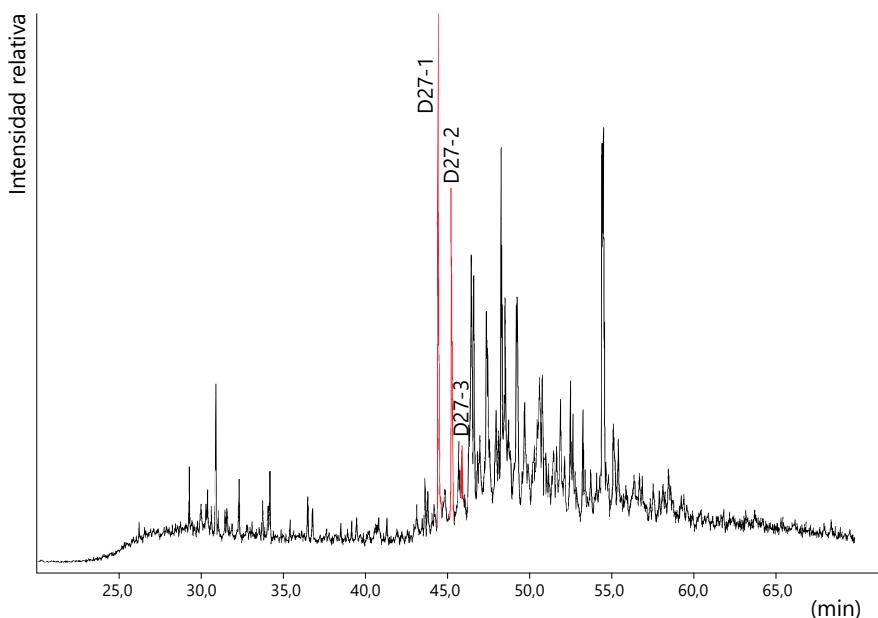


Figura 37. Distribución de los isómeros del diasterano C_{27} (m/z 259), para un crudo de la subcuenca de Barinas. La nomenclatura y compuesto al que corresponde están en **Tabla 15**.

Las señales no identificadas en el fragmentograma pueden corresponder a los homólogos diasteranos C_{28} y C_{29} , los cuales son de difícil individualización, ya que ocurre la coelución de algunos isómeros y homólogos. Tiempo en minutos.

Tabla 14. Identificación de las señales correspondientes a los esteranos en los cromatogramas de masas m/z 217 y 218 (**Figura 36**).

Biomarcador	Nombre frecuente	Nomenclatura	Símbolo	Código
Esteranos regulares	Pregnano	$C_{21}5\alpha,14\alpha,17\alpha$	$\alpha\alpha\alpha$	ER1A
	(C_{21} , C_{22})	$C_{21}5\alpha,14\beta,17\beta$	$\alpha\beta\beta$	ER1B
		$C_{22}5\alpha,14\alpha,17\alpha$	$\alpha\alpha\alpha$	ER2A
		$C_{22}5\alpha,14\beta,17\beta$	$\alpha\beta\beta$	ER2B
	Colestano	$C_{27}5\alpha,14\alpha,17\alpha(20S)$	$\alpha\alpha\alpha20S$	ER3A
	(C_{27})	$C_{27}5\alpha,14\alpha,17\alpha(20R)$	$\alpha\alpha\alpha20R$	ER3B
		$C_{27}5\alpha,14\beta,17\beta(20R)$	$\alpha\beta\beta20R$	E27-1
		$C_{27}5\alpha,14\beta,17\beta(20S)$	$\alpha\beta\beta20S$	E27-2
	24-metilcolestano	$C_{28}5\alpha,14\alpha,17\alpha(20S)$	$\alpha\alpha\alpha20S$	ER4A
	(C_{28})	$C_{28}5\alpha,14\alpha,17\alpha(20R)$	$\alpha\alpha\alpha20R$	ER4B
		$C_{28}5\alpha,14\beta,17\beta(20R)$	$\alpha\beta\beta20R$	E28-1
		$C_{28}5\alpha,14\beta,17\beta(20S)$	$\alpha\beta\beta20S$	E28-2
Esteranos regulares	24-etilcolestano	$C_{29}5\alpha,14\alpha,17\alpha(20S)$	$\alpha\alpha\alpha20S$	ER5A
	(C_{29})	$C_{29}5\alpha,14\alpha,17\alpha(20R)$	$\alpha\alpha\alpha20R$	ER5B
		$C_{29}5\alpha,14\beta,17\beta(20R)$	$\alpha\beta\beta20R$	E29-1
		$C_{29}5\alpha,14\beta,17\beta(20S)$	$\alpha\beta\beta20S$	E29-2
	24-n-propilcolestano	$C_{30}5\alpha,14\alpha,17\alpha(20S)$	$\alpha\alpha\alpha20S$	E30-1
	(C_{30})	$C_{30}5\alpha,14\alpha,17\alpha(20R)$	$\alpha\beta\beta20R$	E30-2
		$C_{30}5\alpha,14\beta,17\beta(20R)$	$\alpha\beta\beta20S$	E30-3
		$C_{30}5\alpha,14\beta,17\beta(20S)$	$\alpha\alpha\alpha20R$	E30-4

* En la segunda columna los compuestos se identifican con abreviatura C_{27} a C_{30} y cada una incluye a todos los estereoisómeros de la columna 3.

* Notézase que el hidrógeno en el carbono 5 siempre tiene orientación alfa, pero no se indica H; el decir 5 α representa 5 α (H). Lo mismo vale para las otras posiciones donde hay hidrógeno (14 y 17). El resto de los centros asimétricos en los anillos (C-8, C-9, C-10, C-13) mantienen la estereoquímica del precursor biológico.

* Otra manera de identificar estos compuestos, frecuente en textos geoquímicos, es aquella que no contiene los números de carbonos asimétricos: 5, 14 y 17. Por ejemplo: $C_{27}5\alpha(H),14\alpha(H),17\alpha(H)-(20S)$ se escribe como $C_{27}\alpha\alpha\alpha20S$, y $C_{30}5\alpha(H),14\beta(H),17\beta(H)-(20R)$ es equivalente a $C_{30}\alpha\beta\beta20R$, como se muestra en la columna 4.

* La estereoquímica del carbono 20 siempre se indica como R o S. La columna 4 es otra forma abreviada de aludir a la estereoquímica.

* En la columna 5 se muestran los códigos generales correspondientes a la Figura 36.

Los esteranos C_{27} , C_{28} y C_{29} , muestran epimerización en los carbonos 14, 17 y 20. Con la estereoquímica S y R de C-20 se detectan los cuatro isómeros: el 5 α ,14 α ,17 α ,20R y el 5 α ,14 β ,17 β ,20R, con los correspondientes equivalentes: el 5 α ,14 α ,17 α ,20S y el 5 α ,14 β ,17 β ,20R (Figura 36), dando como resultado cuatro señales en los cromatogramas de masas de m/z 217 y 218 para cada uno de estos esteranos.

Tabla 15. Identificación de las señales correspondientes al diasterano C₂₇ en los cromatogramas de masas *m/z* 259 (**Figura 37**) (*).

Biomarcador	Nombre frecuente	Nomenclatura	Esterioquímica	Código
Diasteranos	Diacolestano	C ₂₇ 13β,17α (20S)	βα20S	D27-1
		C ₂₇ 13β,17α (20R)	βα20R	D27-2
		C ₂₇ 13α,17β (20S)	αβ20S	D27-3
		C ₂₇ 13α,17β (20R)	αβ20R	D27-4
		C ₂₈ 13β,17α (20S)	βα20S	D28-1
		C ₂₈ 13β,17α (20R)	βα20R	D28-2

* Valen las notas de la **Tabla 14**.

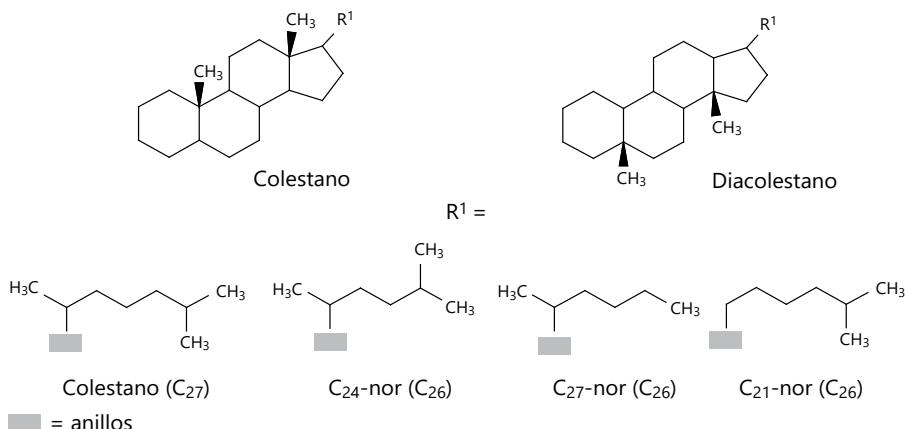
Apunte 2.5

Correlaciones

Una correlación crudo-roca fuente o crudo-crudo es una comparación de toda la información química y geoquímica establecida entre un crudo y una roca fuente (correlación crudo-roca fuente) o entre crudos (correlación crudo-crudo), que requiere un soporte geológico, lo que permite conocer en origen de los crudos en una cuenca petrolera o en parte de esta. Se basa en el reconocimiento de la similitud o diferencia en la composición de crudos y bitúmenes. Con los estudios de correlación se determinan la existencia de familias de crudos y sus rocas generadoras en una cuenca petrolera o en parte de esta. Las correlaciones geoquímicas se utilizan para establecer sistemas petroleros, destinados a mejorar el éxito en la exploración e incrementar la producción [95].

A continuación, se presentan algunas aplicaciones de los esteranos en el estudio de crudos y rocas fuente.

2.6.1 Esterano C₂₆



En la figura anterior se observan diferentes degradaciones de la cadena lateral que pueden ocurrir tanto en esteranos como en diasteranos (ver **Figura 36** para la numeración de los carbonos). Como nota aclaratoria, nótese que el C₂₆ se conoce como «24-nor» porque pareciera que falta el C-24. Sin embargo, las degradaciones por la pérdida de carbonos centrales no ocurren en un solo paso, sino a través de reordenamientos. Así, esta cadena puede surgir de la migración previa de un metilo terminal del grupo isopropilo a C-24 seguido por la pérdida del metilo restante del grupo isopropilo.

Este esterano, ha sido detectado en un tipo específico de diatomea (*Thalassiosira aff. antarctica*) en una concentración alrededor del 10 % y también detectado en dinoflagelados. La proliferación de las diatomeas entre el Jurásico y el Cretácico, sugiere que un incremento de 24-norcolestano, coincidiendo también con la expansión de los dinoflagelados en el registro fósil [96]. Otra posible fuente incluye 24-norcolesterol, el cual está presente en muchos invertebrados marinos y algunas algas. Principalmente, esteranos en rocas fuente de origen marino se derivan del fitoplancton y su composición ha cambiado a través del tiempo geológico, lo que también ha sido consecuencia de cambios climáticos marcados.

El 24-norcolestano es un biomarcador utilizado para indicar edad de rocas fuente y, por tanto, en los crudos generados. Su fuente es principalmente de materia orgánica marina y su abundancia, de acuerdo con la edad de la roca generadora, lo hacen un parámetro de correlación efectivo a partir de la relación entre 24-norcolestano/27-norcolestano (diseñada en la literatura como *NCR: 24-norcholestane ratio*). Se utiliza para distinguir crudos del Terciario de aquellos derivados del Cretácico o de rocas pre Jurásicas, basado en lo siguiente [96,97,98,99]:

- 1) Un incremento en la relación NCR se asocia con la aparición de los dinoflagelados en el Jurásico temprano, que se sugiere pudo estar asociado a un cambio climático global.
- 2) Durante el Cretácico medio, un periodo donde las temperaturas de la superficie del mar se elevaron, la diversidad de las especies de dinoflagelados alcanzó un máximo, que coincidió con el segundo incremento más pronunciado en la detección de 24-norcolestano.
- 3) En el límite Eoceno-Oligoceno, ocurrió un enfriamiento global rápido, con el desarrollo de capas de hielo significativas en la Antártida, lo que produjo una disminución de las especies de dinoflagelados, pero ocurre una expansión de las diatomeas.

Este cambio en la evolución y diversificación de los dinoflagelados y diatomeas, medido en rocas fuente de distintas edades geológicas, da resultados que indican que la relación NCR incrementa de rocas Jurásicas a Terciarias. En rocas Jurásicas, los valores de NCR son menores a 0,20. Por otra parte, en crudos Cretácico o más jóvenes del Terciario (Oligoceno o más jóvenes, generalmente del Neógeno) NCR se caracteriza por valores entre 0,25 y 0,55.

Debido a que el C₂₆-esterano se encuentra en menor concentración respecto al resto de los esteranos regulares (C₂₇ a C₂₉) y al hecho de que su tiempo de retención coincide

con las señales de los esteranos y diasteranos, no puede ser detectado a través de CG-EM ($m/z = 217$ o 218), para su análisis se requiere CG-EMEM.

2.6.2 Abundancia relativa de los esteranos regulares C_{27} a C_{30}

Son esteroles C_{28} a C_{30} aquellos que contienen un grupo adicional metilo, etilo o n -propilo, respectivamente, en el carbono 24 del colestanol (C_{27}) (**Tabla 14**).

Los esteanos, de 27 y 28 átomos de carbono, son más abundantes en algas rojas, verdes y en el zooplancton, mientras que el C_{29} lo es en la materia orgánica de origen terrígena (con la excepción de algunas algas). La abundancia relativa de estos biomarcadores en bitúmenes y crudos, se utiliza para determinar origen de la materia orgánica, el ambiente de sedimentación y la posible litología de la roca fuente. Esto se representa en un diagrama ternario (**Figura 38**) que ubica los esteranos (C_{27} , C_{28} y C_{29}) en los distintos entornos de acuerdo a los organismos precursores y su relación con el ambiente de sedimentación. Ello permite identificar tipos de crudos de diferentes litologías y facies orgánicas. Para construir este tipo de diagrama se suman las áreas de las cuatro señales correspondientes a cada esterano del título que aparecen en la **Tabla 14** [11,44].

Como ejemplo de su aplicación, en las **Figuras 38a** y **38b** se reproduce la abundancia relativa de los esteranos regulares en crudos de las cuencas petroleras de Venezuela y en rocas de distintas cuencas petrolíferas de América. Nótese que la mayoría de las rocas generadoras y los crudos derivados de ellas en Venezuela, se caracterizan por representar sedimentación en ambientes marinos y rocas fuente del tipo calizas (**Figuras 38a** y **38b**). En la Cuenca de Talará en Perú (Per-1), el ambiente de sedimentación es también de caliza de ambiente marino, pero las rocas generadoras de Brasil (Core V) y de Guatemala (Bal-1) viran su relación hacia el extremo del C_{29} (24-etylcolestano), como consecuencia de una contribución importante de materia orgánica terrígena con roca fuente del tipo lutitas (**Figura 38b**).

Otra manera inferir litología y ambiente a partir de los esteranos regulares C_{27} , C_{28} y C_{29} es calcular las correspondientes relaciones representadas en la **Ec. 20**, denominada abundancia relativa de esteranos regulares de C_{27} a C_{29} y cuyo cálculo permite determinar la proporcionalidad de cada uno de estos esteranos.

Ec. 20

*Abundancia relativa de esteranos regulares
de C_{27} - C_{29}*

*Donde \sum es la suma para cada uno
de los cuatro isómeros de los esteranos
 $\alpha\alpha\alpha 20S$, $\alpha\alpha\alpha 20R$, $\alpha\beta\beta 20R$, $\alpha\beta\beta 20S$ (ver **Tabla 14**)*

$$\frac{C_{27}}{\sum(C_{27} + C_{28} + C_{29})}$$

$$\frac{C_{28}}{\sum(C_{27} + C_{28} + C_{29})}$$

$$\frac{C_{29}}{\sum(C_{27} + C_{28} + C_{29})}$$

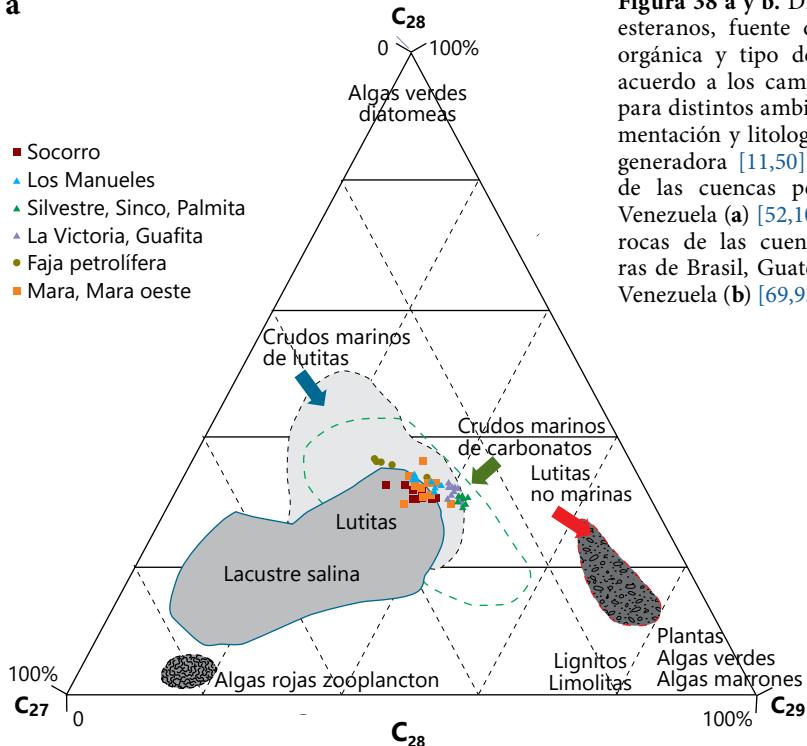
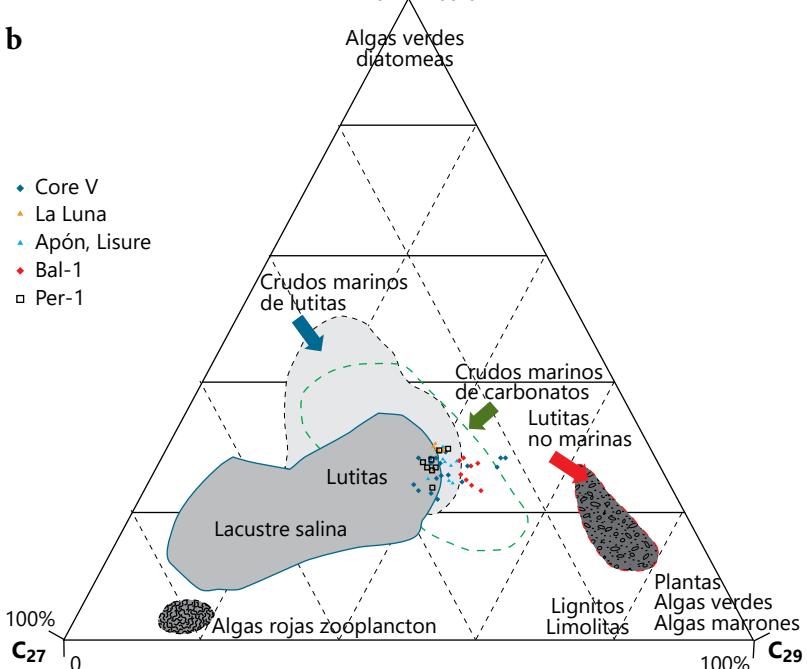
a

Figura 38 a y b. Distribución de esteranos, fuente de la materia orgánica y tipo de litología de acuerdo a los campos definidos para distintos ambientes de sedimentación y litologías de la roca generadora [11,50]. para crudos de las cuencas petrolíferas de Venezuela (a) [52,100,101] y para rocas de las cuencas petrolíferas de Brasil, Guatemala, Perú y Venezuela (b) [69,93].

b

Adicionalmente, la representación gráfica de la relación C_{27} / C_{29} de los esteranos regulares contra la relación P / F (**Figura 39**) puede ser utilizada para inferir condiciones redox del ambiente de sedimentación y aporte de materia orgánica (marina-terrigena):

- 1) De fuente de materia orgánica y ambiente de sedimentación. A partir de la relación C_{27} / C_{29} considerando que cuando $C_{27} > C_{29}$ hay mayor aporte marino y litología de calizas y si $C_{27} < C_{29}$, predomina el aporte terrígeno y la litología podrían ser lutitas o carbones.
- 2) De indicadores de condiciones redox. Cuando $P < F$ sugiere ambientes anóxicos o anóxicos euxínicos (típico de calizas marinas) y $P > F$ sugiere ambientes subóxicos a óxicos (típico de lutitas o carbones).

Como se puede observar en la **Figura 39**, existen campos en el gráfico que determinan condiciones redox y tipo de materia orgánica aportada, utilizando las relaciones C_{27} / C_{29} y P / F. Así, relaciones $C_{27} / C_{29} < 0,75$ sugieren aporte de materia orgánica terrígena y $C_{27} / C_{29} > 0,75$; indican aporte de materia orgánica marina. Por otra parte, cuando P / F es < 1, corresponde a ambientes anóxicos o anóxicos euxínicos y P / F es > 1 y su incremento, va de ambientes subóxico a disóxico y óxico, como un reflejo del incremento en el contenido de oxígeno durante la sedimentación de la materia orgánica.

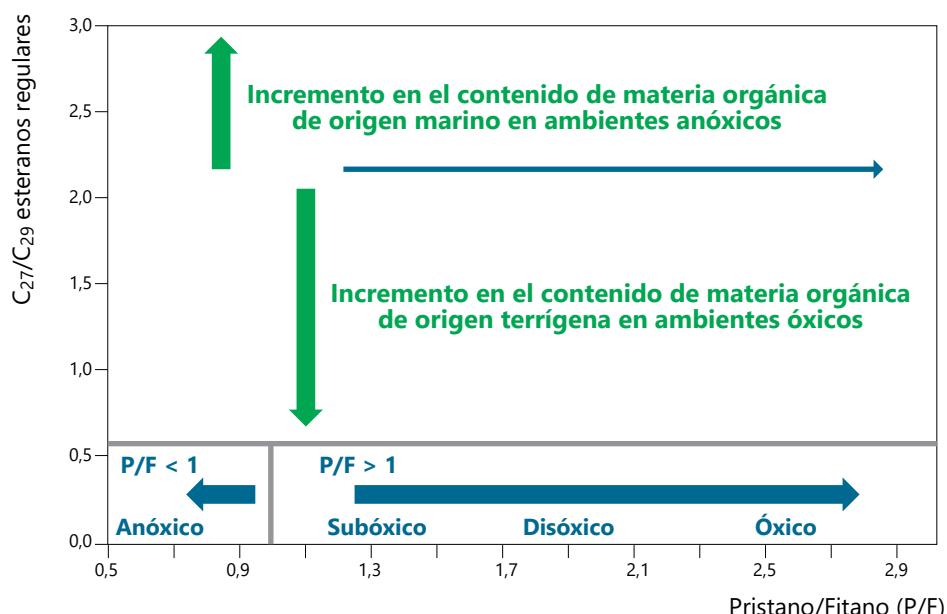


Figura 39. Relación gráfica entre C_{27} / C_{29} esteranos vs. P / F y sus campos para distinguir bitúmenes y crudos con distintas fuentes de materia orgánica sedimentada bajo diferentes condiciones redox [modificado de 102].

2.6.3 Relación esteranos C₂₈ / C₂₉

La relación entre los esteranos C₂₈ y C₂₉, puede ser utilizada como un parámetro para indicar edad relativa en rocas generadoras en las cuales no ocurrió el aporte de materia orgánica terrígena. Se basa en la abundancia relativa del esterano C₂₉ proveniente solo de organismos marinos a través del tiempo geológico, siendo esto consecuencia de una mayor diversificación de fitoplancton (diatomeas, coccolítberos y dinoflagelados) durante el Jurásico y el Cretácico. De acuerdo con esta relación (Ec. 21), se pueden distinguir bitúmenes o crudos del Cretácico Superior y Terciario de aquellos formados durante el Paleozoico o más antiguos, basado en la existencia de diferentes organismos en el Cretácico y el Terciario. Un mayor valor en C₂₈ / C₂₉ se asocia a la mayor diversificación de fitoplancton como diatomeas y dinoflagelados. Por el contrario, bajos valores en esta relación se asocia a un aumento de C₂₉ proveniente de algas [103,104].

$$\text{Ec. 21} \quad \frac{C_{28}}{C_{29}} \begin{array}{l} < 0,5 \text{ Paleozoico Inferior o anterior a este periodo} \\ 0,4-0,7 \text{ Paleozoico Superior o Jurásico Inferior} \\ \cong 0,7 \text{ Jurásico Superior a Mioceno} \end{array}$$

Como se indicó, la validez de la relación está restringida a materia orgánica de origen marino, ya que si existió un alto aporte de materia terrígena el contenido de C₂₉ puede incrementar en comparación a sus homólogos C₂₇ y C₂₈, situación que sugiere el aporte de plantas superiores en edades del Devónico tardío o más joven. El uso de C₂₈ / C₂₉ como indicadora de edad debe ser confirmada a través de su comparación con otros parámetros utilizados en la interpretación de edad de rocas fuente y crudos.

2.6.4 C₃₀ esterano e índice de esteranos: IE

El esterano de 30 átomos de carbono, identificado como 24-n-propilcolestano (en sus cuatro isómeros) está presente en bitúmenes y crudos de cuya materia orgánica es de origen marino [105]. Este compuesto se relaciona con n-propilcolesterol, sintetizado por algas del tipo crisófitas [44] y por eso es un indicador específico de materia orgánica marina. Cuando está presente, se puede calcular la relación $\Sigma C_{30} / \Sigma (C_{27} \text{ a } C_{30})$, que se denomina índice de esteranos: IE (Ec. 22).

$$\text{Ec. 22} \quad \text{Índice de esteranos } \textbf{IE}$$

Donde Σ es la suma de los cuatro isómeros de cada esterano de C₂₇ a C₃₀

$$\text{IE} = \Sigma C_{30} / \Sigma (C_{27} \text{ a } C_{30})$$

En los esteranos de C₂₈ a C₃₀ hay un nuevo centro asimétrico: el C-24, originando epímeros R y S en ese carbono. Por producir una señal pequeña es difícil su resolución y se toma como uno solo.

Su identificación en los cromatogramas de masas de m/z 217 y 218 puede resolverse para algunos de sus isómeros: $C_{30}\alpha\beta\beta20R$, $C_{30}\alpha\beta\beta20S$ y $C_{30}\alpha\alpha\alpha20R$ (**Tabla 14**). En la **Figura 40** se muestra los picos correspondientes a los diferentes isómeros para la relación m/z 217. Debido a la baja intensidad de la señal de los C_{30} con respecto a otros esteranos regulares (C_{27} , C_{28} y C_{29}) y, ya que el isómero $C_{30}\alpha\alpha\alpha20S$ coeluye con el isómero $C_{29}\alpha\alpha\alpha20R$, es necesario, para corroborar la presencia del C_{30} esterano, utilizar el análisis por CG-EMEM a través de los iones $414 \rightarrow 271$ como se muestra en la **Figura 41**.

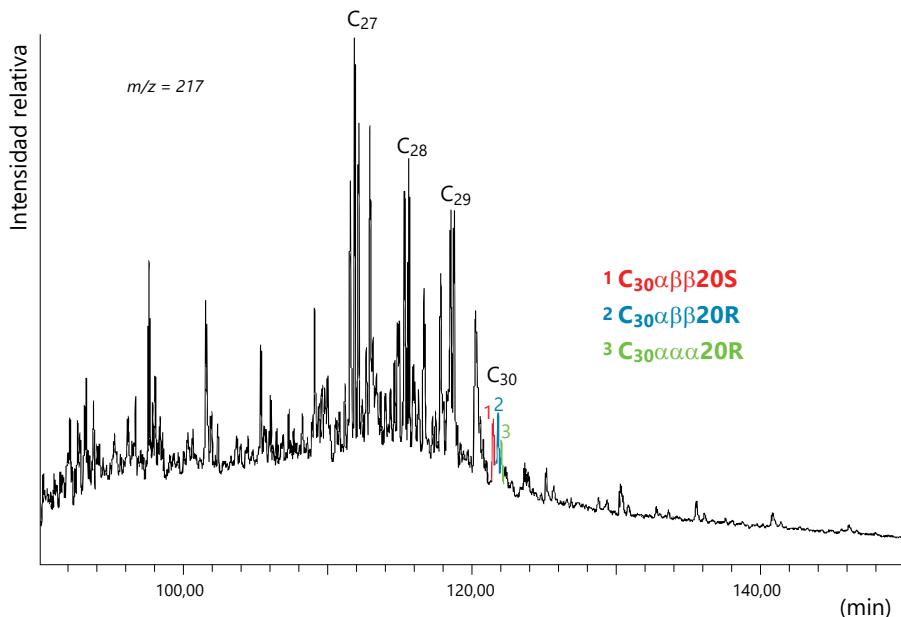


Figura 40. Identificación de los isómeros del esterano C_{30} a partir del análisis por CG-EMEM para un crudo del campo Mara, Cuenca de Maracaibo. La nomenclatura y compuesto al que corresponde en **Tabla 14** [75]. Tiempo en minutos.

Cuando el C_{30} esterano y el $18\alpha(H)$ -oleanano están presentes (en bitúmenes o crudos) se pueden calcular los índices, de esteranos: IE (Ec. 22) y oleanano: IO (Ec. 16), ya que ellos indican aporte de materia orgánica marina y terrígena respectivamente, y su representación gráfica se utiliza para identificar variaciones en esos aportes durante la sedimentación de la roca fuente [11]. Como ejemplo de esta aplicación, la **Figura 42**, presenta el gráfico del IE vs. IO para crudos de la subcuenca de Barinas. De esta figura se puede deducir que bitúmenes o crudos con alto IE y bajo IO tuvieron una mayor contribución de materia orgánica marina durante la sedimentación de la roca generadora. Si la tendencia de ambos índices es contraria (bajo IE y alto IO), sugiere mayor contribución terrígena.

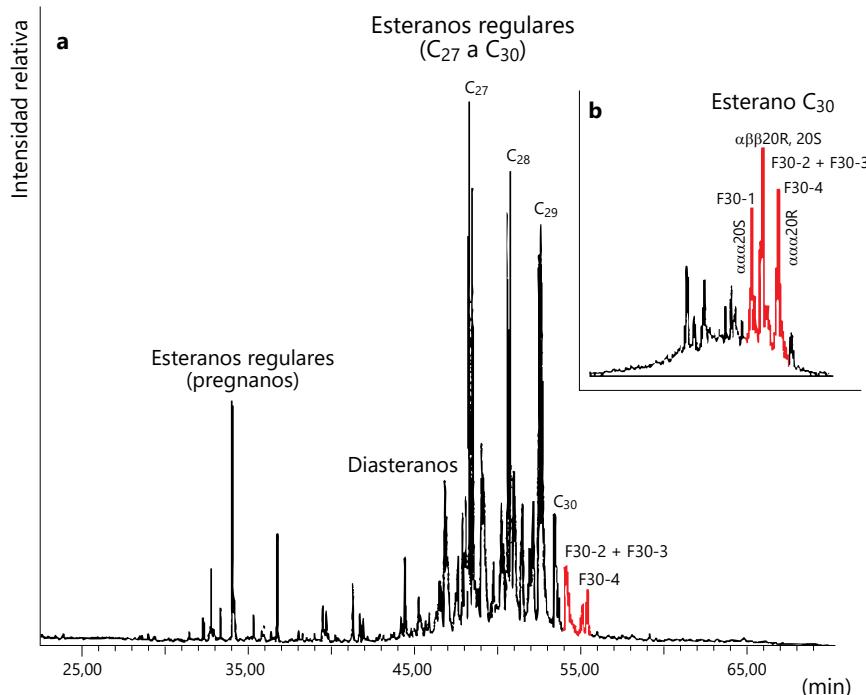


Figura 41. Identificación del esterano C_{30} a partir del análisis por CG-EMEM para un crudo de la subcuenca de Barinas [52]. A: m/z 218 por CG-EM y B: m/z 414 → 217 por CG-EMEM. Tiempo en minutos.

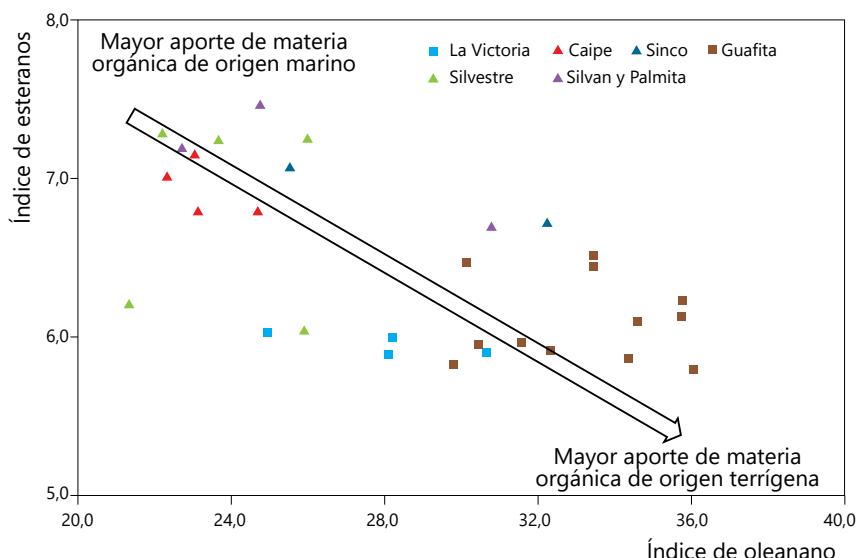
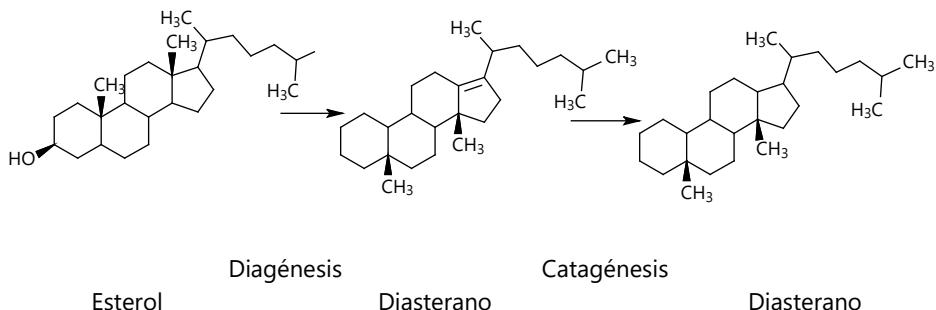


Figura 42. Índice de esteranos vs. índice de oleanano. Representación gráfica para identificar aporte de materia orgánica marina y terrígena en crudos. Ejemplo para crudos de la subcuenca de Barinas [52].

2.6.5 Diasteranos (esteranos rearreglados)



Como se indicó antes, en un diasterano se han reubicado los metilos (CH₃) en posición de C-10 a C-5 y de C-13 a C-14. De estos diasteranos o esteranos rearreglados no se les ha identificado un precursor biológico, y de allí que se estima su formación durante la diagénesis y la catagénesis. La representación esquemática de las transformaciones de los esteroles a diasteranos durante la diagénesis y catagénesis se indica a continuación.

La transposición de metilos en los esteranos regulares es catalizada por sitios ácidos de minerales del grupo de las arcillas (montmorillonita, illita), lo cual es factible en sedimentos siliciclásticos o carbonatos no puros donde puede existir una fracción de minerales de arcilla. Estos cambios han sido corroborados a través de ensayos de laboratorio, simulando las condiciones de diagénesis para la transformación de colestanol a diastereno, en presencia de montmorillonita y a temperaturas de 150 °C [106]. Los diasteranos pueden identificarse a partir del cromatograma de masas *m/z* 217 y 259 (**Figuras 36 y 37, Tabla 15**).

Los minerales de arcilla, están en mayor proporción en lutitas, que en calizas, y por ello, la relación diasteranos / esteranos regulares (**Ec. 23a** y **23b**), se utiliza para distinguir crudos generados de rocas fuente del tipo lutitas o calizas. La **Ec. 23a** utiliza la suma de todos los isómeros de los diasteranos (C₂₇ a C₂₉) dividido por la suma de todos los esteranos regulares (C₂₇ a C₂₉) expresada como $\Sigma C_{27} \text{ a } C_{29}$ diasteranos / $\Sigma C_{27} \text{ a } C_{29}$ esteranos. También se puede utilizar la **Ec. 23b** que se restringe a los isómeros del C₂₇ diasterano entre los correspondientes del C₂₇ esterano, por ser de fácil detección e identificación en los *m/z* 259 o 217, respectivamente.

$$\mathbf{Ec. \, 23a} \quad \Sigma C_{27} \text{ a } C_{29} \text{ diasteranos} / \Sigma C_{27} \text{ a } C_{29} \text{ esteranos}$$

$$\mathbf{Ec. \, 23b} \quad \Sigma C_{27} \text{ diasterano} / \Sigma C_{27} \text{ esterano}$$

también expresada como C_{27D} / C_{27E}

En calizas (con bajo contenido de minerales de arcilla) y sedimentadas en ambientes marinos en condiciones anóxicas, la relación diasteranos / esteranos es baja cuando se le compara con la relación en rocas fuente del tipo siliciclásticas sedimentadas en ambientes subóxicos. Sin embargo, en rocas fuente del tipo margas, correspondientes a calizas con presencia de material siliciclástico, la relación en los crudos generados puede ser alta [11].

Como resumen de esta relación y su interpretación respecto a la litología de la roca fuente se deduce que:

- 1) Las calizas (con bajo contenido de minerales de arcilla) se derivan de sedimentos de ambiente marinos, cuyas condiciones, generalmente anóxicas, conducen a bajos contenidos de diasteranos.
- 2) En las lutitas (con alto contenido de minerales de arcilla), sedimentadas en ambientes marinos en condiciones anóxicas, la relación diasteranos / esteranos es alta.
- 3) Las lutitas (con alto contenido de minerales de arcilla), de ambientes no marinos (fluvio lacustre, fluvio deltaico, carbones) pueden ser sedimentadas bajo condiciones desde subóxicas hasta disóxicas.

En el uso de la Ec. 23a y 23b para distinguir litología y condiciones redox, debe tomarse en cuenta que los esteranos se alteran antes que los diasteranos durante la biodegradación (**Capítulo 4**), por lo que esta relación aumenta en crudos biodegradados. A medida que incrementa la madurez en la roca fuente, esta relación también se hace mayor, como consecuencia de la formación de diasteranos a expensas de los esteranos, incluso en ausencia de los minerales de arcillas que pudieran catalizar esta reacción.

La formación de esteranos mono y triaromáticos durante la maduración térmica también reduce la concentración de esteranos alifáticos; por lo tanto, el uso de las ecuaciones 23 para identificar la litología de la roca fuente, debe ser aplicada en crudos de igual madurez: crudos no biodegradados o crudos que presenten igual nivel de biodegradación [11].

2.6.6 Esteranos como indicadores de madurez

En los estudios de los indicadores de madurez se pueden usar los esteranos de C_{27} a C_{29} , aprovechando la presencia de los isómeros S y R en el carbono C-20, resultante de la epimerización de ese carbono durante la diagénesis y catagénesis de la materia orgánica. De los tres esteranos regulares C_{27} , C_{28} y C_{29} , se prefiere, el esterano C_{29} para los cálculos de las relaciones que indican madurez, ya que sus isómeros son de fácil detección en los cromatogramas de masas a m/z 217 y 218, y a diferencia de los esteranos C_{27} y C_{28} , no presentan interferencias debido a las coeluciones con otros compuestos (ver **Figura 43**), [11].

La Ec. 24 corresponde a la relación de epímeros R / S de C_{29} que mantienen la estereoquímica del precursor biológico $\alpha(H)$ en los carbonos 5, 14 y 17, mientras que la Ec. 25 relaciona los epímeros $\alpha(H)$ y $\beta(H)$ en C-14 y C-17, del C_{29} , considerando que los isómeros

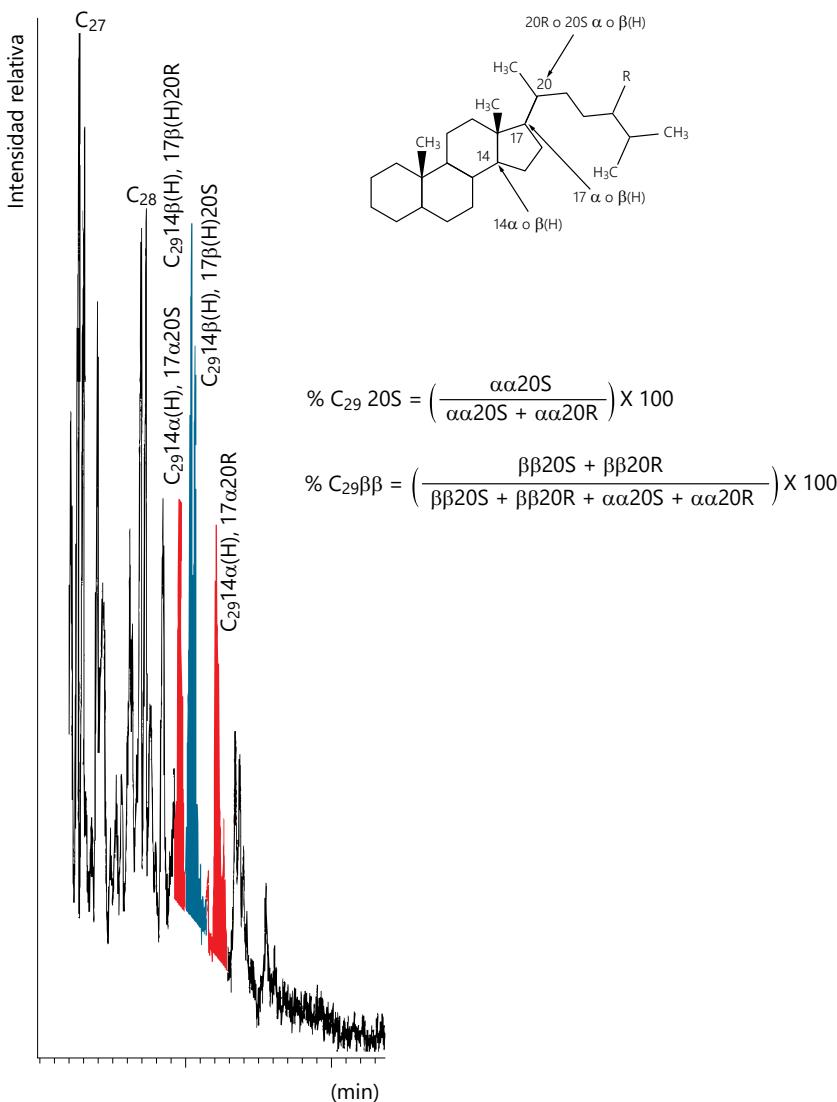


Figura 43. Isómeros para el esterano C_{29} y cálculo de las relaciones $C_{29}20S$ y $C_{29}\beta\beta$. Estos isómeros solo se refiere a los H en C-14 y C-17. Ejemplo para un crudo del campo Guafita de la subcuenca de Barinas. Tiempo en minutos [52].

Ec. 24 [11]

$$C_{29}20S = \frac{20S}{(20S + 20R)}$$

Ec. 25 [11]

$$C_{29}\beta\beta = \frac{\beta\beta}{(\beta\beta + \alpha\alpha)}$$

$C_{29}5\alpha,14\alpha,17\alpha$ (20S)	$\alpha\alpha\alpha20S$	ER5A
$C_{29}5\alpha,14\alpha,17\alpha$ (20R)	$\alpha\alpha\alpha20R$	ER5B
$C_{29}5\alpha,14\beta,17\beta$ (20R)	$\alpha\beta\beta20R$	E29-1
$C_{29}5\alpha,14\beta,17\beta$ (20S)	$\alpha\beta\beta20S$	E29-2

biológicos originales ($5\alpha(H),14\alpha(H),17\alpha(H),20R$), se transforman a los isómeros químicos o geológicos ($5\alpha(H),14\beta(H),17\beta(H),20S$) durante las etapas de diagénesis y catagénesis de la materia orgánica.

2.6.6.1 Relación esteranos $C_{29}20S/20R$ (Ec. 24)

El incremento de la concentración del isómero 20S (químico o geológico) relativo al 20R (biológico) de los esteranos se relaciona con la mayor estabilidad del 20S al aumentar la temperatura durante la maduración de la materia orgánica. Para esta relación, específicamente, se utilizan los isómeros del C_{29} esterano (24-etilcolestano) y se ha determinado tanto en bitúmenes como en crudos, que el cociente va desde valores cercanos a cero en sedimentos inmaduros hasta 0,50 (50 %); en maduros. Cuando el epímero 20S está en concentraciones entre 52-55 % relativo al epímero 20R se ha alcanzado el equilibrio de interconversión entre ambos isómeros [11].

2.6.6.2 Relación esteranos $C_{29}\beta\beta$ (Ec. 25)

Con el avance de la maduración se produce la epimerización de los carbonos 14 y 17, sin alterar $5\alpha(H)$, lo que produce el incremento de los isómeros $\beta(H)$ en los carbonos 14 y 17. El incremento en la relación $\alpha\beta\beta / (\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ (Tabla 15) que relaciona a todos los isómeros con esas configuraciones va desde valores cercanos a 0,00 hasta aproximadamente 0,70 (70 %) y se alcanza el equilibrio de interconversión entre 0,67 y 0,71 (67-71 %). Al igual que la relación anterior, se mide a partir del m/z 217.

La **Figura 43** representa las señales y ecuaciones utilizadas para evaluar la madurez a partir del esterano C_{29} y la **Figura 44**, es un ejemplo de la determinación de madurez a partir de ambas relaciones (Ec. 24 y 25) para crudos de las cuencas petrolíferas venezolanas.

En el uso de estas ecuaciones se debe tener en cuenta que sus resultados pueden no ser confiables cuando se miden en bitúmenes de rocas fuentes meteorizadas o en crudos que han sido biodegradados. Otros factores, como las diferencias de organofacies, pueden afectar la relación de isomerización del esterano $C_{29}20S$; mientras que la relación $C_{29}\beta\beta$

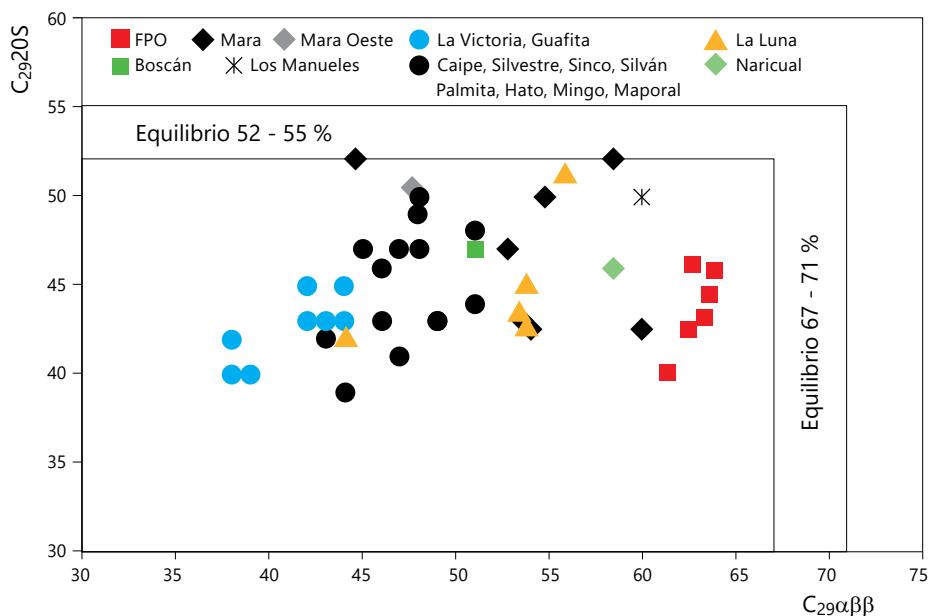


Figura 44. Madurez térmica de crudos de varios campos petroleros de Venezuela basada en las relaciones $C_{29}\alpha\beta\beta$ vs. $C_{29}\alpha\beta S$ de bitúmenes y crudos de las cuencas petrolíferas venezolanas [75].

parece ser independiente de la fuente de materia orgánica de origen, pero también se ha sugerido que puede variar con la litología de la roca fuente [11].

2.6.7 Relación esteranos regulares y terpanos pentacíclicos (hopanos)

En los sedimentos con aporte de materia lacustre o marina, las rocas fuente se caracterizan por la presencia de querógenos tipo I y II, que contribuyen para su formación, organismos eucariotas (algas, plantas superiores), en los cuales se presentan los esteroles que originan los esteranos. Por otra parte, en ambientes lacustres, marinos o terrígenos, puede generarse querógenos tipo I, II o III, y en este caso contribuyen para la formación del querógeno los organismos procariotas (bacterias) y en consecuencia, la presencia de hopanos es independiente del tipo de ambiente (acuáticos o terrígenos). Así, la relación esteranos / hopano de la Ec. 26, permite medir la contribución relativa de eucariotas y procariotas y por ende el tipo de materia orgánica aportada [19,107].

Esteranos / Hopanos

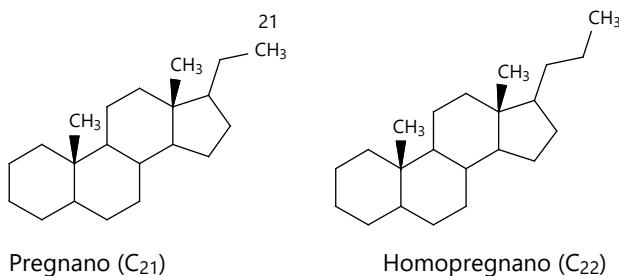
- Ec. 26**
- ≥ 1: materia orgánica de plancton o algas bentónicas
 - < 1: materia orgánica terrígena o materia orgánica alterada por transporte (retrabajada)

En la relación esterano / hopano se utilizan las áreas correspondientes a los esteranos C_{27} , C_{28} y C_{29} $\alpha\alpha\alpha(20S + 20R)$ y $\alpha\beta\beta(20S + 20R)$ (medidos en m/z 217), mientras que para los hopanos se utilizan los pentacíclicos C_{29} , C_{30} y los hopanos extendidos de C_{31} a C_{35} , o solo para los hopanos extendidos de C_{31} a C_{33} (medidos en m/z 191), incluyendo en ellos, ambos isómeros S y R [11,19].

Como ilustración de esta relación, se ha diferenciado la fuente de materia orgánica en la Formación Iratí (Brasil), donde se determinaron valores de esteranos / hopanos > 2 , que sugiere ambientes con influencia de materia orgánica de algas, mientras que para esteranos / hopanos ≤ 1 se sugieren ambientes con alta contribución de materia orgánica terrígena [108].

2.6.8 Pregnanos

Entre los esteranos hay un grupo de compuestos donde la cadena lateral en C-17 ha sido recortada a dos carbonos. Estos se conocen como *pregnanos* y como en otros homoterpanos, aquellos que poseen carbonos adicionales unidos a C-21.



La presencia de pregnano (C_{21}) y homopregnano (C_{22}), en bitúmenes y crudos, se detecta en los m/z 217 y 218, y se utilizan para inferir la naturaleza del ambiente de sedimentación. La relación de pregnanos a esteranos regulares (Ec. 27), sugiere condiciones redox del ambiente y tipo de facies litológicas.

Ec. 27

$$(C_{21}+C_{22}) / (C_{27}+C_{28}+C_{29})$$

También expresada como: pregnanos / esteranos regulares

Los valores numéricos recabados de las ecuaciones Ecs. 23b y 27 [109] sugieren que a medida que los valores de la relación $C_{27}D / C_{27}E$ (Ec. 23b) incrementan entre 0,2 a 1,2 y la relación pregnanos / esteranos regulares (Ec. 27) aumenta. Ambas ecuaciones son indicativas del avance de la madurez con el aumento de los valores de las ecuaciones 23b y 27 (Figura 45). Sin embargo, tal avance depende de las condiciones del ambiente de sedimentación y, como puede observarse, es mucho más agresivo en ambientes carbonáticos que en entornos arcillosos. Para valores bajos de ambas relaciones (Ec. 23b y 27)

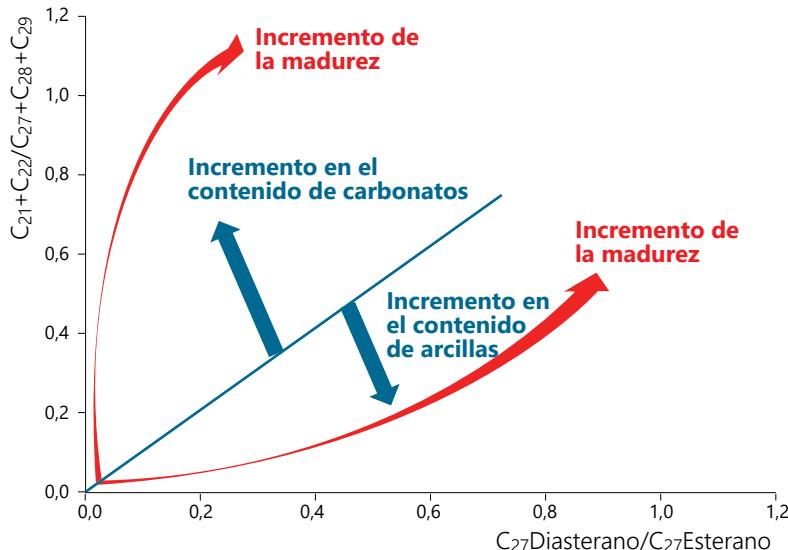


Figura 45. Relación gráfica entre C_{27} diasterano a esterano (Ec. 23b) y pregnanos a esteranos regulares (Ec. 27) indicando los campos en posible litología de la roca fuente (carbonatos o arcillas) y madurez térmica [109].

se propone escenarios restringidos con condiciones sulfato-reductoras, típicos de rocas carbonáticas en ambientes anóxicos.

2.7 Esteranos aromáticos

Los esteranos monoaromáticos y triaromáticos (mencionados generalmente en geoquímica como esteroídes aromáticos), corresponden a biomarcadores que se originan por procesos de deshidrogenación y pérdida de la cadena alifática durante la catagenesis o por alteración diagenética de esteroídes o esteroles precursores biológicos, mono o poli-insaturados [15].

La aromatización se acentúa con la madurez térmica (**Figura 46**) y por lo tanto estos compuestos son indicadores de ella [12,107,110]. El proceso puede ocurrir en tres eventos consecutivos: 1) la aromatización del anillo C para la formación de los esteranos monoaromáticos [111]; 2) la aromatización de los anillos A, B y C (con pérdida del metilo en C-10) para la formación de esteranos triaromáticos y finalmente, y 3) por el clivaje de la cadena alifática [110]. La cadena alifática puede romperse antes de la aromatización de los anillos A para la formación de los esteranos monoaromáticos y los anillos B y C para la formación de los triaromáticos. La aromatización también puede ocurrir en los esteranos mismos (que conservan la cadena alifática) y los más característicos poseen de 27 a 29 átomos de carbono.

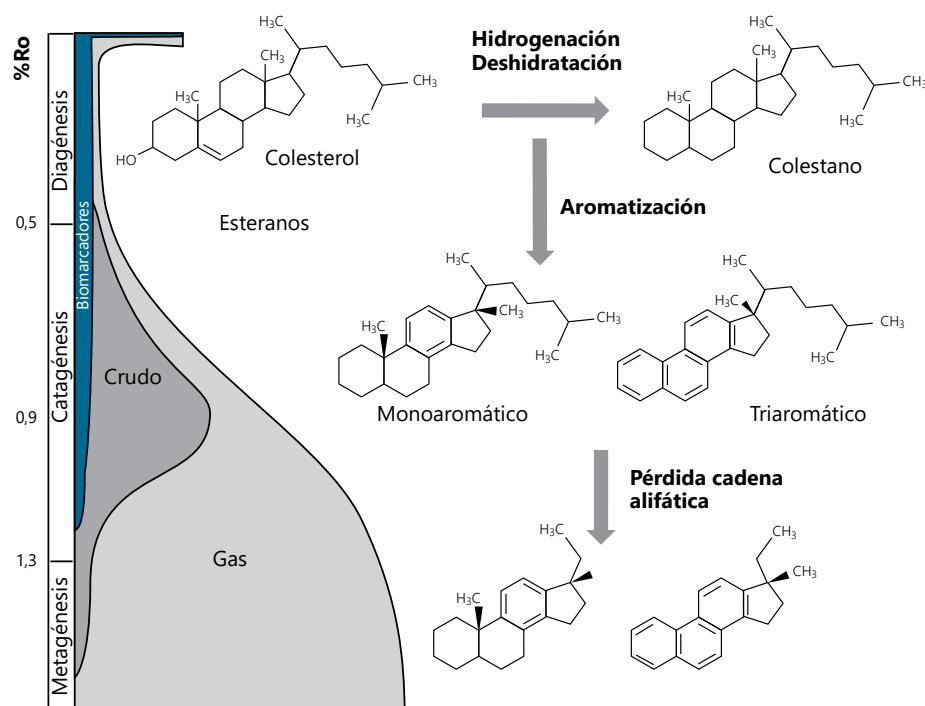


Figura 46. Formación de los esteranos aromáticos durante la maduración térmica.

De los esteranos monoaromáticos, los más representativos tienen 21 y 22 átomos de carbono y los triaromáticos tienen 20 y 21. Los esteranos mono- y triaromáticos, son de alta especificidad para determinar madurez en el rango de la reflectancia de la vitrinita de inmaduro ($R_m \approx 0,5$) o sobremaduro ($R_m \approx 1,3$) (ver Apunte 3.2) [112] (Figura 46).

2.7.1 Detección y uso de esteranos monoaromáticos y triaromáticos

Los esteranos monoaromáticos se detectan en el fragmentograma de m/z 253 (Figura 47), y representan dos grupos de compuestos a saber: los de 21 y 22 átomos de carbono denominados *monoaromáticos I* (MASI) (MAS es *Mono Aromatic Steroids*, por sus siglas en inglés) y los de 27, 28 y 29 átomos de carbono, denominados esteranos *monoaromáticos II* (MASII). Con el avance de la madurez térmica ocurre la pérdida de la cadena alifática de los monoaromáticos (MASII) de modo que producen los monoaromáticos (MASI) (Figura 48). Los mismos I y II aplican para TAS, esteranos triaromáticos (ver abajo).

Para el cálculo de la relación de madurez se utiliza la Ec. 28. Debido a que la abundancia relativa de los esteranos de C_{27} a C_{29} depende de la fuente de la materia orgánica (C_{27} es más abundante para materia orgánica marina mientras que C_{29} para materia orgánica

Donde:

$$\text{Ec. 28} \quad MAS = \frac{MASI}{(MASI + MASII)}$$

$$MASI = \sum(C_{21} \text{ a } C_{22})$$

$$MASII = \sum(C_{27} \text{ a } C_{29})$$

terrígena, a excepción de las algas marrones), se utilizan ambos en el cálculo para reducir el efecto de la fuente de materia orgánica [11].

Respecto a los triaromáticos (TAS: *Tri Aromatic Steroids*, por sus siglas en inglés), son detectados en el cromatograma de masas m/z 231 (**Figura 49**). Para la formación de los esteranos triaromáticos ocurre la migración del grupo metilo del C-13 al C-17. De igual forma que en los monoaromáticos, con el avance de la madurez, ocurre la pérdida de la cadena alifática de los esteroles triarómaticos de 26, 27 y 28 átomos de carbono (TASII), para producir esteranos triaromáticos de 20 y 21 átomos de carbono (TASI) (**Figura 50**) y la relación de madurez se calcula a partir de la Ec. 29.

Donde:

$$\text{Ec. 29} \quad TAS = \frac{TASI}{(TASI + TASII)}$$

$$TASI = \sum(C_{20} \text{ a } C_{21})$$

$$TASII = \sum(C_{26} \text{ a } C_{28})$$

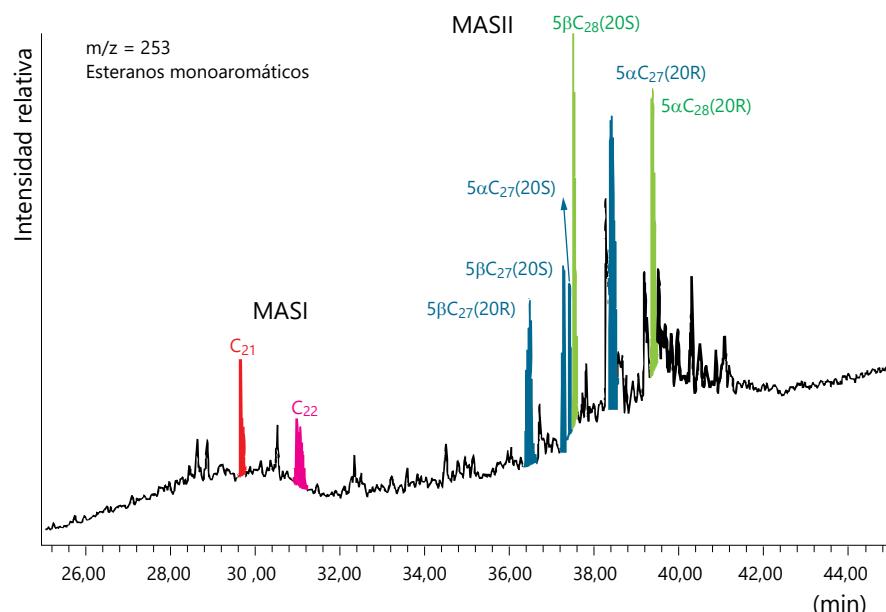


Figura 47. Patrón de distribución de los esteranos monoaromáticos. Tiempo en minutos.

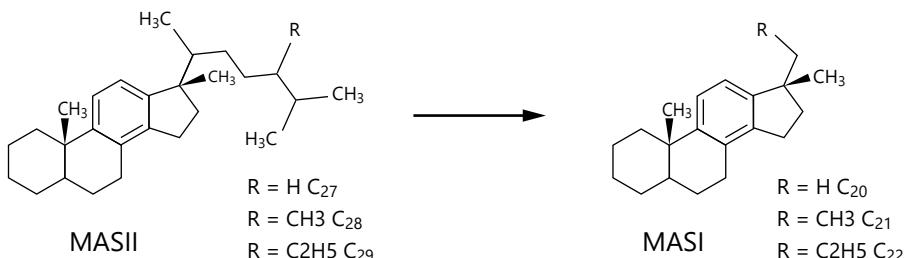


Figura 48. Transformación de esteranos monoaromáticos MASII a MASI, por efecto de la temperatura. R = H, CH₃, C₂H₅ [11].

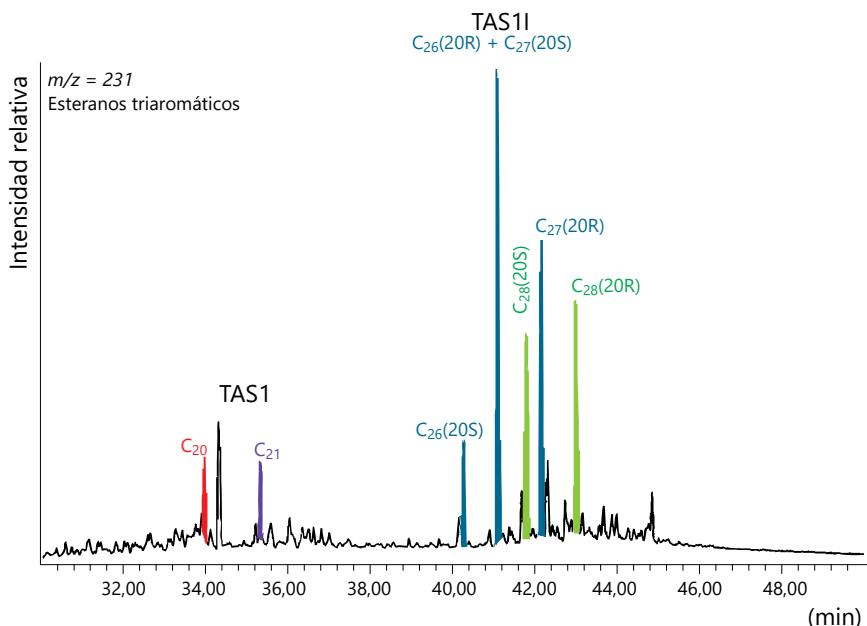


Figura 49. Patrón de distribución de los esteranos triaromáticos. Tiempo en minutos.

Existe una tercera relación para medir madurez basada en la abundancia relativa del homoesterano mono y triaromático. Con el incremento de la temperatura y durante la maduración térmica, adicionalmente ocurre la transformación del esterano monoaromático C₂₉ (MAS) al triaromático C₂₈ (TAS) como consecuencia de la aromatización de los anillos A y B de la estructura, que se acompaña con pérdida del grupo metilo en C-10 y de siete átomos de hidrógeno (**Figura 51**). Para utilizar esta relación como parámetro de madurez se requiere analizar los mismos compuestos correspondientes a los monoaromáticos y triaromáticos detectados en los cromatogramas de masas m/z 231 y 253. Los cálculos se realizan de acuerdo a la Ec. 30 [11].

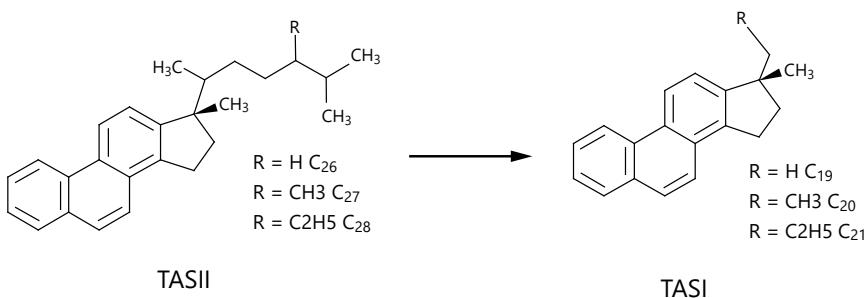


Figura 50. Transformación de esteranos triaromáticos TASII a TASI por efecto de la temperatura. R = H, CH₃, C₂H₅ [11].

Ec. 30 Relación de triaromáticos a monoaromáticos $TAS / MAS = C_{28}TAS / (C_{28}TAS + C_{29}MAS)$

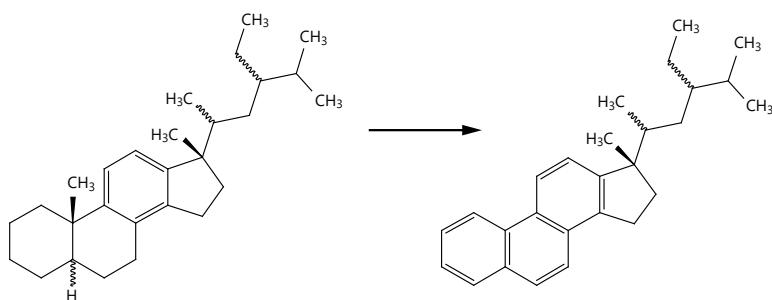


Figura 51. Transformación de esteranos monoaromáticos a triaromáticos [11].

3. Marcadores aromáticos, diamandoides y sus aplicaciones



3.1 Introducción

Como ya se mencionó, los hidrocarburos aromáticos presentes en bitúmenes y crudos, se han utilizado como indicadores del tipo de materia orgánica, ambiente de sedimentación, litología y madurez de la materia orgánica en bitúmenes y crudos con aplicaciones en estudios de correlación crudo-crudo y crudo-roca fuente [40,43,45,49,66,113-116] y como indicadores de biodegradación [117]. Estos compuestos incluyen los *biomarcadores aromáticos* y los *marcadores aromáticos*, clasificación basada en el concepto de biomarcador y el hecho que tengan o no relación con un precursor biológico. Los últimos son los que se presentan en este capítulo.

Debe destacarse que para compuestos como el fenantreno y derivados del criseno se ha propuesto su origen biótico a partir de la aromatización de triterpenos [118]. Por otra parte, la materia orgánica de origen terrígeno está enriquecida en lignina (**Figura 15**), en cuya estructura promedio abundan los anillos aromáticos que puede contribuir con la presencia de marcadores aromáticos.

Existe un importante aporte de aromáticos provenientes de microalgas del género *Chlorella* [119], y se ha atribuido el origen de 1,2,5- y 1,2,7-trimetilnaftalenos a plantas angiospermas [120]; pero, a pesar de ello, el precursor específico de estos marcadores no se conoce. En varios trabajos, compuestos aromáticos como naftaleno, metilnaftalenos, fenantreno, metilfenantrenos, dibenzotifeno y metildibenzotifenos no se han relacionado con un posible precursor biológico y, por lo tanto, son utilizados en términos de marcadores aromáticos.

Su aplicación como indicadores de fuente de materia orgánica se basa en la abundancia relativa de algunos hidrocarburos aromáticos en bitúmenes y crudos de diversos orígenes. Por ejemplo, el fenanreno presenta una menor abundancia en crudos de origen marino respecto a los de origen terrígeno, por lo que se asume que su precursor proviene principalmente de materia orgánica terrígena; o en el caso de la mayor abundancia de dibenzotiofeno en crudos de origen marino, se asocia a rocas carbonáticas de ambientes euxínicos [43]. En la génesis de metil y dimetilnaftalenos se propone la desfuncionalización de terpenoides [114].

En cuanto al uso de marcadores para indicar madurez térmica, se toma en cuenta el incremento del grado de aromatización, la estabilidad térmica de isómeros y el clivaje de enlaces de las cadenas alifáticas unidas a anillos aromáticos. Hay que resaltar que los hidrocarburos aromáticos tienen una ventaja sobre los hidrocarburos saturados, ya que pueden ser utilizados en un intervalo más amplio de madurez: desde inmaduro hasta sobre maduro.

Apunte 3.1

Hidrocarburos aromáticos en el crudo

Los hidrocarburos aromáticos en el crudo comprenden a los aromáticos netos (solo anillos aromáticos en su estructura), los cicloalquil aromáticos (conocidos como naftenoaromáticos) y los aromáticos con azufre como el tiofeno y sus homólogos con más de un anillo aromático e isómeros metilados, también denominados derivados del benzotiofeno.

En los hidrocarburos aromáticos polinucleares (naftaleno, fenanreno, criseno y otros) los símbolos α y β se refieren a posiciones en los anillos ejemplo, el α -metilnaftaleno puede ser 1-metilnaftaleno considerando que α corresponde a las posiciones más cercanas a la unión de los anillos, es decir 1,4,5 y 8; y las posiciones β a las más alejadas: 2,3,6 y 7 del naftaleno.

3.2 Marcadores aromáticos

Los marcadores aromáticos incluyen naftaleno, fenanreno, dibenzotiofeno, y sus isómeros metilados, cuyo principal uso en la geoquímica del petróleo está en la determinación de madurez de la materia orgánica. Como indicadores, se usan sus derivados metilados, en función de la diferencia de estabilidad térmica de los isómeros en las posiciones α y β de los anillos aromáticos. La menor estabilidad de los isómeros α es responsable de la disminución progresiva de su contenido al aumentar la madurez [121].

Algunas ventajas en su uso para deducir la madurez en bitúmenes y crudos son las siguientes [121]:

- 1) Su contenido puede ser superior al de hidrocarburos saturados.
- 2) Tienen un mayor rango de aplicación en comparación a los esteranos y hopanos, ya que en los últimos el equilibrio de los isómeros ópticos complica la evaluación del

rango de madurez del crudo. Es más, algunos indicadores de madurez basados en hidrocarburos aromáticos evolucionan de forma continua a través de la ventana del petróleo.

- 3) Aunque se analizan a través de CG-EM, su identificación puede ser más directa y sencilla, pues también se detectan a través de cromatografía de gases con detector de ionización a la llama (CG-FID) y para el caso de los aromáticos que contienen azufre en su estructura, puede emplearse cromatografía de gases con detector fotométrico de llama (CG-FPD).

La biodegradación (**Capítulo 4**) debe ser tomada en cuenta. Su factibilidad de permanecer en el crudo está en el siguiente orden: alquilnaftalenos > alquilfenantrenos > metildibenzotiofenos > esteroides monoaromáticos y triaromáticos [122].

Apunte 3.2

Marcadores aromáticos y madurez

La distribución de los homólogos metilados de naftaleno y fenantreno, está controlada por la madurez térmica en un rango de la reflectancia de la vitrinita medida (R_m) aproximadamente entre 0,6 - 1,7 % de R_m [123].

3.2.1 Naftalenos y sus homólogos metilados

El naftaleno (N) y sus homólogos metilados metilnaftalenos (MeN), dimetilnaftalenos (DMeN), trimetilnaftalenos (TMeN) y tetrametilnaftalenos (TeMeN) se han utilizado para proveer información sobre grado de maduración [49].

La estabilidad a altos niveles de madurez, es una ventaja, pues permite la evaluación de crudos del tipo condensados, que han sido generados por rocas fuente de madurez avanzada, y que se corresponde con niveles de finales de la catagénesis a inicios metagénesis. Debe recordarse que los parámetros de madurez basados en terpanos y esteranos no pueden ser utilizados en estos límites, debido a que han alcanzado el nivel de equilibrio de sus isómeros en etapas anteriores de finales de la catagénesis a inicios de metagénesis [40].

El naftaleno se detecta en el m/z 128 (**Figura 52**), como simple señal, y los metil naftalenos en el m/z 142, en dos señales que representan cada uno de estos isómeros (**Figura 53**). En cuanto a los isómeros del dimetilnaftaleno (ver fórmulas pág. 128), se detectan en el m/z 156 (**Figura 54**), su uso para indicar nivel de madurez se determina a través del valor obtenido de la Ec. 31 (**Tabla 16**). Siendo los isómeros alfa menos estables que los beta, la abundancia relativa de los isómeros α (1,4-DMeN, 1,5-DMeN y 1,8-DMeN), disminuye con la maduración térmica, con respecto a los isómeros $\alpha\beta$ (1,2-DMeN, 1,3-DMeN, 1,6-DMeN y 1,7-DMeN) y $\beta\beta$ (2,3-DMeN, 2,6-DMeN y 2,7-DMeN) (**Figura 54**) y, por tanto, el índice (DMeN) aumenta (Ec. 31), cuando incrementa la madurez térmica [40,114].

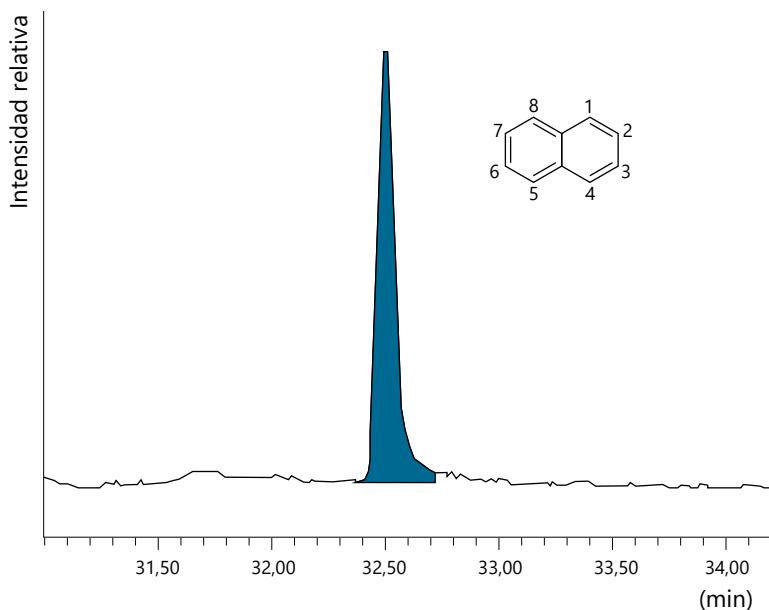


Figura 52. Naftaleno en el m/z 128 para la fracción de hidrocarburos saturados del bitumen en una muestra de la Formación Querecual, cuenca Oriental de Venezuela. Tiempo en minutos.

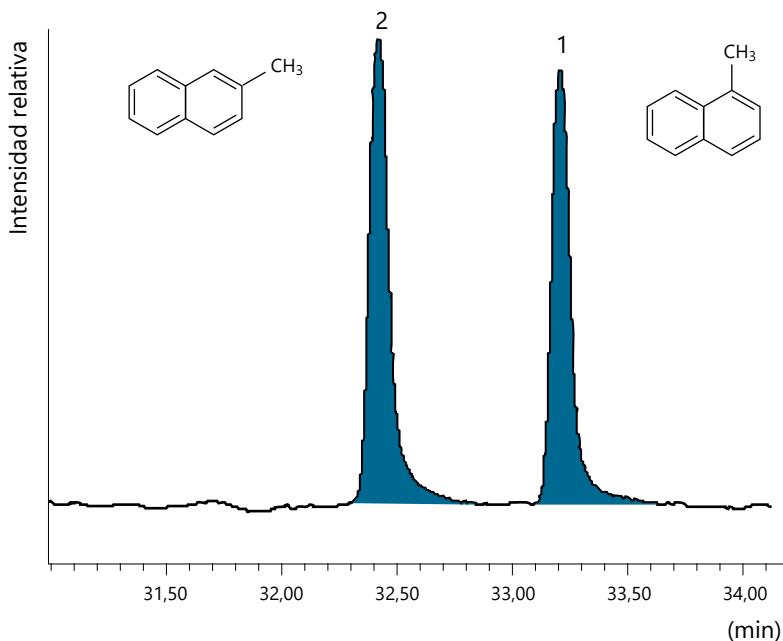


Figura 53. Metilnaftalenos en el m/z 142 para la fracción de hidrocarburos saturados del bitumen en una muestra de la Formación Querecual, cuenca Oriental de Venezuela. 2MeN (2) y 1MeN (1). Tiempo en minutos.

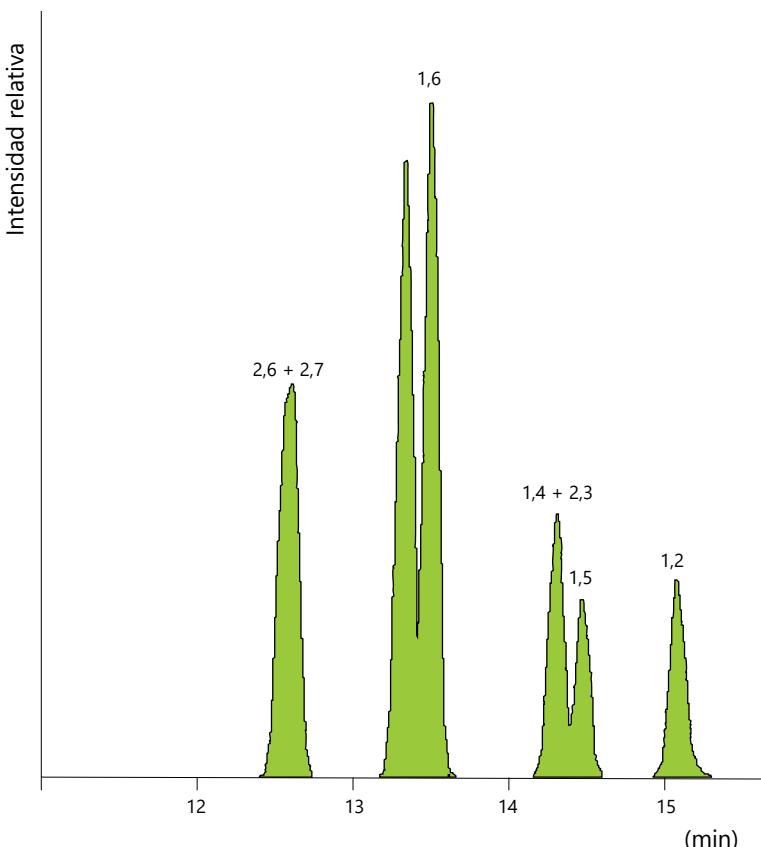
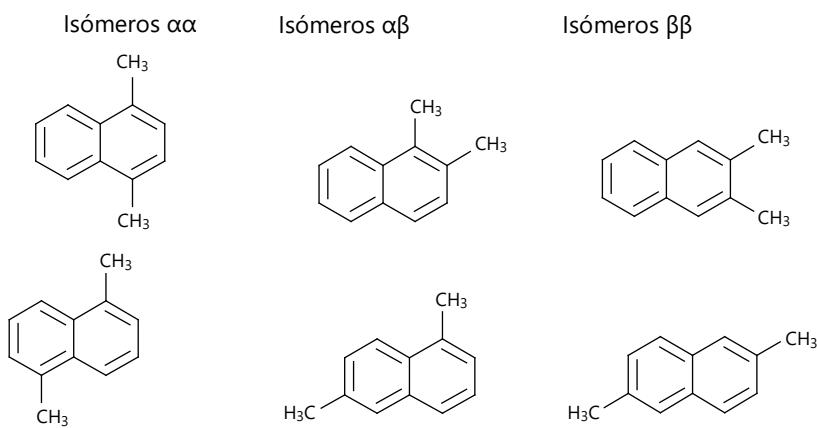


Figura 54. Patrón de distribución de los isómeros dimetilnftalenos en el m/z 156, para un crudo de la subcuenca de Barinas. Tiempo en minutos.

Tabla 16. Ecuaciones utilizadas para el cálculo de madurez basadas en metilnftalenos.

Ecuación	Cálculo de madurez/metilnftalenos
Ec. 31 [114,121] DMeN*	$DMeN = (2,6DMeN + 2,7DMeN)/1,5DMeN$
Ec. 32 [114] TMeN**	$TMeN = 2,3,6TMeN/(1,4,6TMeN + 1,3,5TMeN)$
Ec. 33 [124] TeMeN***	$TeMeN(1) = 1,3,6,7TeMeN/(1,3,6,7TeMeN + 1,2,5,6TeMeN + 1,2,3,5TeMeN)$
Ec. 34 [125]	$TeMeN(2) = 1,3,6,7TeMeN/(1,3,6,7TeMeN + 1,2,5,7TeMeN)$
Ec. 35 [125]	$TeMeN(3) = 2,3,6,7TeMeN/(2,3,6,7TeMeN + 1,2,3,7TeMeN)$
Ec. 36 [125]	$TeMeN(4) = 1,3,6,7TeMeN / \Sigma TeMeN$

*DMeN: dimetilnftaleno. **TMeN: trimetilnftaleno. ***TeMeN: tetrametilnftaleno.
El número en paréntesis en la ecuación TeMeN solo define cada una de las cuatro ecuaciones que pueden utilizarse para describir esta relación.



Ejemplos de algunos isómeros $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$ y $\beta\beta$ dimetilnaftalenos.

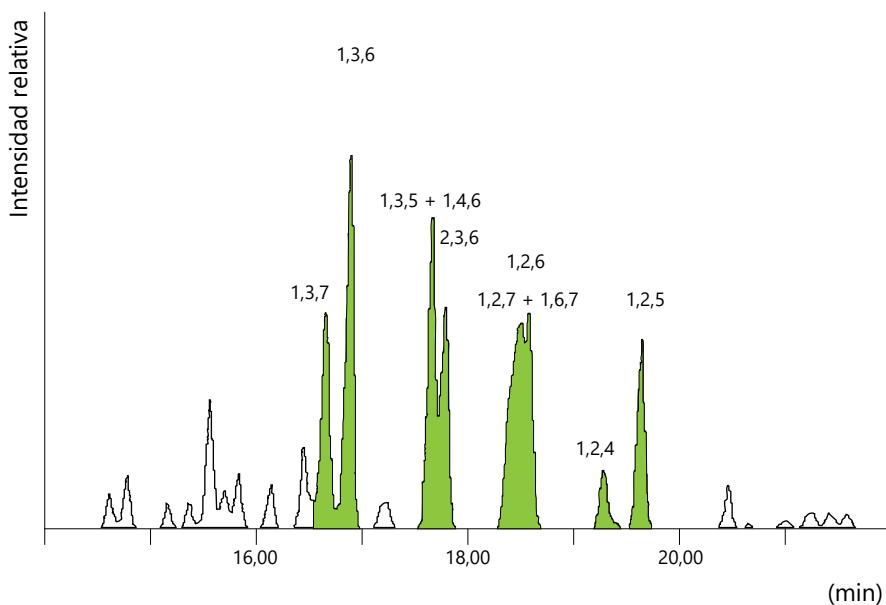
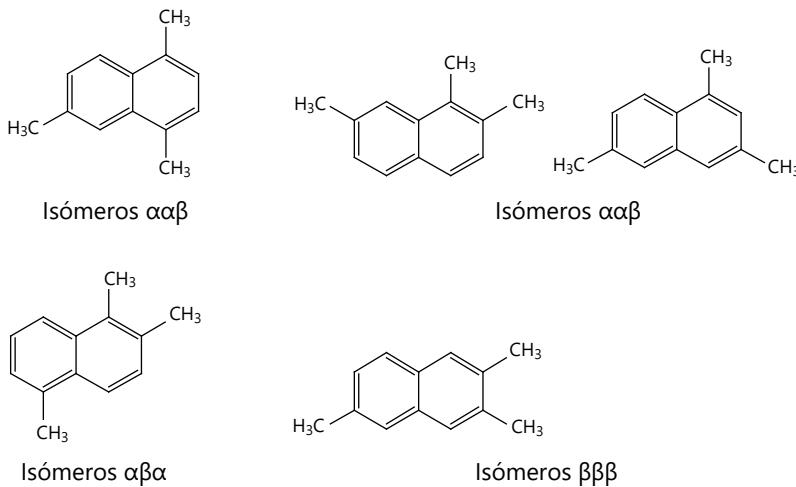


Figura 55. Patrón de distribución de los isómeros trimetilnaftalenos en el m/z 170 para un crudo de la subcuenca de Barinas. Tiempo en minutos.

De los trimetilnaftalenos (TMeN) (fórmulas a continuación) que se detectan en el fragmentograma de m/z 170, e indicados en la **Figura 55**, se utilizan para el cálculo de madurez (**Ec. 32; Tabla 16**) que también se basa en la mayor estabilidad térmica del isómero $\beta\beta\beta$ (2,3,6TMeN), respecto a los isómeros $\alpha\beta\alpha$ (1,3,5TMeN), $\alpha\beta\beta$ (1,2,7TMeN) y $\alpha\alpha\beta$ (1,4,6TMeN). Por ello, a medida que incrementa la temperatura y por ende la madurez térmica, disminuye la concentración de los isómeros menos estables [40].



Isómeros del trimetilnaftaleno utilizados en el cálculo de la madurez.

Las concentraciones entre 0,70 a 1,00 de los TMeN son propias de bitúmenes o crudos maduros en un intervalo equivalente de reflectancia de la vitrinita medida (**Apunte 1.10**). También se utiliza su equivalencia con valores de madurez determinados a partir del cálculo de la reflectancia de la vitrinita (reflectancia de la vitrinita calculada: R_c) que se establece a partir de los metilfenantrenos y cuyo cálculo se presenta en la siguiente sección [40].

La **Figura 56** muestra la distribución de los tetrametilnaftalenos a través del fragmentograma de m/z 184 (el mismo donde se detecta el dibenzotiofeno, como veremos posteriormente) [114,121]. El isómero 1,3,6,7TeMeN ($\alpha\beta\beta\beta$) es predominantemente β -metil sustituido y el 2,3,6,7TeMeN es completamente β -metil sustituido, haciendo a estos dos últimos energéticamente favorables en comparación con los otros tetrametilnaftalenos. Son cuatro las relaciones utilizadas para calcular la madurez, a partir de los tetrametilnaftalenos (**Tabla 16**, Ec. 33–36): TeMeN-1, propuesta por Van Aarsen *et al.* [124] y TeMeN-2, TeMeN-3 y TeMeN-4; propuestas por Hill *et al.* [125].

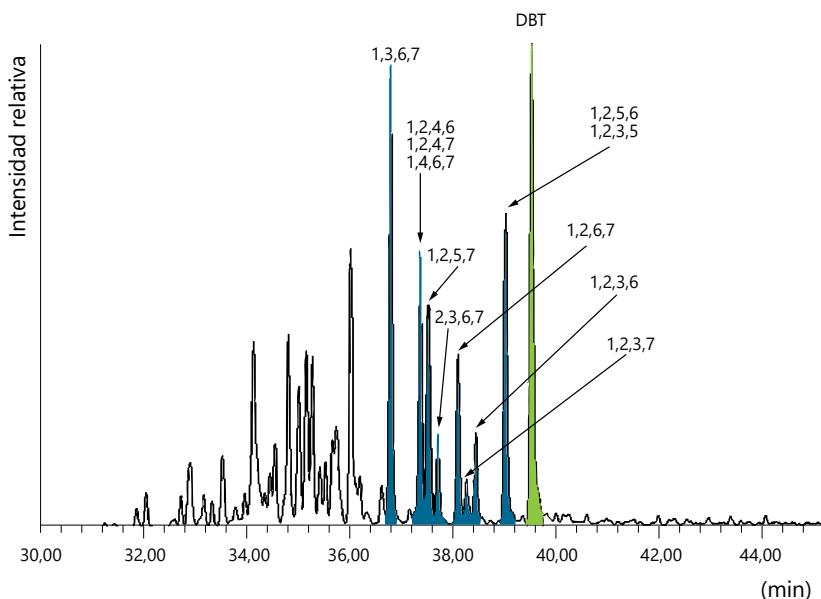
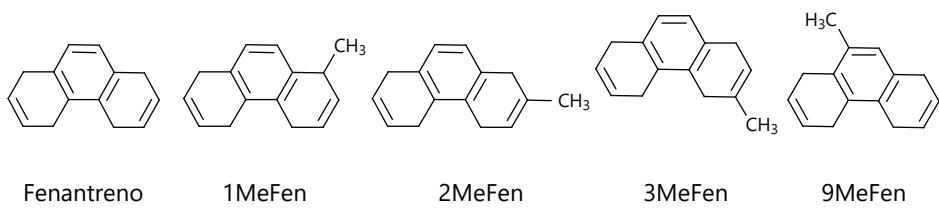


Figura 56. Patrón de distribución de los isómeros del tetrametilnaftalenos (TeMeN) en el m/z 184 para un crudo del campo Los Manueles, Cuenca de Maracaibo. DBT: dibenzotiofeno. La intensidad de las señales de los isómeros depende del nivel de madurez de la muestra analizada.
Tiempo en minutos.

3.2.2 Fenantreno y sus homólogos metilados

Aunque el fenantreno (Fen) y sus derivados metilados (fórmulas a continuación) no se consideran biomarcadores, su origen puede relacionarse con triterpanos a través de precursores presentes en fuentes biológicas, por ejemplo de la aromatización de hopanos de bacterias, pero aun cuando no se ha explicado su mecanismo de formación [118]. También basándose en las distribuciones de los homólogos mono, di y tri metilados (MeFen, DMeFen y TMeFen), ha sido posible distinguir las variaciones en el tipo de materia orgánica derivada de querógeno tipo II / III o tipo III, independientemente de los efectos de madurez que controlan la abundancia relativa de los isómeros, de acuerdo a su estabilidad térmica [126].



Fenanreno y los homólogos metilados utilizados en la determinación de madurez de rocas fuente y crudos.

El principal uso del fenantreno y cuatro de sus cinco homólogos metilados en las posiciones 1,2,3,9, del sistema anular, es en la determinación del nivel de madurez de la roca fuente y de los crudos generados [127]. En muestras inmaduras los isómeros menos estables 1-metil (1MeFen) y 9-metilfenantreno (9MeFen) son los más abundantes (isómeros α), siempre se observa mayor abundancia del 9MeFen respecto al 1MeFen, y al igual que para otros aromáticos a sustituidos, su concentración disminuye con el avance de la madurez y aumenta la concentración relativa de los isómeros 2MeFen y 3MeFen, térmicamente más estables (isómeros β), con mayor abundancia del 2MeFen respecto al 3MeFen [128]. Con el aumento de la madurez crecen las concentraciones de 2MeFen y 3MeFen al tiempo que las de 1MeFen y 9MeFen disminuyen progresivamente. La inestabilidad del 4-metilfenantreno no permite su clara detección en los fragmentogramas y por ello no se utiliza en las relaciones de madurez. El fenantreno se detecta en el fragmentograma de m/z 178 y sus homólogos metilados en el fragmentograma de m/z 192 (**Figura 57**).

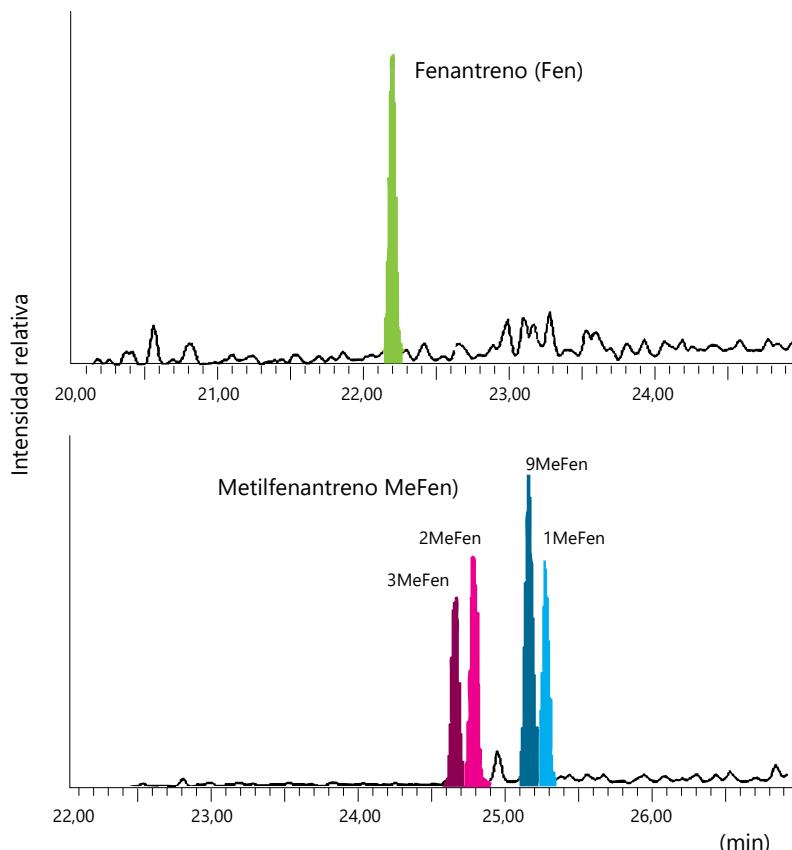


Figura 57. Patrón de distribución del fenantreno (m/z 178) y sus isómeros metilados (m/z 192) obtenida por CG-EM para un crudo de baja madurez de la subcuenca de Barinas. Nótese que a baja madurez son de mayor abundancia 9MeFen y 1MeFen, respecto a 3MeFen y 2MeFen.

A partir del fenantreno y sus isómeros mono metilados, se puede determinar la madurez de bitúmenes o crudos. La **Tabla 17** presenta las **Ecs. 37 a 41** que se utilizan para estos cálculos. Las **Ecs. 37 y 38**, denominadas MeFenI1 y MeFenI1_{mod} (modificada), miden la relación de los isómeros menos estables a los más estables y, por lo tanto, el valor de ambas relaciones disminuye con el incremento de la madurez. Con las **Ecs. 39 a 41**, se mide la abundancia de los isómeros más estables referida a los menos estables y relativa al fenantreno, así pues, el valor de ambas relaciones aumenta con el incremento de la madurez. Cualquiera o todas estas relaciones pueden ser utilizadas para determinar madurez y compararla entre grupos de bitúmenes o crudos.

Adicionalmente, a partir del estudio de carbones y lutitas con querógeno tipo III (de materia orgánica terrígena rica en el maceral), se determinó una relación lineal entre la reflectancia de la vitrinita medida (Rm) y los valores obtenidos a partir de la relación 1-metilfenantreno / fenantreno, denominada MeFenI-1a (**Ec. 42**), que a su vez permite introducir el término reflectancia de la vitrinita calculada (% Rc).

La relación, entre MeFenI-1a y Rm origina dos líneas, una de pendiente positiva y otra de pendiente negativa (**Figura 58**), que reflejan el nivel de madurez alcanzado por la roca generadora. En la figura se observa que a madurez temprana (de roca inmadura a máxima

Tabla 17. Ecuaciones utilizadas para el cálculo de madurez basado en fenantreno y sus homólogos metilados, determinación de la reflectancia de la vitrinita *calculada* (Rc).

<i>Ecuación</i>	<i>Cálculo de madurez /fenantreno</i>
Ec. 37 [121]	MeFenI1 = 1MeFen / (2MeFen+3MeFen)
Ec. 38 [50]	MeFenI1 _{mod} = (1MeFen+9MeFen) / (2MeFen+3MeFen)
Ec. 39 [132]	MeFenI1 = 1,5(2MeFen+3MeFen) / (Fen+1MeFen+9MeFen)
Ec. 40 [66,129]	MeFenI2 = 3(2MeFen) / (Fen+1MeFen+9MeFen) (b) / (a+a)
Ec. 41 [50]	MeFenI1 _{mod} = 1,89(2MeFen+3MeFen) / (Fen+1MeFen+9MeFen)
	MeFenI-1a = 1MeFen / Fen = 1MeFen / Fen
Ec. 42 [49]	Si MeFenI-1a < 2,2 Usar Ec. 43 para el cálculo de % Rc Si MeFenI-1a > 2,9 Usar Ec. 44 para el cálculo de % Rc
Ec. 43 [49]	% Rc = 0,60(MeFenI-1) + 0,40 Para Rm < 1,35 %
Ec. 44 [49]	% Rc = 0,60(MeFenI-1) + 2,30 Para Rm > 1,35 %
Ec. 45 [131] MeFenDF	Fen1 = (2MeFen+3MeFen) / (2MeFen+3MeFen+1MeFen+9MeFen)
Ec. 46 [131]	% Rm = -0,166 +2,242F1 F1 = (2MeFen+3MeFen) / (2MeFen+3MeFen+1MeFen+9MeFen)
Ec. 47 [131]	% Rm = -0,112 +3,739F2 F2 = (2MeFen) / (2MeFen+3MeFen+1MeFen+9MeFen)
Ec. 48 [66]	Fen / MeFen = Fen / (1MeFen+2MeFen+3MeFen+9MeFen)

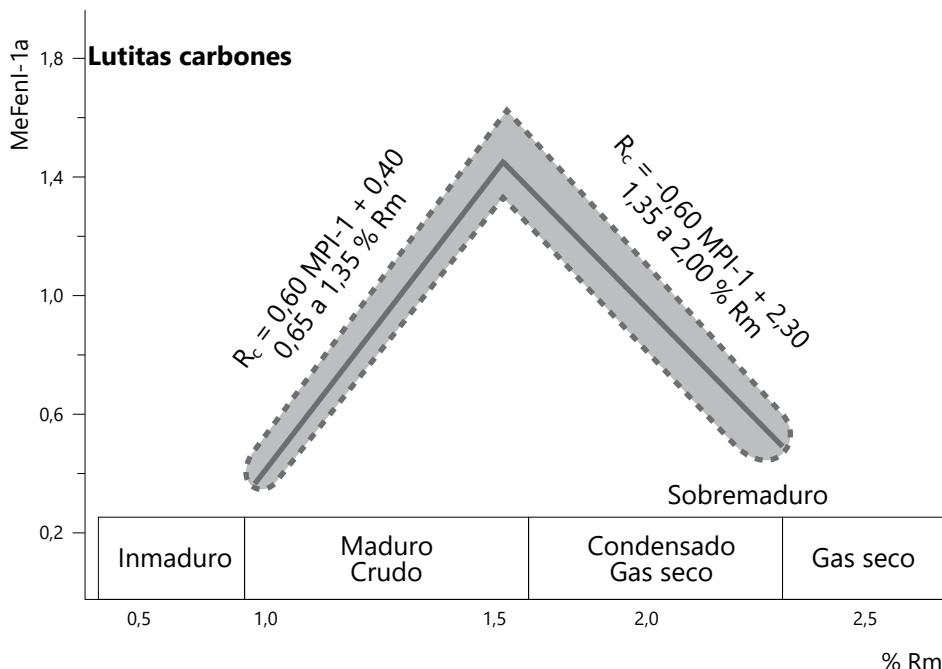


Figura 58. Gráfico para la obtención de la reflectancia de la vitrinita *calculada* (% Rc), a partir de la reflectancia de la vitrinita *medida* (% Rm) [49,66]. Se mantiene MPI-1 en la figura (por sus siglas en inglés), que corresponde a MeFenI-1a en el eje de las ordenadas del gráfico.

generación), la pendiente es positiva con relación lineal para la reflectancia de la vitrinita calculada, R_c , representada por la Ec. 43. Para esta zona del gráfico, los valores de R_c están entre 0,65 % y 1,35 % y corresponden a la etapa de generación de hidrocarburos. En la pendiente negativa, la reflectancia de la vitrinita calculada, R_c está representada por la Ec. 44, con valores de R_c entre 1,35 a 2,00 y corresponde a la etapa sobremadura con generación de gas (húmedo y seco) [128].

Para calcular % Rc (Ec. 42) y obtener un estimado de la madurez, primero se determina el valor de MeFenI-1a (Ec. 42). Si MeFenI-1a < 2,2 usar Ec. 43 para el cálculo de % Rc, y si MeFenI-1a > 2,9 usar Ec. 44 para el cálculo de % Rc. Posteriormente, se verifica la etapa de madurez utilizando el gráfico de la Figura 58, en el cual se representa el valor de la reflectancia de la vitrinita medida (% Rm) y de allí se obtiene el valor de la reflectancia de la *calculada* (% Rc). Los valores de MeFenI-1a para un conjunto de crudos analizados se encuentran en un intervalo entre 0,60 a 1,00; y basado en estos resultados se clasifica la madurez del bitumen o el crudo de la siguiente manera: a) de 0,79 inmaduros, b) alrededor 0,85 maduros y c) alrededor de 0,95 sobremaduros [40,128].

Inicialmente, R_c se determinó para bitúmenes y crudos derivados de materia orgánica terrígena en cuyo querógeno es más abundante la vitrinita [49,123,129] y existe una

relación lineal entre ambos MeFenI-1a (índice calculado, al igual que otros índices, en la literatura citada en la **Tabla 17**) y la reflectancia de la vitrinita medida Rm. El cálculo de Rc se ha extrapolado a crudos derivados de rocas fuente con querógeno tipo II y tipo II-III y con ellos se ha determinado que el valor de Rc solo es válido para indicar madurez después del inicio de la generación de los hidrocarburos, es decir, a valores de MeFenI-1a > 0,7 [130].

En trabajos posteriores donde se aplicaron métodos de análisis multivariados en el estudio de los patrones de distribución de fenantreno y los homólogos (1MeFen, 2MeFen, 3MeFen y 9MeFen), se detectó que en el rango de madurez de la ventana del petróleo hay una relación lineal con la reflectancia de la vitrinita medida (Rm) que solo se cumple para los metilfenantrenos, pero no para el fenantreno. A partir de estos resultados se propuso un indicador de madurez denominado factor de distribución de metilfenantrenos (*Methyl Phenanthrene Distribution Factor: MeFenDF* presentado en la **Tabla 17** (Ec. 45) [131]. Estos cálculos sugieren que de acuerdo a las Ecs. 46 y 47, se puede predecir la reflectancia de la vitrinita con una precisión significativamente mejor que la obtenida a partir de Rc.

El cálculo del % Rc permite conocer la madurez en rocas con querógeno tipo I o II, donde las partículas de vitrinita no son abundantes. Sin embargo, tiene algunas limitaciones:

- 1) Debido a la migración primaria, con el movimiento del bitumen a través de la roca, se pueden generar resultados que no son del todo confiables, ya que se estaría determinando el valor de Rc para el bitumen generado y para el bitumen migrado; y si la secuencia en estudio tiene una madurez variable, los valores de Rc, no necesariamente representarán la madurez en el momento de la expulsión.
- 2) En muestras de diferente madurez se pueden obtener valores iguales en las relaciones MeFenI-1a [11].
- 3) Las variaciones en el tipo de materia orgánica en la roca fuente pueden producir valores de MeFenI que no se relacionan con la madurez, ya que la distribución de los isómeros del fenantreno también puede depender del tipo de facies orgánicas de la roca fuente.
- 4) Pueden ser alterados por biodegradación, donde el orden de su susceptibilidad a la biodegradación indica 2MeFen > 1MeFen > 9MeFen, por lo que no se recomienda su uso como indicadores de madurez en crudos con un alto nivel de biodegradación [132].
- 5) Cuando ocurre lavado por aguas, hay pérdida de fenantreno y el valor del MeFenI puede ser elevado, por lo que se sugiere, en este caso, no usar las ecuaciones que incluyen al fenantreno [133, 134].
- 6) Con el avance de la madurez disminuye la concentración de los cuatro isómeros metilados e incrementa la correspondiente a fenantreno.

Los índices considerados modificados (Ecs. 38 y 41), pueden ser más adecuados para el cálculo de madurez, ya que contemplan los cuatro isómeros metilados o al fenantreno, como una variación en el contenido de cada uno de ellos con la madurez.

La relación de la Ec. 48 (Tabla 17) alcanza valores de 2,2 en la zona de máxima generación de hidrocarburos [11], por lo que su representación gráfica permite obtener variaciones relativas de madurez para bitúmenes o crudos. En la Figura 59 se ilustra su utilidad para interpretar la madurez para crudos de varios campos petroleros de la subcuenca Barinas para un gráfico que representa los valores de la Ec. 48. A medida que los valores de esta relación, son cercanos a 2,2, los crudos posiblemente fueron generados por una roca fuente más madura.

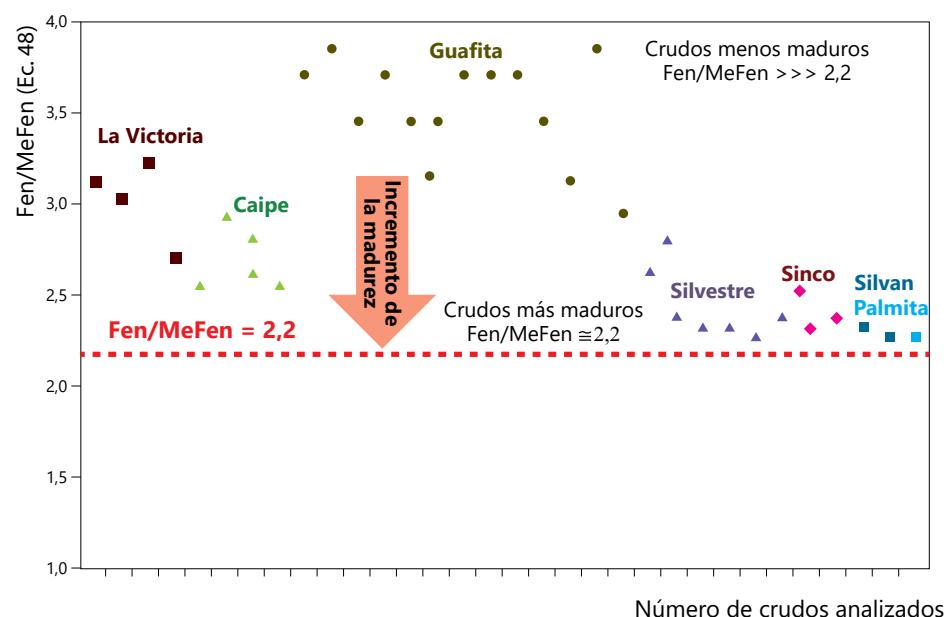
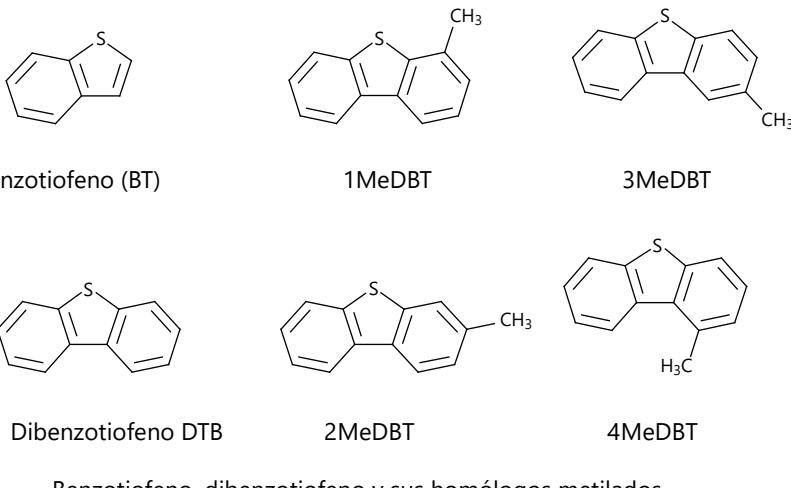


Figura 59. Gráfico de la relación Fen / MeFen (Ec. 48) para crudos de la subcuenca de Barinas. Los crudos con valores cercanos a Fen / MeFen = 2,2 fueron producidos por una roca en la zona de máxima generación de hidrocarburos.

3.2.3 Benzotiofeno, dibenzotiofeno y sus homólogos metilados

El dibenzotiofeno (DBT) y sus isómeros metilados (fórmulas indicadas a continuación), son comunes en la fracción de hidrocarburos aromáticos. Estos compuestos con azufre presentan mayor abundancia en bitúmenes y crudos provenientes de rocas fuente del tipo carbonáticas, y de materia orgánica de origen marino, en comparación con los bitúmenes de rocas siliciclásticas y los crudos derivados de estas [135]. Además de su

utilidad en la determinación de madurez, tiene uso en la caracterización del ambiente de sedimentación y permite inferir la litología de la roca fuente [43,45,135]. El DBT se detecta en el cromatograma de masas de m/z 184 (**Figura 60**) y el de sus homólogos metilados: 1MeDBT, 2MeDBT, 3MeDBT y 4MeDBT en el m/z 198, correspondientes a los iones moleculares respectivos (**Figura 61**).



Benzothiopheno, dibenzothiopheno y sus homólogos metilados.

Apunte 3.3

Compuestos aromáticos con azufre

Los compuestos con azufre identificados en la fracción liviana y mediana del crudo ($> C_{25}$). El azufre se presenta en las siguientes clases: tioles (también denominados mercaptanos), sulfuros, disulfuros y tiofeno junto con sus derivados.

La estabilidad térmica de los isómeros del metildibenzothiopheno sigue el orden: 4-metil > (2- y 3-metil) > 1-metil, y es en este mismo orden como se detectan a través de CG-EM, sin separación de las señales correspondientes al 2- y 3- metildibenzothiopheno. La mayor estabilidad térmica del 4MeDBT respecto a 1MeDBT [49,136], es producto de relaciones estéricas y polares. La relación de su concentración (**Ec. 49**) denominada *MeDR* (*Methyl Dibenzothiophene Ratio*) es indicativa de la madurez del bitumen o del crudo. También se utiliza para este propósito la relación benzothiopheno / dibenzothiopheno (**Ec. 50**) denominada *BDR* (*Benzothiophene Dibenzothiophene Ratio*) (**Tabla 18**).

Los valores de MeDR $< 1,0$ son característicos de las rocas fuente inmaduras, pero valores de MeDR $\cong 2,5$ se encuentran con frecuencia en querógenos inmaduros de tipo

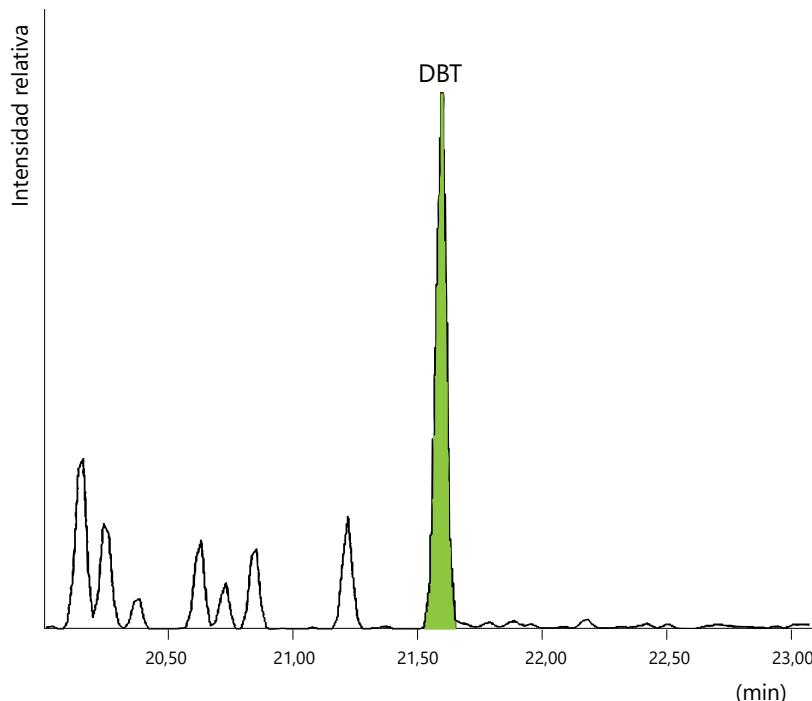


Figura 60. Dibenzotiofeno (DBT m/z 184) detectado en el cromatograma de masas m/z 184. Tiempo en minutos.

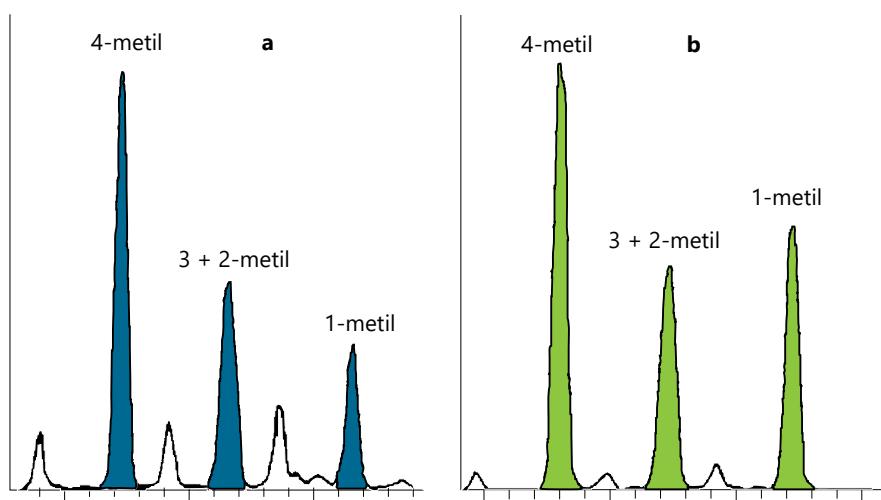


Figura 61. Patrón de distribución de los isómeros metildibenzotiofenos (m/z 198) como indicadores de la litología de la roca fuente para crudos de la subcuenca de Barinas. **a:** calizas, **b:** lutitas. El patrón a, también es el observado en calizas y lutitas de rocas fuente sobremaduras.

Tabla 18. Ecuaciones utilizadas para el cálculo de madurez basadas la abundancia de dibenzotiofenos

Ecuación	Cálculo de madurez /dibenzotiofenos
Ec. 49 [129] MeDR*	MeDR = 4MeDBT / 1MeDBT
Ec. 50 [49] BTR**	BDR = BT / DBT
Ec. 51 [45]	DBT / Fen
Ec. 52 [45]	(DBT+4MeDBT+3MeDBT+2MeDBT+1MeDBT) / (Fen+1MeFen+2MeFen+3MeFen+9MeFen)

*MeDR: *Methyl Dibenzothiophene Ratio*. ** BDR: *Benzotiofene Dibenzotiofene ratio*. BT: *benzotiofeno*. DBT: *dibenzotiofeno*. MeDBT: *metildibenzotiofeno*. Fen: *fenantreno*.

III [132]. Para el caso de BTR se consideran los siguientes intervalos para madurez, de etapa inmadura ($1,6 \pm 0,5$) a madura ($0,4 \pm 0,2$), es decir, ocurre una disminución de esta relación con el avance de la madurez [49].

El patrón de distribución de los isómeros del metildibenzotiofeno en crudos (MeDBT) también se utiliza como indicador de la litología de la roca fuente. Como se ilustra en la Figura 61, en rocas con litologías carbonáticas, el patrón de distribución correspondiente a los isómeros es en forma de «V» a: 4-metil > (2- y 3-metil) < 1-metil y para litologías siliciclásticas se observa un patrón en forma de «escalera» para la misma secuencia de los isómeros [43,45].

El uso de los isómeros del MeDBT para deducir la litología es válido solamente si se comparan crudos de igual madurez. Cuando los crudos son generados por rocas que sobrepasaron la etapa de catagénesis, independientemente de la litología, el patrón a menudo refleja la mayor estabilidad térmica del 4MeDBT y corresponderá a un patrón en forma de escalera.

Otros registros que toman en cuenta la abundancia relativa del fenantreno, dibenzotiofeno y los homólogos monometilados respectivos se relacionan con las condiciones sulfato reductoras durante la sedimentación de la materia orgánica y a la litología de la roca generadora. De esta manera, el uso de la relación dibenzotiofeno / fenantreno (DBT / Fen) permite usar la abundancia relativa de compuestos con azufre en el bitumen o el crudo, con las Ecs. 51 y 52 (Tabla 18) [19].

Se ha determinado que en crudos provenientes de rocas de litología carbonática, son más abundantes los compuestos aromáticos con azufre derivados del tiofeno. Esto se debe a la baja abundancia del Fe^{2+} en estas litologías; por lo tanto, los iones HS^- y $\text{S}^=$ presentes reaccionan con la materia orgánica para generar crudos con altos contenidos de azufre. Por el contrario, en litologías del tipo siliciclásticas, ricas en minerales con hierro, parte de HS^- y $\text{S}^=$ reaccionan con el Fe^{2+} con la formación de pirita y, en consecuencia, disminuye

la disponibilidad de azufre para reaccionar con la materia orgánica, y en consecuencia, se generarán crudos bajos en azufre. Es así como en crudos generados de litologías carbonáticas, típicos de ambientes marinos, las relaciones dibenzotifeno / fenantreno son altas (≥ 3 a 8), mientras que en ambientes de litología siliciclástica los valores de esta relación serán < 3 [19].

Si la relación entre dibenzotifeno y fenantreno (DBT / Fen) (Ecs. 51 y 52) se grafica junto con la correspondiente a los isoprenoides acíclicos pristano y fitano (P / F) (Tabla 11) es posible inferir el ambiente geológico de sedimentación (marino, fluvio-lacustre, fluvio deltaico), la litología de la roca generadora (lilitas, calizas, carbones), y las condiciones redox del ambiente de sedimentación, basado esto último en la presencia de sulfatos o sulfuros y del contenido de oxígeno en las aguas (anóxico, subóxico, disóxico) (Figura 62). Ello confirma los resultados obtenidos para crudos cuyos ambientes de sedimentación y litología ya se habían establecido a partir de otros indicadores paleoambientales [45]. De esta manera, en el gráfico de la Figura 62, se establecen varios campos que definen las condiciones de sedimentación antes mencionadas.

3.3 Diamandoídes

Los diamandoídes no pueden ser clasificados como biomarcadores, pues no tienen un precursor biológico asociado. Son cicloalcanos rígidos de anillos fusionados con una

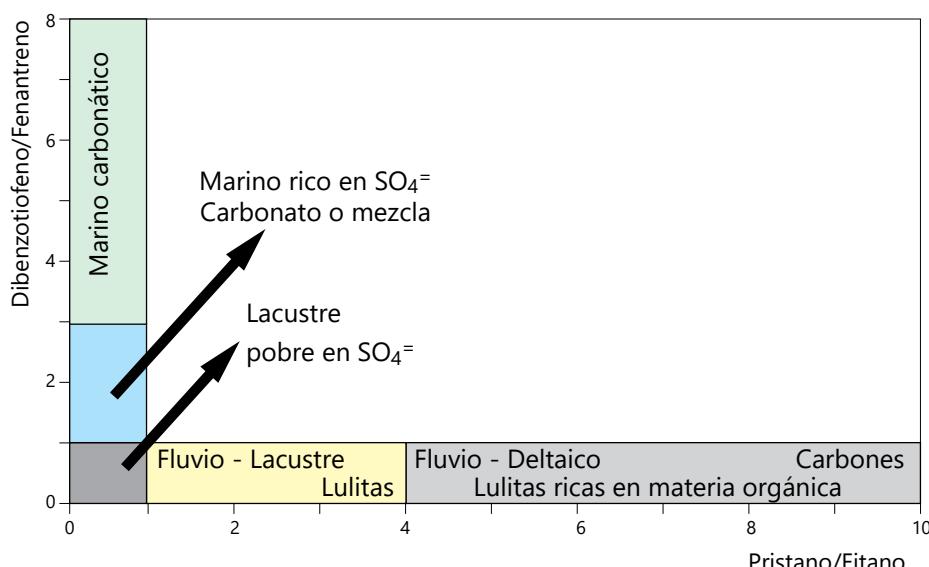
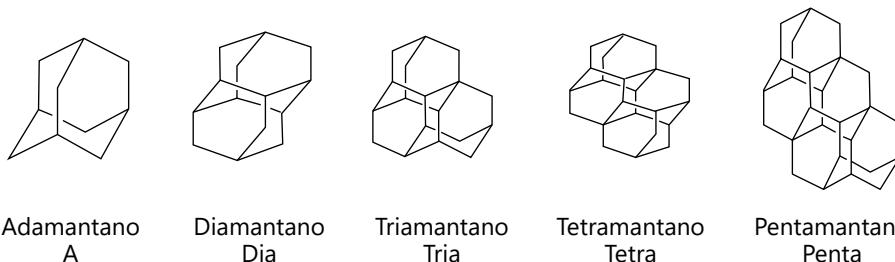


Figura 62. Representación gráfica de las relaciones dibenzotifeno / fenantreno vs. pristano / fitano y los campos de ubicación de acuerdo a la litología y ambiente de sedimentación de la roca fuente [45].

estructura similar a una subunidad de la red del diamante ($C_{4n}+6H_{4n+12}$) (fórmulas a continuación). Son también denominados «polimantanos» y se encuentran con mayor frecuencia en yacimientos a temperaturas superiores a 200 °C (392 °F).

Constituyen una serie que comprende uno o varios anillos de adamantano condensados. El adamantano mismo es el primer miembro de la serie, le siguen diamantano, triamantano, tetramantano y pentamantano (número de unidades de adamantano condensadas 1 a 5, respectivamente) [137,138].



Son hidrocarburos saturados ultraestables más abundantes en yacimientos de gas y condensados. Se concentran a altos niveles de madurez térmica, por lo tanto, su aplicación es de mayor impacto en los bitúmenes de rocas fuente que alcanzaron una alta madurez y en los crudos derivados de estas. Pueden utilizarse para determinar la madurez térmica más allá de la ventana de petróleo, y son útiles para reconocer el craqueo térmico del crudo y la mezcla de condensados, productos del craqueo [139].

Como en el caso de otros marcadores, pueden utilizarse para estudios de exploración y en la identificación de facies litológicas de la roca fuente y, por consiguiente, son aplicables en el establecimiento de correlaciones crudo-crudo y crudo-roca fuente [140] así como para la determinación de la calidad de crudos. Dado que los diamandoides son resistentes, solo puede ser alterados a niveles de biodegradación severa [141,142] con valores > 8 en la escala de Peters y Moldowan (escala PM que se describe en el siguiente capítulo). Sin embargo, su utilidad se extiende a niveles bajos de biodegradación (< 4 en la escala PM), cuando se asocia su contenido con los de *n*-alcanos, (relaciones adamantano / *n*-alcanos o metiladamantano / *n*-C₁₁), en las comparaciones entre diferentes diamandoides, por ejemplo relaciones metiladamantanos / adamantano y metildiamantanos / diamantanos (Ec. 53 y 54), los altos valores indican un incremento de la biodegradación, como consecuencia de la mayor susceptibilidad de los diamandoides no alquilados con respecto a sus homólogos metilados [142].

La detección de mezclas de crudos de distinta madurez es otra aplicación de los diamandoides. Los crudos donde se encuentran altas proporciones de biomarcadores y de adamantano y sus homólogos, sugieren que ha ocurrido una segunda carga de crudo al yacimiento. Esta segunda carga, se genera a mayor madurez térmica de la roca fuente y

Tabla 19. Relaciones usadas en diamandoídes utilizadas para indicar biodegradación, facies y madurez térmica.

Para	Relaciones a utilizar
Biodegradación [142]	
Ec. 53	$\text{MeA} / \text{A} = (1\text{MeA}+2\text{MeA}) / \text{A}$
Ec. 54	$\text{MeDia} / \text{Dia} = (1\text{MeDia}+3\text{MeDia}+4\text{MeDia}) / \text{Dia}$
Madurez térmica [139,144]	
Ec. 55	$\text{IMeA} = 1\text{MeA} / (1\text{MeA}+2\text{MeA})$
Índice metiladamantano	
Ec. 56	$\text{IMeD} = 4\text{MeDia} / (1\text{MeDia}+3\text{MeDia}+4\text{MeDia})$
Índice metildiamantano	
Ec. 57	$\text{IDMeA} = 1,3\text{DMeA} / (1,2\text{DMeA}+1,3\text{DMeA})$
Índice dimetiladamantano	
Ec. 58	$\text{MeTri} = 9\text{MeTria} / (5\text{MeTria}+8\text{MeTria}+9\text{MeTria})$
Índice metiltriamantano	
Facies litológicas [140]	
Ec. 59	$\text{IDMeDia-1} = 3,4\text{DMeDia} / (3,4\text{DMeDia}+4,9\text{DMeDia})$
Índice dimetildiamantano-1	
Ec. 60	$\text{IDMeDia-2} = 4,8\text{DMeDia} / (4,8\text{DMeDia}+4,9\text{DMeDia})$
Índice dimetildiamantano-2	
Ec. 61	$\text{IEtA} = 2\text{-EtA} / (1\text{EtA}+2\text{EtA})$
Índice etiladamantano	

I= Índice. A = adamantano. Dia = diamantano. Tria = trimantano. Et = etil. Me = metil. MeA = metiladamantano, EtA = etiladamantano. MeDia = metildiamantano. MeTria = metiltrimantano, DMeA = dimetiladamantano. DMeDia = dimetildiamantano, MeTria = metiltrimantano.

migra al yacimiento con una primera carga menos madura donde los biomarcadores aún se detectan. En resumen, se han utilizado para determinar la madurez por el grado de craqueo de crudo de gas en los yacimientos durante alteración térmica, o para reconocer mezclas de crudos de alta y baja madurez [143].

Adicionalmente, las emanaciones de gas en superficie (los denominados menes de petróleo en Venezuela) y el proceso de alteración por fraccionamiento evaporáticos pueden ser detectados a través del estudio de los diamandoídes.

La **Tabla 19** presenta una serie de ecuaciones que expresan varios índices de adamantano los cuales se utilizan en la determinación de madurez Ecs. 55 a 58 (que aumenta con incremento de la reflectancia de la vitrinita), la biodegradación (Ecs. 53 y 54) y la naturaleza de facies litológicas (Ecs. 59 a 61).

En la identificación de facies litológicas de la roca fuente, las Ecs. 59 a 61 se emplean en el estudio de extractos orgánicos en rocas siliciclásticas y carbonáticas a distintos niveles de madurez térmica. Se ha determinado que 2-etiladamantano (2EtA) y 3,4-dimetildiamantano (3,4DMeDia) están en mayor proporción en rocas siliciclásticas con

Apunte 3.4 [19]

Alteración térmica: la alteración térmica del crudo en el yacimiento es semejante a la maduración del querógeno en la roca fuente, porque como consecuencia del incremento de la temperatura, ocurre el craqueo térmico de los hidrocarburos presentes originando moléculas más pequeñas a expensas de las de mayor masa molecular, como consecuencia de algún proceso del tipo estructural con subsidencia y aumento del gradiente geotérmico; también puede resultar de intrusiones ígneas cercanas a las rocas yacimientos.

La alteración térmica aumenta la cantidad de los hidrocarburos livianos, la relación gas / crudo (GOR), la gravedad API y disminuye el contenido de azufre. Por otra parte, se produce un residuo sólido denominado pirobitumen indicativo real de la ocurrencia de este fenómeno.

Los términos bitumen y pirobitumen en el yacimiento se definen de acuerdo a sus propiedades físicas y no a su origen o madurez.

Bitumen: soluble de sulfuro de carbono (CS_2) y con una viscosidad mayor a los 10 000 centipois.

Pirobitumen: levemente soluble o insoluble en CS_2 y es sólido a las temperaturas del yacimiento, está conformado por compuestos orgánicos sólidos y esencialmente infundibles (se descomponen antes de fundirse).

Desasfaltación: corresponde a la precipitación de los asfaltenos presentes en el crudo yacimiento, ocurre como consecuencia de la coocurrencia de la entrada de cargas de gases o hidrocarburos livianos (intervalo C_1 a C_6) en el yacimiento, en un proceso similar a la precipitación en el laboratorio utilizando *n*-alcanos de baja masa molecular como *n*-hexano o *n*-heptano. La desasfaltación en el yacimiento puede estar relacionada con la alteración térmica, ya que los gases e hidrocarburos de baja masa molecular generados por el incremento de la temperatura en el yacimiento pueden producir la precipitación de las fracciones de alta masa molecular. La migración de gases o crudos livianos en una segunda carga a un yacimiento, también pueden conducir a la desasfaltación. En este caso, los gases migrados al yacimiento tienen que difundirse en el crudo para que este proceso ocurra.

No todos los crudos sufren procesos de desasfaltación en el yacimiento, lo que los divide en dos grupos dependiendo si este proceso ocurre o no, denominados crudos inestables y estables, respectivamente.

Apunte 3.5

Manaderos de petróleo (menes): Corresponden a acumulaciones superficiales de hidrocarburos (crudo, gas o bitumen). Se presentan en zonas de rocas con alta permeabilidad o por la presencia de estructuras geológicas como las fallas, o sedimentarias como discordancias, que permiten que los hidrocarburos lleguen a la superficie. También en los denominados volcanes de lodos puede haber la presencia de emanaciones de hidrocarburos.

En Venezuela, la palabra mene, proviene del nombre dado por los indígenas a las emanaciones de petróleo en la superficie.

Apunte 3.6

Fraccionamiento evaporativo [145,146]: proceso que involucran la separación del gas del crudo en diferentes yacimientos, involucra la transferencia de material de baja a intermedia masa molecular a la fase de vapor. Como resultado se pueden formar yacimientos de condensados de gas natural ricos en hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno, xilenos).

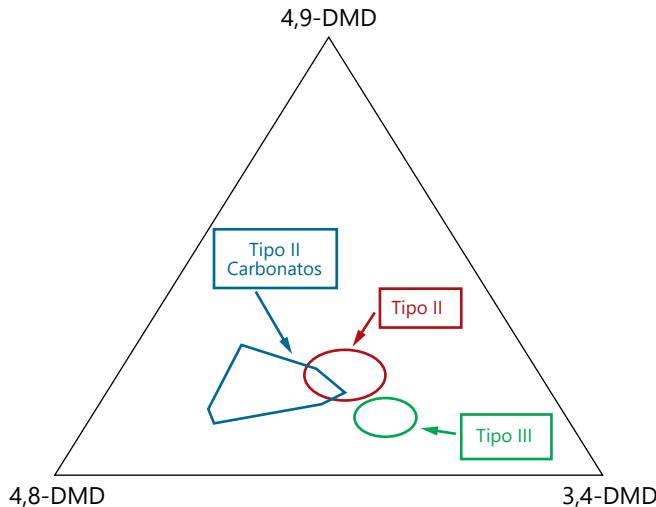
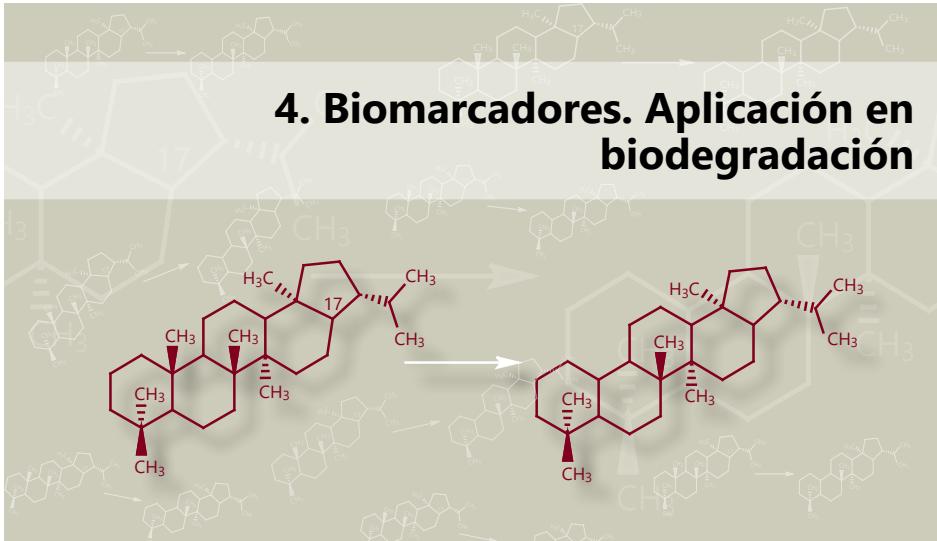


Figura 63. Diagrama ternario de abundancia de 4,9 DMeDia, 4,8DMeDia y 3,4DMeDia y su relación con las facies inorgánicas (litología) y orgánicas (tipo de querógeno II o III) de la roca fuente [144].

querógeno tipo III o en carbones, mientras que en rocas carbonáticas, con querógeno tipo II es más abundante 4,8-dimetildiamantano (4,8DMeDia) y 4,9dimetildiamantano (4,9DMeDia) [144]. Ellos, graficados en un diagrama ternario, indicarían, a partir de su análisis en el bitumen o el crudo, las facies orgánicas y posible tipo de querógeno de la roca fuente (**Figura 63**).

4. Biomarcadores. Aplicación en biodegradación



4.1 Introducción

Una vez que el petróleo migra y es atrapado en el yacimiento, pueden ocurrir nuevos cambios por procesos químicos, físicos o biológicos, tales como alteración térmica, desasfaltación, segregación gravitacional, fraccionamiento evaporativo, biodegradación y lavado por aguas (**Figura 64**). Como consecuencia, cambian las características de un crudo en un yacimiento: su composición química, y sus propiedades físicas. En muchos casos se pierden las características que permiten determinar la fuente, tipo y calidad de la roca fuente que los generó, o inferir algunas características de la roca fuente a partir de las obtenidas del crudo en el yacimiento, impidiendo, por lo tanto, efectuar estudios de correlación crudo-crudo, crudo-roca fuente. De los procesos de alteración del petróleo ocurre la biodegradación, en muchos casos junto al lavado por aguas, y son estos factores que se describen a continuación, para comprender los cambios que se producen en los biomarcadores.

Apunte 4.1

Segregación gravitacional [37]: gradientes de composición inducidos por movimientos de difusión de los componentes del petróleo. Las moléculas se mueven por difusión para alcanzar un equilibrio entre su potencial químico y gravitacional.

Cuando una columna estática de petróleo está sometida al campo gravitacional de la Tierra, se establece un gradiente de concentración. La segregación gravitacional está relacionada principalmente al efecto de la gravedad (las moléculas de mayor tamaño y masa del crudo van hacia la parte de baja de la columna a sectores más profundos de las estructuras y las livianas a la parte más alta).

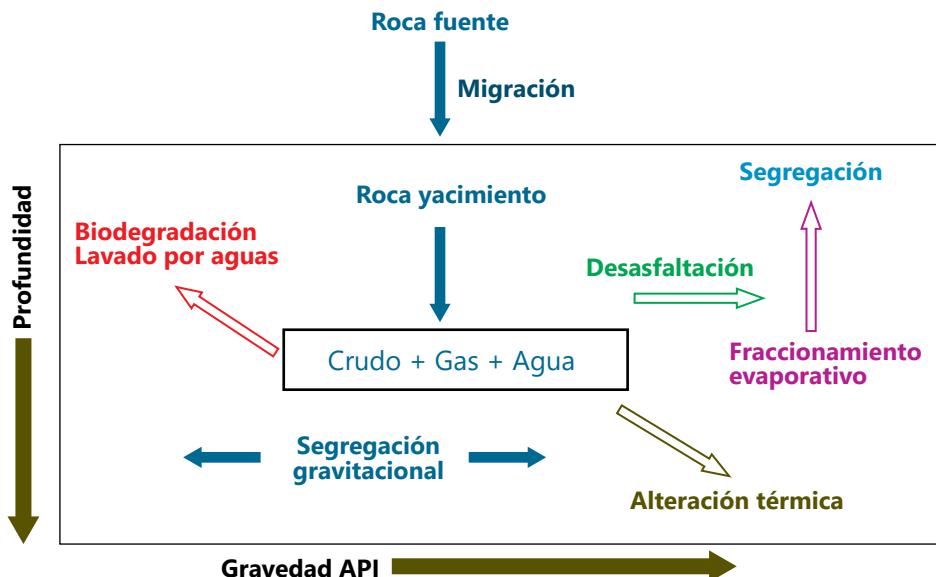


Figura 64. Procesos de alteración del petróleo y su relación con la gravedad API del crudo (modificado de [147]).

4.2 Biodegradación y lavado por agua

La alteración del crudo por bacterias es la biodegradación [148–151], y la pérdida de algunos compuestos solubles en agua en las zonas de transición crudo-agua se denomina lavado por aguas. La fracción soluble, llamada fracción C₁₅, que corresponde a compuestos con menos de 15 átomos de carbono [152] es la más susceptible a la biodegradación y el lavado y es la primera cuya concentración disminuye por el efecto de las aguas meteóricas en el yacimiento. La biodegradación, como el lavado por aguas, no necesariamente proceden de manera simultánea, aunque es común observar su acción concomitante en yacimientos poco profundos donde existen fracturas o fallas como vías de entrada de

Apunte 4.2

Fracción C₁₅

La fracción C₁₅ en los crudos, corresponde a compuestos menores de 15 átomos de carbono, y está constituida por algunos n-alcanos (de etano a n-C₁₄), isoalcanos (isobutano, isopentano), cicloalcanos (C₅ a C₈), metilciclohexano y metilcicloheptano) y aromáticos de baja masa molecular (benceno, tolueno, xilenos). La composición del lavado por aguas se detecta mediante cromatografía de gases del crudo total (*Whole-Oil Gas Chromatography, WOGC*), en muestras tomadas a la cabeza del pozo, en recipientes al vacío que impiden la pérdida de esta fracción volátil en la superficie. Se considera que ha ocurrido el lavado por agua cuando en el análisis por cromatografía de gases con detector de ionización a la llama, hay ausencia de señales correspondiente a los hidrocarburos de menos de 15 átomos de carbono.

Apunte 4.3

Aguas de formación: aguas que están presentes en las rocas yacimiento y pueden ser obtenidas durante la perforación de pozos junto con el crudo y el gas.

Aguas connatas: aguas fósiles que no han estado en contacto con la atmósfera por largos períodos de tiempo geológico: aguas presentes desde el momento de la sedimentación. Son aguas singenéticas, ya que están formadas en el mismo tiempo que la roca que las contiene.

Aguas meteóricas: aguas que recientemente han estado en contacto con la atmósfera. Son aguas epigenéticas, ya que se originan por infiltración de aguas en las rocas.

aguas meteóricas, o acuíferos activos. Ambos procesos promueven la formación de crudos pesados o de baja gravedad API (ver **Tabla 20**) [19].

Las aguas meteóricas pueden transportar oxígeno disuelto y microorganismos hacia un yacimiento, y el contacto entre ambas fases acuosa y oleosa, permite el inicio de alteración del crudo, es decir la biodegradación puede ocurrir en la zona de transición crudo-agua, pero también puede tener lugar en otros microambientes, como por ejemplo en las gotas de agua.

Siendo la biodegradación un proceso controlado por la actividad biológica y, por lo tanto, selectivo, en el cual los organismos utilizan algunos compuestos como fuente de energía, bajo condiciones aeróbicas o anaeróbicas, la máxima temperatura para que esa actividad ocurra corresponde a 80 °C; a temperaturas mayores los organismos en el crudo, perecen. Los microorganismos introducidos en el yacimiento a través de aguas meteóricas, utilizan el oxígeno disuelto para metabolizar los componentes del crudo. Su acción y permanencia están sujetas a las condiciones de temperatura del yacimiento, presencia de oxígeno y nutrientes.

Tabla 20. Biodegradación y lavado por aguas y su efecto en la composición del petróleo en el yacimiento.

<i>Biodegradación</i>	<i>Lavado por aguas</i>
Aguas superficiales de baja salinidad (meteóricas) con oxígeno y microorganismos entran al yacimiento y están en contacto con el petróleo	
Debido a la presencia de aguas con oxígeno disuelto y nutrientes, predominan bacterias aeróbicas con capacidad de biodegradación del crudo y el gas	Debido a la presencia de aguas no saturadas en hidrocarburos, en la zona de transición crudo-agua ocurre la lixiviación de compuestos solubles
Microorganismos aeróbicos: utilizan el O ₂ disuelto en el agua para metabolizar algunas moléculas	Los compuestos solubles en agua de baja masa molecular y polaridad intermedia son lixiviados
<i>Orden de alteración</i> <i>n</i> -alcanos > isoprenoídes acíclicos > isoprenoídes cíclicos (terpanos y esteranos) > aromáticos	Pérdida de componentes como: benceno, tolueno, xilenos, <i>n</i> -alcanos < C ₁₅ , cicloalcanos < C ₆ y C ₇

Existen más de 30 géneros y más de 100 especies de bacterias, que junto a los hongos pueden atacar hidrocarburos y son capaces de adaptarse a las condiciones del ambiente del yacimiento [37] transformando los crudos originales en biodegradados.

Para que las bacterias aeróbicas puedan degradar a un crudo en un yacimiento, se han propuesto los siguientes requerimientos [19,37,149,153,154]:

- 1) Existencia de aguas meteóricas con concentraciones de oxígeno disuelto de 8 mg / ml.
- 2) Movimiento de agua por hidrodinámica o por compactación, lo que está asociado a la profundidad del yacimiento.
- 3) A menor profundidad del yacimiento, mayor probabilidad de que ocurra biodegradación.
- 4) Baja salinidad en las aguas.
- 5) Presencia de nutrientes (nitratos, fosfatos).
- 6) Temperaturas entre 65 y 80 °C.
- 7) Crudos libres de H₂S, pues su presencia inhibe el desarrollo de las bacterias.
- 8) Interacción entre la zona de transición crudo-agua en el yacimiento.

La biodegradación aeróbica es el principal proceso responsable de la alteración de crudos en muchos sistemas petroleros del planeta y como se indicó antes, se relaciona con la interacción de las aguas meteóricas con oxígeno disuelto y los nutrientes en yacimientos poco profundos [153]. Por otra parte, cuando la biodegradación ocurre en yacimientos profundos (> 2000 m) es difícil explicar la presencia de aguas meteóricas ricas en oxígeno o en nutrientes. Es por ello que al detectar yacimientos profundos con crudos biodegradados se considera que la biodegradación tuvo lugar cuando estos yacimientos estuvieron a profundidades menores. Este proceso en el cual la biodegradación cesa como consecuencia de subsidencia e incremento de la profundidad de los yacimientos y, por ende, de la temperatura, se denomina *pasteurización* [155].

Se consideran a las bacterias aeróbicas como agentes principales responsables de la biodegradación, pero, las bacterias anaeróbicas, como las sulfato-reductoras, también pueden oxidar hidrocarburos, lo cual plantea la existencia de un proceso de biodegradación en condiciones anaeróbicas. De acuerdo con varios autores, este último proceso ocurre probablemente con menor velocidad que la biodegradación aeróbica, pero tomando en cuenta el tiempo geológico, no pareciera relevante la diferencia de velocidades [11]. En condiciones anaeróbicas, el oxígeno requerido se obtiene a través de la reducción de sulfato (SO₄⁼), a sulfuro (S⁼), el cual puede reaccionar con los componentes del petróleo, generándose crudos con altas concentraciones de azufre.

La litología de la roca y a la presencia de especies disueltas, son condiciones necesarias para los procesos anaeróbicos. En yacimientos siliciclásticos el S⁼ puede reaccionar con iones como Fe²⁺, Zn²⁺ para formar sulfuros (pirita FeS₂ y esfalerita ZnS), mientras que

Tabla 21. Cambios en la composición de los crudos por efecto de la biodegradación [149,156,157,166,167].

<i>En el crudo biodegradado</i>	
<i>Disminuye:</i>	<i>Incrementa:</i>
✓ Gravedad API	✓ Viscosidad
✓ Gases > C ₁	✓ Gases CH ₄ abundante
✓ Contenido de gas húmedo	✓ Contenido de gas seco
✓ Gas/Crudo (<i>GOR gas oil ratio</i>)	✓ Azufre
✓ Rango de la gasolina (C ₆ -C ₁₅)	✓ Nitrógeno
✓ Hidrocarburos saturados	✓ Vanadio, níquel
✓ Hidrocarburos aromáticos	✓ Resinas (compuestos NSO)*
✓ Punto de fluidez	✓ Asfaltenos
✓ Hidrocarburos saturados: n-alcanos, isoprenoides acíclicos (pristano y fitano), terpanos y esteranos	✓ UCM (<i>Unresolved Complex Mixture</i>) en las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos
✓ Hidrocarburos aromáticos, donde depende del número de anillos aromáticos y de sustituyentes alquilicos en la estructura	✓ Acidez. Número de acidez total (<i>Total Acid Numbers TAN</i>) ✓ Actividad óptica ✓ % CO ₂

*Las resinas son también denominadas compuestos NSO, por su alto contenido de compuestos heteroatómicos con N, S y O.

en yacimientos carbonáticos, donde el Fe está presente en menor cantidad, se debería esperar que el exceso de iones S⁼, reaccionara con la materia orgánica. Este lento proceso anaeróbico está probablemente relacionado con la reducción del hierro.

Siendo la metanogénesis un proceso exclusivamente anaeróbico, este parece comúnmente asociado a los yacimientos de crudos biodegradados libres de sulfato o con bajo contenido de sulfato [155].

Repetidamente, se ha mencionado que la biodegradación de crudos altera la composición química de sus componentes como n-alcanos, isoprenoides acíclicos, compuestos alifáticos e hidrocarburos aromáticos [156–159]; disminuyendo su concentración inicial en el crudo, pero las resinas y los asfaltenos también presentes, no se alteran durante la biodegradación, debido a su baja solubilidad, y ello incrementa relativamente su concentración [160]. Como consecuencia se obtienen crudos pesados (10 a 22 API) y extrapesados (<10 API), de alta viscosidad, pobres en hidrocarburos saturados y enriquecidos en resinas, asfaltenos, S, V y Ni (Tabla 21). Todo lo anterior trae como consecuencia la disminución del valor económico del crudo.

Con la biodegradación también ocurre la formación de ácidos nafténicos (término utilizado para referirse a todos los ácidos carboxílicos presentes), lo que incrementa la acidez del crudo, que se mide como número de acidez total *TAN* (*Total Acid Numbers*). El aumento de *TAN* reduce aún más el valor económico, ya que los ácidos nafténicos, generan durante la producción, problemas corrosión o de formación de emulsiones [161,162].

Por otra parte, los crudos biodegradados presentan un incremento en su actividad óptica en la fracción de hidrocarburos saturados, como consecuencia de la remoción selectiva de ciertos isómeros biológicos. Por ejemplo, la biodegradación preferencial del isómero biológico 5 α ,14 α ,17 α ,20R-esterano deja el crudo más rico en su epímero 20S [163,164].

Los microorganismos pueden llegar a alterar distintas fracciones del petróleo, desde la gaseosa hasta la líquida (crudo) a condiciones de presión, volumen y temperatura del yacimiento. En la fracción gaseosa puede ocurrir la destrucción preferencial de propano, seguido por butanos y pentanos en yacimientos de condensados, y deja metano como producto principal. Esto produce yacimiento con gas seco. El propano se degrada más rápidamente y el *n*-butano, que a su vez es más susceptible a la biodegradación que el isobutano [37].

Adicionalmente, muchos organismos generan CO₂ como subproducto durante la biodegradación, lo que incrementa la presencia de este gas en la fase gaseosa (CO_{2(g)}) y en el agua (CO_{2(aq)}), y ello también puede generar problemas de corrosión durante la producción [155]. Sin embargo, estudios en crudos biodegradados, indican que la biodegradación moderada a severa, no afecta la composición isotópica, para C, H, N y S [165].

Apunte 4.4

Gases en el yacimiento

Gas natural es el término para referirse a la fase gaseosa del petróleo. En esta fase se detecta metano (CH₄), etano (C₂H₆), propano (C₃H₈), butanos (C₄H₁₀), pentanos (C₅H₁₂), y trazas de hexanos (C₆H₁₄), heptanos (C₇H₁₆), octanos (C₈H₁₈), nonanos (C₉H₂₀). Cuando en el yacimiento hay más del 50 % de etano, propano, y del resto de los gases antes mencionados, se denomina gas húmedo. Cuando la proporción de gas corresponde principalmente a metano (> 90%), se denomina gas seco.

Apunte 4.5

Gravedad API

API, de sus siglas en inglés *American Petroleum Institute*, es una medida relativa de la densidad de un crudo respecto al agua. La gravedad API disminuye con el peso de hidrocarburos. Se calcula: API = (141,5 / Gravedad Específica a 60 °F) - 131,5.

Clasificación sobre la base de la gravedad API:

Condensado > 40; livianos: > 30,1; medianos: 30-22,1; pesados: 22-10,1; extrapesados: < 10.

Hay varios factores que la pueden limitar o inhiben el proceso de la biodegradación [133, 134]. Estos son:

- 1) La disminución de los grupos funcionales oxigenados en posiciones terminales de las cadenas alifáticas, como nitratos, sulfatos, tanto en biodegradación aeróbica como en anaeróbica.

- 2) La poca disponibilidad de nutrientes esenciales (nitrógeno, fósforo).
- 3) La falta de accesibilidad de los microorganismos al crudo. Debido a la baja solubilidad de muchos de los componentes del crudo, la mayoría de la biodegradación ocurre en la interfase crudo-agua. Esto implica que la biodegradación, también está limitada por la geometría del yacimiento y por la velocidad a la cual los hidrocarburos se difunden en la interfase crudo-agua [168,169].
- 4) La falta de disponibilidad y movimiento del agua. La biodegradación aeróbica ocurrirá si las aguas fluyen, ya que de esta manera siempre habrá disponibilidad de nutrientes y de oxígeno.
- 5) La salinidad del agua debe ser baja para que ocurra el crecimiento de los microorganismos.
- 6) La temperatura debe estar dentro de los límites que soporta la vida: el límite superior para la biodegradación es de 80 °C. A temperaturas mayores, los microorganismos responsables que alteran el petróleo están ausentes, ya que ha ocurrido la pasteurización del yacimiento [155].
- 7) Un ambiente libre de compuestos tóxicos (como el H₂S) para las bacterias aeróbicas. A concentraciones superiores al 5 % de tóxicos se inhibe el crecimiento bacteriano.

En resumen, la biodegradación comprende la alteración del crudo en el yacimiento, que depende de la actividad biológica como un proceso selectivo controlado por las comunidades de bacterias presentes en el yacimiento y la velocidad de alteración de cada grupo de hidrocarburos en el crudo. El uso de los biomarcadores en estudios de biodegradación, se basa en la susceptibilidad a su alteración por biodegradación o su resistencia a este proceso. El orden de alteración de los componentes puede variar de acuerdo a factores tales como el tipo de biodegradación (aeróbica o anaeróbica), las comunidades de bacterias y su capacidad para alterar los diferentes componentes del crudo [122]. A continuación, se describen los biomarcadores indicadores de biodegradación.

4.3 Biomarcadores indicadores de biodegradación

El primer indicio de biodegradación en crudos, incluye la pérdida de *n*-alcanos entre C₆-C₁₂ y de los aromáticos de baja masa molecular, aunque la merma pueden también ocurrir por el lavado por aguas [19]. Como resultado se tiene el levantamiento de la línea base en el cromatograma, correspondiente al denominado UCM (*Unresolved Complex Mixture*), que describe los compuestos que no pueden ser identificados de forma sencilla a través de las condiciones de análisis utilizadas en cromatografía para el análisis de los *n*-alcanos. En la fracción gaseosa a temperatura y presión del yacimiento, ocurre la pérdida de hidrocarburos de C₁ a C₆.

Las estructuras más complejas, son más biorresistentes y los diferentes grados de biorresistencia observados dentro de las clases químicas, mostrados en la **Tabla 22**, se atribuyen a la selectividad conformacional de las enzimas específicas que participan en los procesos de degradación [134]. El orden de la biodegradación de los hopanos puede

varias de acuerdo a las comunidades de bacterias que alteran a los crudos. Por ello, en algunos casos se ha observado la alteración de hopanos y esteranos con formación de 25-norhopanos y en otros, la alteración de hopanos y esteranos sin la formación de 25-norhopanos y es lo que se refleja en la **Tabla 22** respecto a los compuestos y su susceptibilidad de alteración.

Tabla 22. Susceptibilidad a la biodegradación de hidrocarburos saturados y aromáticos [134].

Compuestos	Susceptibilidad a la biodegradación
n-Alcanos	$C_{15}^- > C_{15}-C_{25} > C_{25}-C_{34} > P \approx F^*$
Isoprenoides acíclicos	facilidad de remoción por biodegradación va de C_{15} a ($>$) C_{20}
Hidrocarburos aromáticos	1 anillo $>$ 2 anillos $>$ 3 anillos $>$ 4 anillos metil $>$ dimetil $>$ trimetil
Hopanos con formación de 25-norhopanos	Cuando los 25-norhopanos están presentes, el orden de biodegradación es 22R $>$ 22S para los hopanos extendidos El orden de alteración es: $C_{27}-C_{32} > C_{33} > C_{34} > C_{35}$ de 17 α -hopanos
Esteranos con formación de 25-norhopanos	$\alpha\alpha 20R$ y $\alpha\beta\beta 20R > \alpha\alpha 20S$ y $\alpha\beta\beta 20S$ C_{27} -colestano $>$ C_{28} -metilcolestano $>$ C_{29} -etilcolestano
Hopanos, sin formación de 25-norhopanos	Cuando los 25-norhopanos están ausentes 22R $>$ 22S para los hopanos, el orden de alteración es: $C_{35} > C_{34} > C_{33} > C_{32} > C_{31} > C_{30} > C_{29} > C_{27}$
Esteranos sin formación de 25-norhopanos	$\alpha\alpha 20R(C_{27}-C_{29}) > \alpha\alpha 20S(C_{27}) > \alpha\alpha 20S(C_{28}) > \alpha\alpha 20S(C_{29})^3 \alpha\beta\beta(20S+20R)(C_{27}-C_{29})$
Diasteranos	$C_{27} > C_{28} > C_{29}$
Esterano aromáticos	$C_{20}-C_{21}$ TA*** (<i>lavado por aguas?</i>) $> C_{27}-C_{29}$ 20R MA**** ~ $C_{26}-C_{28}$ 20R TA $> C_{21}, C_{22}$ MA
Porfirinas	No hay evidencias de su alteración por biodegradación

* C_{15}^- : Fracción de hidrocarburos menor a 15 átomos de carbono. **P: pristano, F: fitano. ***TA: esteranos triaromáticos. ****MA: esteranos monoaromáticos.

4.4 Escalas de biodegradación

Con anterioridad (**Capítulo 2**) se indicó que para el estudio del nivel de biodegradación se han desarrollado escalas, basadas en la abundancia relativa de los componentes del crudo con relación a su susceptibilidad a la alteración; es decir, la pérdida de ciertas clases de compuestos durante la biodegradación son la base para estas escalas, que han sido diseñadas considerando el nivel de cambios en los hidrocarburos saturados y aromáticos [170]. Así se tienen escalas de biodegradación en intervalos numéricos desde suave a severa [122,170], que en grados descriptivos consideran las propiedades físicas de los crudos

[156,157], o de las distintas clases de compuestos en hidrocarburos [171]. Lo último se aplica a crudos cuyo nivel de biodegradación se encuentra entre 4-8 de acuerdo a la escala de Peters y Moldowan [170], la cual diferencia la extensión de la biodegradación de los compuestos aromáticos [171]. Se han definido otras escalas, para compuestos más resistentes, que requieren de condiciones extremas, como son los terpanos tricíclicos, oleanano, gammacerano, pregnanos, norhopanos y norterpanos tricíclicos [172]. El cálculo del índice de biodegradación mide la susceptibilidad a la alteración y la aplicación de distintas escalas, contribuye a identificar la calidad de los crudos acumulados en distintos yacimientos.

Las **Tablas 21 y 22** indican los cambios que pueden ocurrir en la composición del crudo y en los tipos particulares de componentes del petróleo como consecuencia de la biodegradación aeróbica, acompañada con el lavado por aguas. Las fracciones de alta masa molecular del crudo correspondientes a las resinas y asfaltenos son resistentes al ataque por microorganismos. La **Tabla 23** representa los cambios en la composición de algunos parámetros medidos en crudos livianos a medida que la biodegradación avanza y el petróleo se convierte en crudo pesado [134].

Tabla 23. Cambios en la composición de algunos parámetros medidos en crudos con el incremento del nivel de biodegradación [134].

Variación de parámetros por tipo de crudo	Livianos			Pesados		
Número ácido total (mg KOH / g (crudo))	0,2	1	1	1,5	2	2,5
Gravedad API	36	32	31	28	20	20 a 5
Relación gas/crudo: kg (gas) / kg (crudo)	0,2	--	0,1	0,1	0,1	< 0,04
Gas húmedo (%)	20	--	10	--	5	2
Azufre (%)*	0,3	0	0,5	--	1	1,5
C ₁₅₊ (%)** en hidrocarburos saturados	75	70	65	60	50	35

* Los valores originales de azufre podrían ser más altos para crudos generados por rocas fuente tipo calizas y especialmente con querógeno tipo II-S.

** En crudos pesados o extrapesados la concentración de la fracción C₁₅₊ (hidrocarburos con más de 15 átomos de carbono) en hidrocarburos saturados, puede llegar a valores menores al 20%.

La **Tabla 24** presenta varias escalas de biodegradación propuestas, las cuales están basadas en la disminución de la concentración o de la abundancia relativa, de los compuestos más susceptibles a ser biodegradados, y cómo ello se va observando a medida que avanza el nivel de biodegradación. Los números van desde crudos no alterados (nivel

Tabla 24. Escalas de biodegradación y nomenclatura de acuerdo al nivel de alteración de los distintos componentes de las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos.

Volkman et al. (1984) [122]	Peters y Moldowan (1993) [170]	Wenger et al. (2002) [153,156]	Larter et al. (2012)* [171]	Huang y Li (2016)** [173]
Nivel de alteración				
1: no alterado	0: no alterado	0: no alterado	0: prístino	nivel extremo +1
2-3: poca	1-3: ligera	1: muy ligera	1: ligera	nivel extremo +2
4-5: moderada	4-5: moderada	2: ligera	2: intermedio	nivel extremo +3
6: extensa	6-7: fuerte	3: moderada	3: fuerte	nivel extremo +4
7: muy extensa	8-9: muy fuerte	4-6: fuerte	4: severa	
8: severa	10: severa	6-10: severa		
9: extrema				

* Para nivel 5-8 en la escala PM [170].

** Para nivel > 8 en la escala PM [170].

uno o cero) e incrementan progresivamente desde biodegradación poca o ligera hasta niveles de extrema o severa. Los valores numéricos dependen de la escala usada. Las dos últimas escalas de la tabla se utilizan para niveles de biodegradación mayores de 8 en la escala de biodegradación de Peters y Moldowan (escala PM) [170].

La escala Volkman et al. [81,122,167], tiene un orden de alteración con niveles de 1 a 9, que incluye hidrocarburos saturados y aromáticos. En esta primera escala la susceptibilidad a la biodegradación sigue el orden de alteración: *n*-alcanos > isoprenoides acíclicos > C₁₄-C₁₆ alkanos bicíclicos > esteranos > hopanos > diasteranos, y en el caso de los hidrocarburos aromáticos benceno > tolueno > naftaleno > fenanreno >>> hidrocarburos aromáticos policíclicos. El orden de alteración se divide en niveles. A niveles 2-3 son pocos los compuestos biodegradados, y a niveles 4-5 ocurre la biodegradación moderada, mientras que a niveles superiores, muchos de los compuestos presentes en las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos se alteran.

Como resultado, el orden de alteración en esta escala es la siguiente:

- Nivel 1: Sin alteración, *no biodegradado*.
- Nivel 2: Pérdida de *n*-alcanos de baja masa molecular, *biodegradación baja*.
- Nivel 3: > 90% de los *n*-alcanos han sido alterados y la relación *n*-C₁₇/ pristano disminuye significativamente, biodegradación moderada, *biodegradación baja*.
- Nivel 4: Alteración de los alquil ciclohexanos y alquil bencenos, y los *n*-alcanos han sido alterados y hay una alteración significativa de pristano, fitano y naftaleno, *biodegradación moderada*.

- Nivel 5: Remoción total de los isoprenoides, pristano y fitano, y C₁-naftalenos (metilnaftalenos), remoción selectiva de los C₂-naftalenos (dimetilnaftalenos), *biodegradación moderada*.
- Nivel 6: Alteración de C₁₄-C₁₆ en los alkanos bicíclicos, *biodegradación extensa*.
- Nivel 7: Más del 50 % de los esteranos han sido alterados, *biodegradación muy extensa*.
- Nivel 8: Alteración de los esteranos y esteroides triaromáticos, presencia de hopanos desmetilados, *biodegradación severa*.
- Nivel 9: No se detectan esteranos (*m/z* 217, 218), predominan los hopanos desmetilados (*m/z* 191), *biodegradación extrema*.

La escala Peters y Moldowan (escala PM) [170], también conocida como escala PM, es la más utilizada en la literatura. Consta de diez niveles para la alteración por biodegradación de hidrocarburos saturados, tales como *n*-alcanos, isoprenoides acíclicos (P y F), terpanos y esteranos, incluyendo únicamente los hidrocarburos aromáticos correspondientes a los esteroides mono y triaromáticos. En esta escala, la biodegradación ligera está entre 1-3 y moderada de 4-5, con distinto grado de alteración de los *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos pristano y fitano, seguida de la fuerte de 6-7 para la alteración de los hopanos y esteranos, con formación de 25-norhopanos, en el nivel muy fuerte entre 8-9 se han alterado los esteranos, comienza la alteración de los diasteranos, y de los hopanos, estos últimos sin formación de 25-norhopanos, por último en el nivel severo de 10 los esteroides aromáticos se alteran:

- Nivel 0: Sin alteración, *no biodegradado*.
- Nivel 1: Pérdida de *n*-alcanos de baja masa molecular, *biodegradación suave*.
- Nivel 2: Pérdida de *n*-alcanos de baja y alta masa molecular, *biodegradación suave*.
- Nivel 3: No se observan *n*-alcanos, *biodegradación suave*.
- Nivel 4: No se observan *n*-alcanos, sin alteración de los isoprenoides acíclicos, *biodegradación moderada*.
- Nivel 5: No se observan los isoprenoides acíclicos, *biodegradación moderada*.
- Nivel 6: Esteranos degradados parcialmente, terpanos pentacíclicos alterados, presencia de 25-norhopanos (hopanos desmetilados), *biodegradación fuerte*.
- Nivel 7: Esteranos degradados, diasteranos no alterados, *biodegradación fuerte*.
- Nivel 8: Esteranos degradados, terpanos pentacíclicos degradados parcialmente, ausencia de 25-norhopanos, *biodegradación muy fuerte*.
- Nivel 9: Terpanos pentacíclicos alterados, alteración de los diasteranos, *biodegradación muy fuerte*.
- Nivel 10: Alteración de los esteroides aromáticos (C₂₆-C₂₉), *biodegradación severa*.

La escala Wenger et al. [156,157], se basa en un grupo más amplio de compuestos y se utilizan para medir la biodegradación, desde gases hasta compuesto aromáticos. En

esta escala los grados descriptivos consideran las propiedades físicas de los crudos, de esta manera se tienen las categorías: suave, moderado, fuerte, muy fuerte y severa. Se ha utilizado para describir el estado de alteración de los hidrocarburos y su relación con la calidad del crudo, considerando el efecto de la biodegradación en la producción convencional de los yacimientos. Los principales cambios en la calidad del crudo, tomando en cuenta la resistencia a la biodegradación, son los siguientes:

- Nivel 1: Alteración de metano, etano y propano, *biodegradación muy ligera* y con alteración de isobutano, *n*-butano y pentanos, *biodegradación ligera*.
- Nivel 2: Con alteración de los gases, *n*-alcanos, isoprenoídes, aromáticos BTX (benceno, tolueno y xileno) y alquilciclohexanos; *biodegradación moderada*.
- Nivel 3: Cuando ha ocurrido la alteración total de la fracción gaseosa, isoprenoídes acíclicos, aromáticos BTX (benceno, tolueno y xileno) y alquilciclohexanos. También ha iniciado la alteración de los biomarcadores cíclicos (terpanos, esteranos y esteroídes mono triromáticos); *biodegradación fuerte*.
- Nivel 4 y superiores: Cuando ya ha ocurrido la alteración de todos los compuestos anteriores, *biodegradación severa*.

Larter et al. [171] desarrollan la escala Manco (MS) (*Modular Analysis and Numerical Classification of Oils*), basada en la extensión de biodegradación de hidrocarburos aromáticos y saturados. Para la escala de Manco las ocho clases de compuestos que consisten en hidrocarburos aromáticos de 1, 2 y 3 anillos (alquitolueno, naftaleno + metilnaftalenos (dimetilnaftaleno, trimetilnaftaleno, tetrametilnaftaleno-naftaleno), fenantreno y metilfenantrenos, metildibenzotiofeno y esteranos. El método de determinación del nivel de biodegradación se basa en la identificación de estas ocho clases de compuestos. El rango de biodegradación se presenta con valores del 0 al 4 de puntuación de Manco (*Manco Score: MS*),

- MS = 0: No biodegradados; *prístico*.
- MS = 1: Biodegradación somera; *ligera*.
- MS = 2: Biodegradación moderada; *intermedio*.
- MS = 3: Biodegradación fuerte; *fuerte*.
- MS = 4: Biodegradación completa o ausencia total de los compuestos, *severa*.

Los valores de MS se utilizan con un algoritmo de función lineal, el cual proporciona el nivel de alteración del crudo por medio de un valor numérico denominado MN2 (*Manco Number 2*), que varía entre 0 y 1000. A medida que el valor se acerca a 1000, se considera que el nivel de biodegradación es mayor [171]. Esta escala puede ser utilizada para crudos cuyo nivel está alrededor de 5 a 8 en la escala PM; y se sugiere su aplicación a crudos pesados y extrapesados como los de Faja Petrolífera del Orinoco [174,175].

La escala Huang y Li (2016) [173], es para biodegradación extrema donde los diasteranos se alteran (nivel mayor de 8 en la escala PM), y surge de la necesidad de entender con

más detalle los efectos de biodegradación asociada a crudos de las arenas bituminosas al noroeste de la cuenca Junggar, China. Los autores indican que las escalas existentes ampliamente utilizadas [81,156,157,170,171] tienen una resolución insuficiente a niveles de biodegradación extremos, ya que no contemplan el comportamiento de algunos compuestos resistentes como los esteranos, esteranos aromáticos, terpanos tricíclicos, terpanos tetracíclicos y los terpanos pentacíclicos no hopanoides.

De acuerdo con las escalas anteriores, la alteración de los diasteranos y esteranos aromáticos sugiere un nivel extremo de biodegradación. Sin embargo, los crudos de la cuenca de Junggar no siguen la regla general de susceptibilidad a la biodegradación. Tanto los esteranos alifáticos (principalmente pregnanos) como los terpanos parecen más resistentes a la biodegradación que los esteranos aromáticos. Sin embargo, la concentración de estos últimos puede disminuir como consecuencia del lavado por aguas. Con estas diferencias en las secuencias de las alteraciones que ocurren, a niveles de biodegradación extrema, se establece una escala más allá del nivel 10, de la escala de PM.

En la biodegradación extrema (9-10 en la escala PM), se alteran diasteranos y esteranos aromáticos; mientras que los pregnanos, los terpanos tricíclicos, tetracíclicos y terpanos pentacíclicos tales como 18 α H-30-norneohopano, C₃₀-diahopanos y gammacerano no han sido alterados. El nivel de biodegradación post extremo se toma en cuenta la ausencia o presencia de estos componentes, más refractarios, junto con los 25-norhopanos [172], terpanos nortricíclicos y terpano tetracíclico desmetilado.

En la escala de Huang y Li se tienen las siguientes cuatro categorías (para nivel > 8 en la escala de PM [170]):

- 1) *Extremo + 1* se refiere a una degradación menor de los componentes refractarios.
- 2) *Extremo + 2* indica una degradación moderada de los componentes refractarios.
- 3) *Extremo + 3* indica una degradación grave de los componentes refractarios y una degradación moderada de los norhopanos, norterpanos tricíclicos y C₂₃-norterpano tetracíclico que se abrevian como NH, NTT y C₂₃NTeT, respectivamente.
- 4) *Extremo + 4* indica una degradación completa de los componentes refractarios y una degradación grave de los NH, NTT y C₂₃NTeT.

Por lo que, de acuerdo al *nivel extremo*:

- *Nivel extremo + 1*: los pregnanos y los terpanos tricíclicos (TT) están moderadamente alterados.
- *Nivel extremo + 2*: los pregnanos y los terpanos tricíclicos (TT) están en muy baja concentración y la concentración de los terpanos pentacíclicos no-hopanos se reduce a grado variable, pero siguen siendo evidentes en el fragmentograma *m/z* 191. A este nivel, tanto los norterpanos tricíclicos (NTT) como el C₂₈-norhopano (C₂₈NH) empiezan a degradarse.

- *Nivel extremo + 3:* casi no se detectan pregnanos ni TT y los NTT y el C₂₈NH están en muy baja concentración. En esta fase de biodegradación, el gammacerano es el componente dominante en el fragmentograma *m/z* 191 y el C₂₃NTeT y el C₂₉-norhopano (C₂₉NH) son los componentes dominantes en el fragmentograma *m/z* 177, pero sus concentraciones han disminuido drásticamente.
- *Nivel extremo + 4:* el gammacerano sigue siendo reconocibles en el fragmentograma *m/z* 191, pero en concentraciones muy bajas. Los NTT están completamente ausentes y el C₂₃NTeT está en muy baja concentración, mientras que el C₂₉NH sigue siendo prominente en el fragmentograma *m/z* 177.

Aunque el gammacerano se considera un compuesto resistente a la biodegradación y su concentración incrementa relativo al C₃₀-hopano, durante la alteración del crudo (escala PM = 8), pero su abundancia puede disminuir a niveles de biodegradación extrema, originando un posible 25-norgammacerano [176].

4.5 Alteración de los hidrocarburos por biodegradación

En esta sección se presentan ejemplos de cómo determinar el nivel de biodegradación de crudos a través del estudio de los cromatogramas de gases (CG-FID) para *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos (pristano y fitano) y a través de y CG-EM en los estudios de terpanos, esteranos y varias clases de compuestos aromáticos.

4.5.1 Hidrocarburos saturados

En crudos no alterados, la distribución de *n*-alcanos, terpanos y esteranos obtenida por cromatografía de gases y cromatografía de gases acoplada a masas, depende de factores tales como el tipo de materia orgánica, la litología del material sedimentario y las condiciones redox del ambiente de sedimentación. Por otra parte, el nivel de madurez de la roca fuente, así como los procesos de expulsión y la migración de los hidrocarburos, pueden producir cambios en esta distribución.

La alteración de los crudos en el yacimiento debida a la biodegradación, causa cambios en los patrones de distribución de estos compuestos, lo cual merma su utilidad para determinar el origen de los crudos y, por lo tanto, limita su provecho en los estudios de correlación crudo-crudo y crudo-roca fuente. A continuación, se describen los cambios que ocasiona la biodegradación en diferentes compuestos de la fracción de hidrocarburos saturados.

4.5.1.1 *n*-Alcanos e isoprenoides acíclicos

La fracción del crudo más susceptible a la biodegradación son los *n*-alcanos, pues son los primeros compuestos en ser atacados por las bacterias. Cuando la biodegradación es solo incipiente se observan *n*-alcanos, pero como se indicó anteriormente, la presencia de UCM (*Unresolved Complex Mixture*), que representa al conjunto de compuestos que no pueden ser separados e identificados con un análisis por cromatografía de gases, indica el comienzo del proceso de biodegradación.

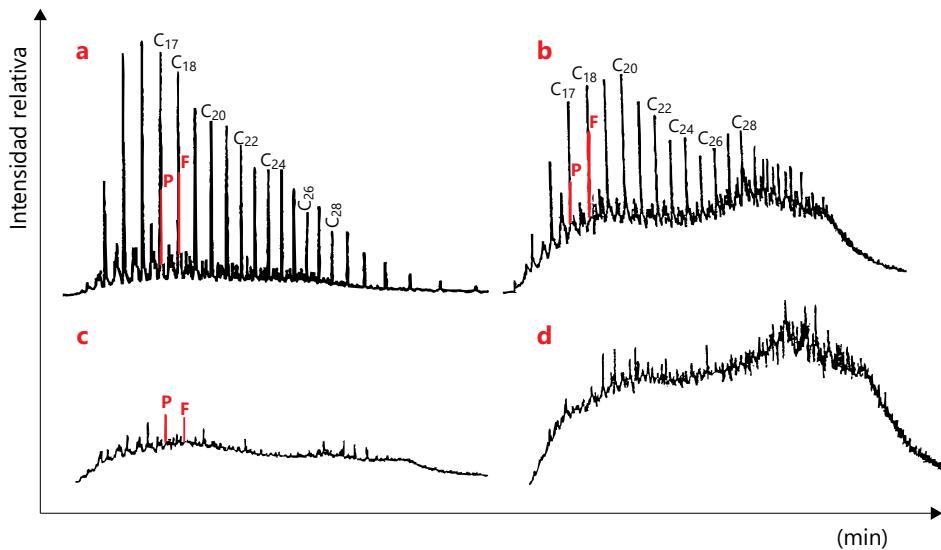


Figura 65. Cromatogramas de la fracción de hidrocarburos saturados (CG-FID) de crudos de los campos Mara y Mara Oeste de la cuenca de Maracaibo. No biodegradados (**a**), con distintos grados de biodegradación para los *n*-alcanos, P y F (**b-c**). Ya todos los *n*-alcanos, P y F han sido alterados y no se detectan por CG-FID (**d**) [177].

La **Figura 65a** corresponde a un crudo no alterado y la **65b** representa un crudo en el cual la biodegradación ha transformado algunos *n*-alcanos, produciendo el levantamiento de la línea base con la disminución de la intensidad relativa de las señales correspondiente a *n*-alcanos. A medida que la biodegradación avanza, solo se observa los isoprenoides de cadena abierta, pristano y fitano, como señales importantes (**Figura 65c**) y finalmente, y con mayor alteración, todas las señales correspondientes a *n*-alcanos, los isoprenoides pristano y fitano desaparecen (**Figuras 65d**).

Los *n*-alcanos son biodegradados antes que pristano y fitano porque en los últimos se dificulta el ataque de las bacterias, debido a que los átomos de carbono más ramificados (carbonos terciarios y cuaternarios) en la estructura obstaculizan el ataque de las enzimas oxidantes. Es por ello que los hidrocarburos ramificados resultan más resistentes que los lineales, aunque al extremar las condiciones con el avance del tiempo, estos también se alteran [134]. Por otra parte, los isoprenoides acíclicos, pristano y fitano son menos resistentes a la biodegradación que los compuestos cíclicos. Los crudos, que solo presentan alteración de los *n*-alcanos y los isoprenoides acíclicos, se ubican en un nivel 3 de biodegradación en la escala PM [170].

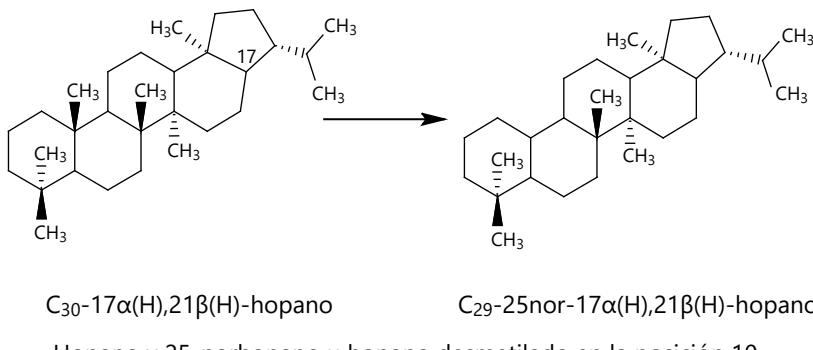
4.5.1.2 Terpanos

De los terpanos, los pentacíclicos son más susceptibles a ser biodegradados que los tricíclicos. La alteración de ambos grupos, conlleva la pérdida de un grupo metilo en su

estructura, generando los norterpanos. A continuación se indica el uso de los terpanos en la determinación del nivel de biodegradación de crudos, comenzando por los primeros a ser alterados: los pentacíclicos.

4.5.1.2.1 Terpanos pentacíclicos

En este grupo, merecen especial atención los 25-norhopanos, son una serie de compuestos entre C_{26} a C_{34} [178] cuya estructura es equivalente a los hopanos regulares, excepto por la ausencia de un grupo metilo (el C-25) en la posición 10 de la unión entre los anillos A y B [11] independientemente que hayan perdido otros metilos de su estructura. En la figura a continuación se representa la formación del 25-norhopano mismo. Se consideran productos de la biotransformación que ocurre a etapas de biodegradación más avanzada de los hopanos regulares [167]. Su uso para indicar biodegradación se atribuye a su fácil detección en crudos biodegradados. Están ausentes en el bitumen de la roca fuente y en crudos no biodegradados.



La identificación de estos compuestos se deduce por la disminución de la intensidad de la señal en el cromatograma de masas de m/z 191 (y por ende, de la concentración de los hopanos) que va en paralelo al incremento de la señal de m/z 177, correspondiente los 25-norhopanos, **Figura 66**. Esta figura corresponde al fragmentograma de un crudo del área de Junín, Faja Petrolífera del Orinoco, donde ocurrió biodegradación de los hopanos y se observan los 25-norhopanos [174].

En el cromatograma se manifiestan los siguientes compuestos: C_{29} -norhopano (T3A), C_{30} -hopano (T4A), (de acuerdo a la nomenclatura de la **Tabla 13**). Para los hopanos desmetilados se detectan: C_{27} -trisnorhopano (solo en el m/z 177), y C_{28} -bisnorhopano (T2A), C_{29} -norhopano (T3A) y los hopanos extendidos desmetilados de C_{31} a C_{35} (T5A a T9B) se detectan a través del m/z 191 y 177.

En las figuras, anterior (66) y posterior (67) se superponen en dos cromatogramas de masas: el del pico m/z 177 (en rojo) y el del pico m/z 191 (en negro). Nótese que en el m/z 177 se observan 4 señales, en este caso, para cada uno, de D_{30} , D_{31} y D_{32} ; esto es

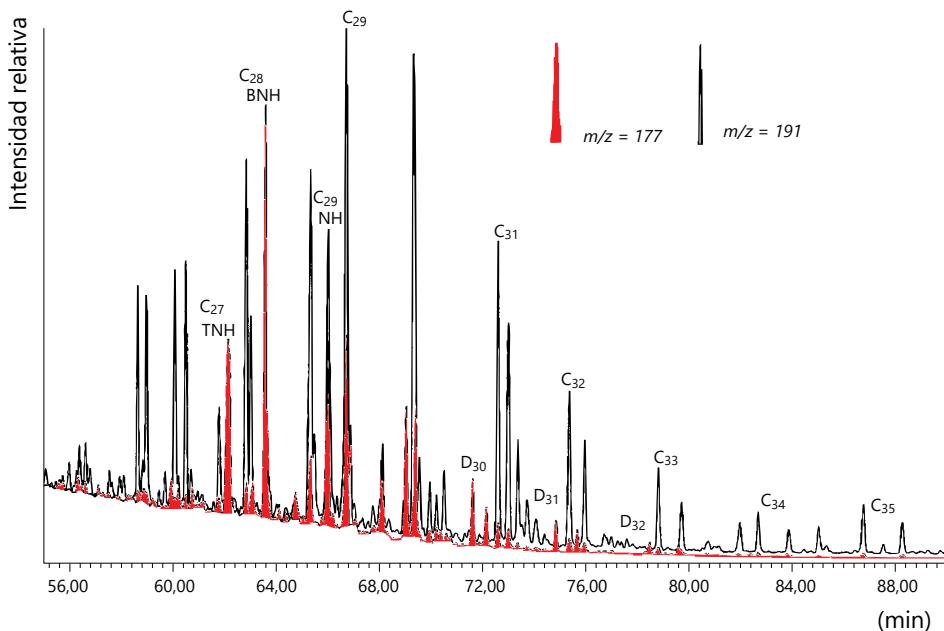


Figura 66. Fragmentograma m/z 191 y 177, de un crudo del área de Junín, Faja Petrolífera del Orinoco, donde ocurrió biodegradación de los hopanos y se observan los 25-norhopanos. C₂₉-norhopano, C₃₀-hopano. Hopanos desmetilados: C₂₇-trisnorhopano, C₂₈-dinorhopano (T2A), C₂₉-norhopano (T3A). C₃₁-C₃₅ (T5A a T9B). D₃₀, D₃₁ y D₃₂ corresponden a hopanos desmetilados de 30 a 32 átomos de carbono que no están mencionados en la **Tabla 13**.

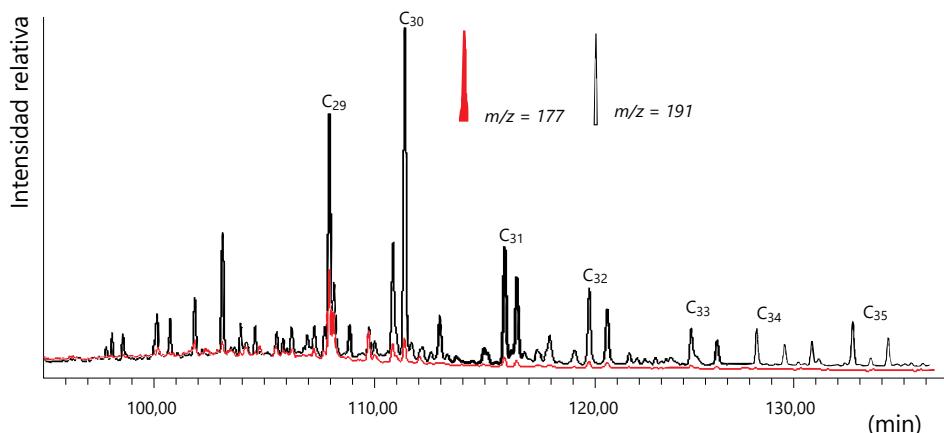


Figura 67. Fragmentograma m/z 191 y 177 (terpanos) de un crudo no biodegradado del campo Los Manueles, cuenca de Maracaibo, donde no se observan los 25-norhopanos [91]. Tiempo en minutos.

consecuencia que en m/z 177 se detectan tanto los hopanos extendidos como sus homólogos desmetilados. Por otra parte, en ausencia de 25-norhopanos, el tiempo de retención de las señales de los hopanos en con m/z 191 y 177 son similares.

La **Figura 67** corresponde a un crudo no degradado de la cuenca de Maracaibo, en la cual hay ausencia de C_{27} -trisnorhopano, C_{28} -dinorhopano, C_{29} -norhopano, al igual que los homohopanos desmetilados en el rango de D_{30} a D_{34} en el m/z 177.

Al comparar la estabilidad de los epímeros (20R y 20S) de los hopanos extendidos, en los $17\alpha(H)$ -homohopanos, los 22R son más susceptibles a la biodegradación que los 22S, lo que implica mayor alteración del epímero biológico respecto al químico, como se ha observado tanto en crudos como en ensayos de laboratorio [11,179,180].

En cuanto al orden de biodegradación, el C_{29} -hopano es más resistente a la biodegradación que el C_{30} -hopano y para los hopanos extendidos (C_{31} a C_{35}), el orden de alteración es: $C_{35} > C_{34} > C_{33} > C_{32} > C_{31}$. Se ha sugerido que la transformación de los hopanos ocurre a niveles 5-7 en la escala de PM para los de cadena corta, mientras que en etapas de biodegradación más avanzadas ($PM > 7$), la tendencia es contraria con modificación de los de cadena larga, comenzando por C_{35} [181].

La literatura dedicada al estudio de estos compuestos es una de las más amplias dentro del campo de la biodegradación y su origen incluye varias hipótesis que aún se discuten. Algunas de estas son:

- 1) Los 25-norhopanos al igual que los hopanos, son producidos por microorganismos, y ambos se expulsan de la roca fuente durante la migración. Sin embargo, los 25-norhopanos son menos abundantes, por lo que su presencia en crudos de alto grado de biodegradación se debe al ataque de las bacterias de los hopanos, con enriquecimiento relativo de los 25-norhopanos [151,152].
- 2) Los 25-norhopanos presentes en crudos biodegradados son producidos por los organismos responsables de la biodegradación de los crudos, sin que su presencia se relacione a los hopanos [11].
- 3) Los 25-norhopanos no se forman durante la diagénesis temprana, es decir, los microorganismos que contribuyen a la materia orgánica sedimentaria no producen 25-norhopanos o su precursor biológico. Se originan por la desmetilación microbial de los hopanos en etapas de biodegradación avanzadas [167,180–184].

De estas hipótesis, la de mayor aceptación es la tercera, es decir, los norhopanos se originan a partir de la desmetilación de los hopanos a niveles de biodegradación avanzados. Por ello, se toma la presencia de los 25-norhopanos, como indicador de etapas de biodegradación severa.

Nótese que los 25-norhopanos también se han detectado en crudos aparentemente no biodegradados o en crudos donde pueden estar presentes junto con compuestos más susceptibles a la biodegradación, tales como *n*-alcanos, e isoprenoides acíclicos

[75,101,167,185]. Ello sugiere que el crudo acumulado en el yacimiento se alteró hasta un nivel severo, seguido de la entrada de una segunda carga de crudo, que puede no estar biodegradado, o haber sido sometido a una degradación menos severa.

Por otra parte, las cargas de hidrocarburos en el yacimiento también pueden ser transformadas, todas o solo una de ellas, dependiendo de las condiciones del yacimiento (temperatura, nutrientes, entre otras). Los 25-norhopanos se observaron por primera vez en las arenas impregnadas de crudos de Uitan Basin Utah, EE. UU. [11], y es numerosa la literatura donde se indica su presencia en crudos biodegradados y no biodegradados, y es en este último caso que se interpreta en función de mezclas de crudos de diferentes cargas al yacimiento y con distintos niveles de degradación.

Se ha identificado también la posible biodegradación de los 25-norhopanos en crudos pesados entre 9 a 11 °API [172], con una secuencia de biodegradación similar a la observada en los hopanos. Su degradación a un nivel extremo 3 (+ 3), ha sido propuesta en la escala de Huang y Li (2016) [173] en arenas petrolíferas de la Cuenca de Liaohe, China. También se la ha reportado en un crudo residual en un conducto de paleomigración del Paleógeno en el Alto de Utsira (mar del Norte de Noruega) [186].

Los 25-norhopanos han sido detectados en crudos de distintos yacimientos en las cuencas petrolíferas venezolanas [52,100,101,174,180, 183, 185,186, 187]. Sin embargo, no se han encontrado en el material depositado durante 10 años en fosas de desecho [188], tampoco han sido detectados en suelos sometidos a biorremediación durante períodos de 90 días [189-191]. Sobre la base de lo anterior, se ha sugerido, para estos tipos de ambientes, que: 1) la degradación de hopanos genera productos diferentes a los 25-norhopanos o 2) en estas condiciones, tanto los 25-norhopanos como los hopanos se sometieron a biodegradación.-

Por otra parte, 18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano (Ts) y 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano (Tm), son más resistentes a la biodegradación que los hopanos regulares y, a su vez, entre ellos, Ts es más resistente que Tm [173]. Los compuestos Ts y Tm desmetilados (Ts-C₂₆NH y Tm-C₂₆NH) se detectan en el *m/z* 177 (**Figura 68**) [183]. También se ha sugerido que Ts y Tm son biodegradados a la misma velocidad (Ts → Ts-C₂₆HN y Tm → Tm-C₂₆NH y, así la relación Ts / (Ts+Tm), se mantiene y, por consiguiente, puede ser utilizada para indicar madurez, aun en crudos biodegradados [11].

4.5.1.2.2 Terpanos tricíclicos

Los terpanos tricíclicos son más resistentes a la biodegradación en comparación con los pentacíclicos, y solo se alteran a niveles severos [192]. En la formación de los tricíclicos ocurre la desmetilación por remoción del grupo metilo en la posición C-10 (**sección 2.5.1**), con esta desmetilación que da lugar a los 17-norterpanos tricíclicos, se detectan en el *m/z* 177 (**Figura 69**).

Para los terpanos tricíclicos en el rango de C₂₆-C₂₉, la señal doble a *m/z* 191 corresponde a los dos epímeros en C22. Los 22S eluyen antes que los 22R y de acuerdo con este orden

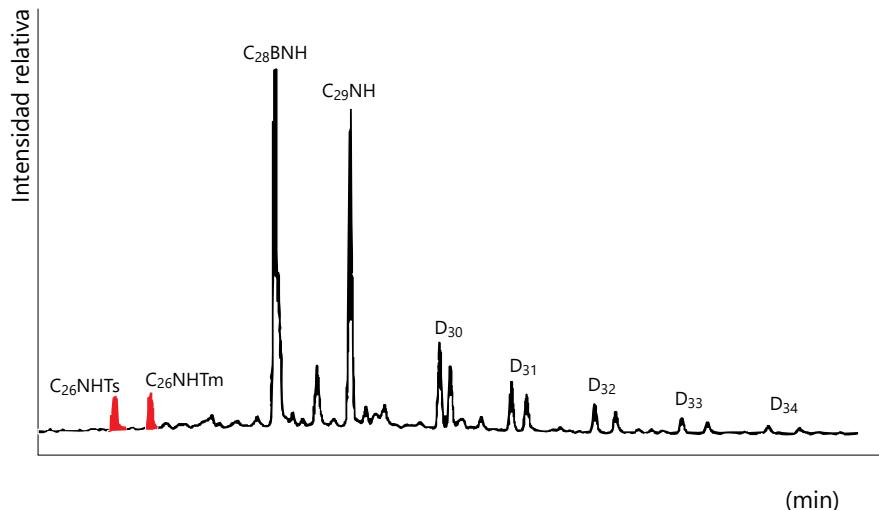


Figura 68. Detección de Ts $C_{26}NH$ y Tm $C_{26}NH$ (NH indica norhopano) en el m/z 171, contrapartes desmetiladas de 18α -22,29,30-trisnorneohopano (Ts), 17α -22,29,30-trisnorhopano (Tm) [183]. Las señales de doblete corresponden a los desmetilados de D_{30} a D_{34} de los epímeros S y R, tal como se observan en sus contrapartes no desmetilados, los hopanos extendidos. Tiempo en minutos.

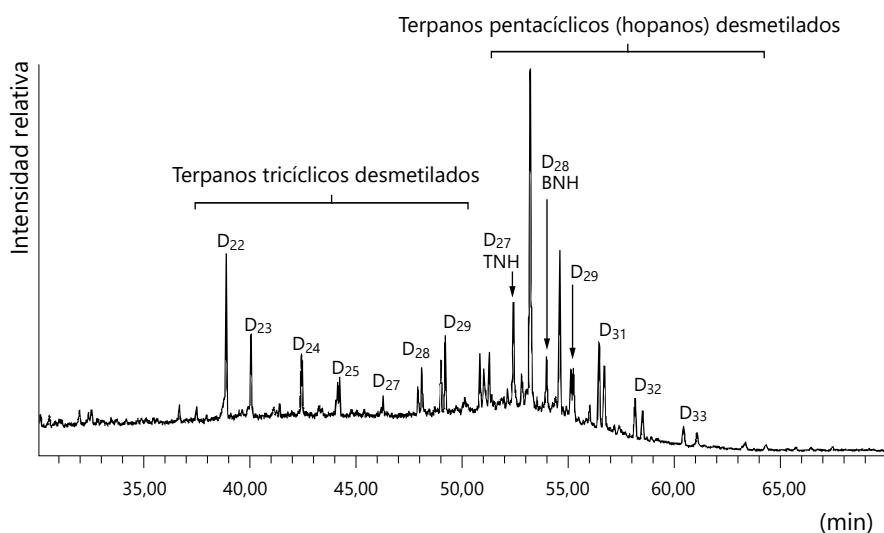


Figura 69. Fragmentograma m/z 177, de un crudo de campo Lagunillas de la cuenca de Maracibo, donde ocurrió la degradación de los terpanos tricíclicos y pentacíclicos. Se observan las series de 17-norterpanos terpanos tricíclicos (D_{22} a D_{29}) y los 25-norhopanos: C_{27} -trisinorhopano (TNH), C_{28} -bisnorhopano (BNH), C_{29} -norhopano y los hopanos extendidos desmetilados D_{31} , D_{32} y D_{33} [75]. Tiempo en minutos.

de elución se denominan como EE (*early eluting*: elución temprana) y LE (*late eluting*, elución tardía), (Tabla 13), respectivamente [74,193]. El estudio de la estructura de estos compuestos indica que el epímero 22R tiene una mayor superficie expuesta que el 22S, lo que hace que sea biodegradado más fácilmente, es decir, se asume que el epímero con mayor área superficial expuesta es el más susceptible a la biodegradación. Como consecuencia, la señal en el *m/z* 191, es menor para el esterioisómero LE en los tricíclicos C₂₆, C₂₇, C₂₈ y C₂₉, debido a la disminución de sus concentraciones al ser biodegradados. Esta relación de áreas de los esteroisómeros se invierte cuando ambos epímeros se detectan en el *m/z* 177. En los 17-norterpanos, se observa mayor intensidad para la señal del LE respecto a EE [74].

La biodegradación de los terpanos tricíclicos, se observó en crudos pesados de los campos costaneros del distrito Bolívar (edo. Zulia), de la cuenca de Maracaibo, específicamente en el campo Lagunillas [193,194] y en crudos extrapesados del campo Quiriquire (edo. Monagas) en la cuenca Oriental de Venezuela [185].

Se señala que la desmetilación de los terpanos tricíclicos solo ocurre luego que los esteranos y los terpanos pentacíclicos han sido alterados, por lo que se deduce que de estos tres grupos de compuestos, los terpanos tricíclicos son los más resistentes a la biodegradación, que solo tiene lugar cuando los esteranos y hopanos se alteran y se ha alcanzado el nivel 6 en la escala PM [170].

Un ejemplo de la respuesta a la biodegradación se registra para la cuenca de Bohai Bay (China), en la cual los terpanos tricíclicos en el rango de C₁₉-C₂₆ han sido afectados por igual a los esteranos regulares (C₂₇-C₂₉) y los hopanos (C₂₉-C₃₀; C₃₁-C₃₅). Sin embargo, en estos crudos no hay alteración de los pregnanos (C₂₁-C₂₂) y de los diasteranos. Para crudos de esta cuenca también se ha reportado que la susceptibilidad a la biodegradación de los terpanos tricíclicos varía de acuerdo al número de átomos de carbono, siendo C₂₀ es más resistente que C₂₁, C₂₂ y C₂₃, además que C₂₈ es biodegradado antes que C₂₉ y C₃₀, es decir, en los terpanos tricíclicos, la facilidad decrece con el incremento de su masa molecular [195]. Contrariamente, en crudos del campo Quiriquire de la cuenca Oriental de Venezuela, no se observó una biodegradación preferencial de terpanos tricíclicos de baja, respecto a los de alta masa molecular, lo que se refleja es que las relaciones C₁₉-C₂₆ / C₂₈-C₂₉ y C₁₉-C₂₆ / C₂₉.T_s incrementan, lo que sugiere una mayor susceptibilidad de biodegradación para los tricíclicos de alta masa molecular (C₂₈ a C₃₀) [185].

4.5.1.3 Esteranos alifáticos

La alteración microbial de los esteranos presenta una correspondencia en el siguiente orden: a C₂₇ > C₂₈ > C₂₉ > C₃₀ > C₂₀ > C₂₁ > diasteranos, es decir, los esteranos regulares de C₂₇ a C₃₀ son menos resistentes a la biodegradación en comparación a los C₂₀ y C₂₁ y los diasteranos. Entre los últimos, a niveles de biodegradación severa, se mantiene el orden de estabilidad ante el ataque microbial de los esteranos normales. Así, el C₂₉

diasterano, es más resistente a la biodegradación que C₂₇ diasterano. Por otra parte, los epímeros de configuración biológica (20R) son biodegradados antes que los de configuración química (20S).

Así, para los epímeros en C-20 (R o S) de C₂₇, C₂₈ y C₂₉, (**Tabla 14**), manteniendo la susceptibilidad de los homólogos indicada en el párrafo anterior en cada uno, se tiene el siguiente orden: 5α(H),14α(H),17α(H),20R >> 5α(H),14β(H),17β(H),20R ≥ 5α(H),14β(H),17β(H),20S ≥ 5α(H),14α(H),17α(H),20S [17]. La alteración de estos compuestos puede observarse en los cromatogramas de masas, *m/z* 217 y 218.

En la **Figura 70** se representa la distribución de esteranos en un crudo biodegradado, y como resultado se observa la señal de pregnanos de mayor intensidad, puesto que son más resistentes a la biodegradación, en comparación con los esteranos regulares de C₂₇ a C₂₉ [195]. Sin embargo, en el fragmentograma no se puede diferenciar los cuatro epímeros en C-20 correspondientes a cada uno de estos esteranos. También se observa el incremento relativo en la señal correspondiente a los diasteranos. Sin embargo, a niveles de biodegradación severa, los diasteranos también pueden ser alterados, disminuyendo la intensidad de su señal en el *m/z* 259 (**Figura 71**).

En crudos severamente alterados no se detectan hopanos y esteranos, pero sí pregnanos, diasteranos, y 25-norhopanos. Nótese que el tipo de compuestos que pueden detectarse depende de las modificaciones inducidas por los microorganismos presentes y las condiciones del yacimiento [185].

4.5.2 Hidrocarburos aromáticos

Se incluye en esta sección tanto los biomarcadores aromáticos o esteranos aromáticos, como los marcadores aromáticos.

La susceptibilidad de los hidrocarburos aromáticos a la biodegradación decrece con el incremento del número de anillos aromáticos (monoaromáticos > diaromáticos > triaromáticos) y con el incremento en el número de grupos alquílicos sustituyentes (C₀ > C₁ > C₂ > C₃), además la velocidad de alteración depende de la posición de los grupos alquílicos sustituyentes. Tal velocidad es mucho más lenta en los compuestos aromáticos polisustituidos con grupos alquílicos adyacentes [122].

4.5.2.1 Esteranos aromáticos

Los esteranos aromáticos son resistentes a la biodegradación, que ocurre a nivel 10 de la escala PM 10. Son los componentes más recalcitrantes dentro de la fracción de hidrocarburos aromáticos y dentro de ellos, la susceptibilidad decrece, es decir, los monoaromáticos son menos resistentes que los triaromáticos. Los esteranos aromáticos de baja masa molecular (C₂₀ y C₂₁) se alteran antes que los de alta masa molecular (C₂₆, C₂₇ y C₂₈). Sin embargo, debido a que para los triaromáticos livianos C₂₀ y C₂₁ pueden también ser removidos del crudo por lavado por aguas, no se puede discernir cuál de estos

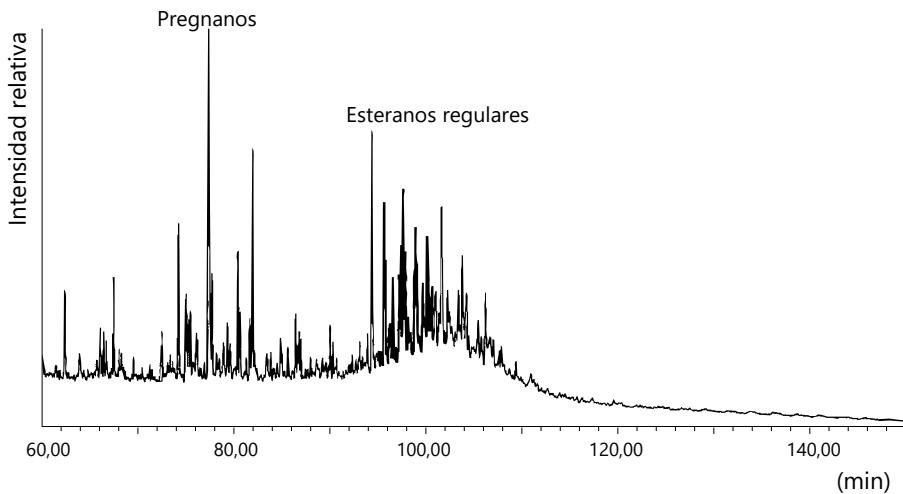


Figura 70. Fragmentograma m/z 217 de un crudo del campo Quiriquire de la cuenca Oriental de Venezuela, donde ocurrió la biodegradación de los esteranos [185].

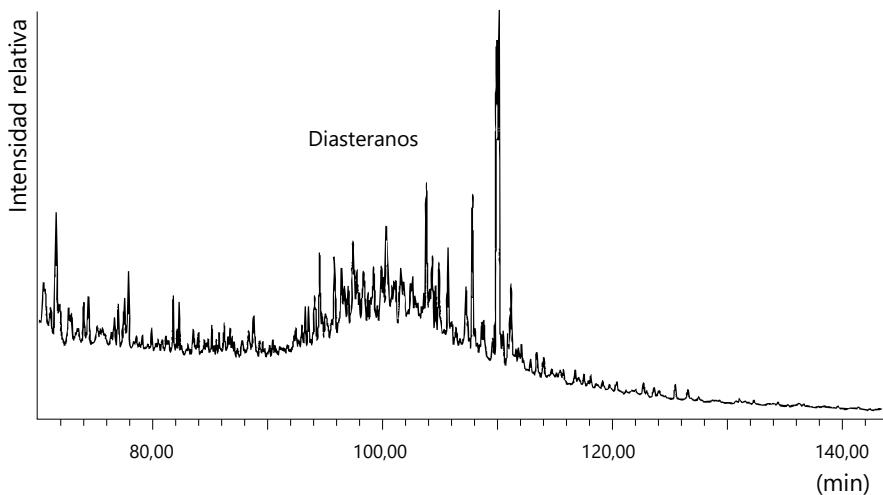


Figura 71. Fragmentograma m/z 259 de un crudo del campo Quiriquire de la cuenca Oriental de Venezuela, donde ocurrió la biodegradación de los diasteranos [185].

dos procesos, la biodegradación o el lavado, es el responsable de la disminución en su concentración en crudos biodegradados [122]. Por lo tanto, el orden de susceptibilidad a la biodegradación sugerido para estos compuestos es: monoaromáticos de C_{27} - C_{29} 20R < triaromáticos C_{26} - C_{28} 20R < monoaromáticos C_{21} , C_{22} [170].

Los cambios citados para estos compuestos, tanto en sistemas naturales como en ensayos de laboratorio, son la pérdida de los esteranos monoaromáticos y esteranos triaromáticos de baja masa molecular, por ser más susceptible a ser biodegradados o a ser lavados, en comparación a los de mayor masa molecular [122,186,196,197]. También, los sustituyentes metílicos de C₂₁ y C₂₂ en los esteranos triaromáticos se pierden por biodegradación severa y, dentro de los monoaromáticos y triaromáticos los de configuración biológica 20R, son los primeros en ser alterados [122].

La **Figura 72** representa un ejemplo de alteración de esteranos triaromáticos en un crudo del campo Quiriquire (cuenca Oriental de Venezuela), donde se observa la ausencia de señales para los de baja masa molecular por haber sufrido alteración [185].

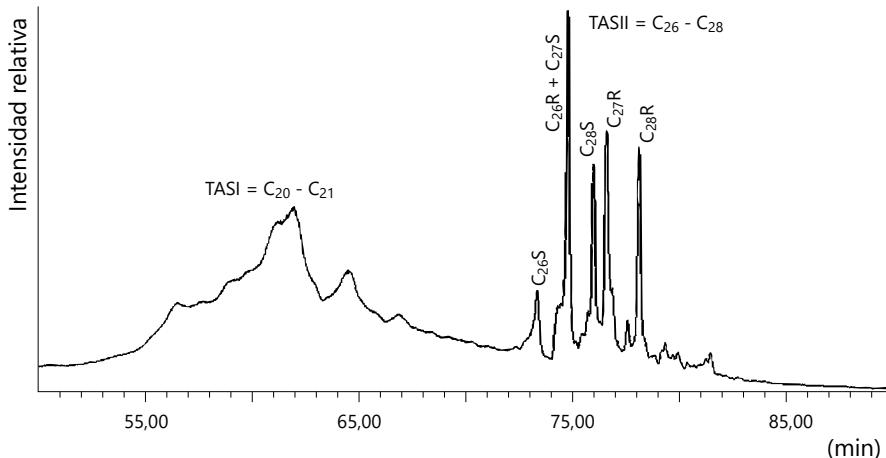


Figura 72. Fragmentograma m/z 231 de un crudo del campo Quiriquire de la cuenca Oriental de Venezuela, donde ocurrió la biodegradación (o lavado por aguas) de los para esteranos triaromáticos de baja masa molecular [185]. Tiempo en minutos.

4.5.3 Marcadores aromáticos

En general, durante la biodegradación (y el lavado por aguas), en compuestos como benceno, tolueno y xilenos decrece la susceptibilidad en el orden: menor masa a mayor masa, lo mismo ocurre para la serie naftaleno y alquilnaftalenos, fenantreno y alquilfenantrenos y benzotiofeno y alquildibenzotiofenos [134,149,150,196,197].

El naftaleno y sus derivados metilados (DMeN y TMeN), son biodegradados antes que fenantreno y sus homólogos (metilfenantrenos) [156,171], y el efecto del lavado por agua es mayor y se lixivian antes que el fenantreno [40].

Por su parte, el dibenzotiofeno y sus homólogos y el criseno, son más resistentes a la biodegradación [169]. La diferencia en susceptibilidad se atribuye al número de anillos

y de sustituyentes y se han utilizado relaciones empíricas como DMeN / (Fen+MeFen) [dimetilnaftaleno / (fenantreno+metil-fenantreno)], para medir el nivel de biodegradación en la fracción aromática de distintos grupos de crudos [186].

En el fenantreno y sus homólogos metilados la susceptibilidad a la biodegradación, decrece con el incremento en el número de sustituyentes alquílicos, por lo tanto, sigue la secuencia fenantreno > metilfenantreno > dimetilfenantreno. En los crudos sometidos a lavado por aguas, el fenantreno puede ser lixiviado, pero, para los metilfenatrenos al ser menos solubles, su concentración disminuye en proporción menor a la del fenantreno. Cuando ocurre lavado por aguas y pérdida de fenantreno y metilfenantrenos el valor calculado para el índice metilfenantreno (MeFenI-1a) (sección 3.2.2) puede ser elevado, lo que llevaría a valores errados al calcular este índice y la reflectancia de vitrinita (Rc) [122,153].

De acuerdo a la escala de biodegradación de Wenger *et al.* [156,157], la alteración de los hidrocarburos aromáticos, específicamente los correspondientes a los esteranos mono y triaromáticos y los marcadores aromáticos, metil-, dimetil-, trimetil- y tetrametilnaftalenos, metil-, dimetilfenantreno y otros hidrocarburos aromáticos, debería ocurrir con un nivel de biodegradación superior a 4 (en la escala de 1 a 10), lo cual puede ser calificado como una biodegradación extrema. Sin embargo, debe destacarse el hecho que muchos de los compuestos aromáticos, utilizados como indicadores, ya sea para la caracterización de la madurez, de la litología o del ambiente de sedimentación para rocas fuente, presenten un alto nivel de resistencia a la biodegradación, respecto a los biomarcadores de la fracción de hidrocarburos saturados, lo que representa una gran ventaja, ya que estos compuestos aromáticos pueden ser utilizados en situaciones en las que todos los restantes biomarcadores de la fracción de hidrocarburos saturados, han sido transformados.

En los crudos de la cuenca de Bohai Bay (China) la susceptibilidad a la biodegradación basada en cambios en las concentraciones de distintas clases de hidrocarburos aromáticos políclicos, sugiere el siguiente orden: bifenilos > naftalenos > dibenzofuranos > fenantrenos ~ fluorenos > dibenzotiofenos > crisenos > pirenos > esteroides triaromáticos C₂₆₋₂₈ [198].

A través de fragmentogramas algunos ejemplos de crudos biodegradados con énfasis en los compuestos aromáticos, como los alquilnaftalenos y los alquilbifenilos, se observa que la señal del 4-etilbifenilo aumenta con respecto a los 2- y 3-etilbifenilos en el nivel 3-4 de biodegradación [199, 200].

En bitumen biodegradado de Alberta, Canadá, se ha detectado la presencia de C₃₁ y C₃₂ 25-norbenzohopanos, paralelo a una disminución en el contenido de C₃₂ y C₃₃ benzohopanos, por lo que se ha sugerido que los 25-norbenzohopanos se originan de la desmetilación de los benzohopanos [196].

El fragmentograma de los crudos biodegradados del campo Quiriquire (cuenca Oriental de Venezuela), los iones totales (*Total Ions Chromatography TIC*, por sus siglas

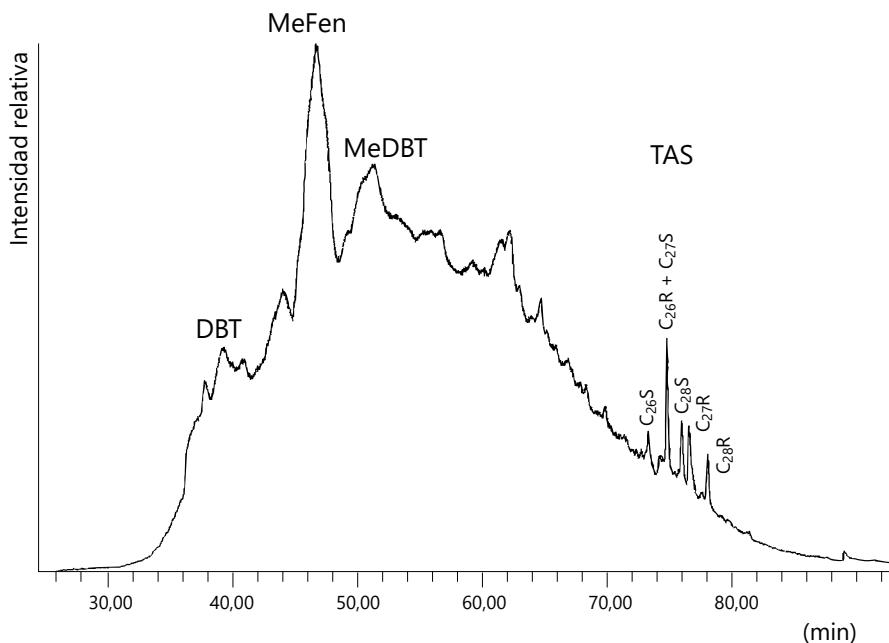


Figura 73. Fragmentograma de iones totales de un crudo del campo Quiriquire de la cuenca Oriental de Venezuela, donde ocurrió la biodegradación de los marcadores aromáticos [185].

en inglés) para los hidrocarburos aromáticos (**Figura 73**) correspondientes a dibenzotiofeno (DBT), fenantreno (Fen), metilfenantrenos (MeFen), metildibenzotiofenos (MeDBT) y esteranos triaromáticos (TAS), no se observa las señales individualizadas para cada marcador aromático, únicamente se detectan aquellas para los esteranos triaromáticos de alta masa molecular, gracias a su mayor resistencia a la biodegradación [185].

4.6 Biodegradación y variabilidad en los crudos

Como consecuencia de la alteración (biodegradación o lavado por aguas) hay cambios significativos en la composición del crudo que se ven reflejados en los patrones de distribución de los hidrocarburos saturados y aromáticos que se obtienen a través del análisis por cromatografía de gases o cromatografía de gases acoplado a masas y que se utilizan para determinar fuente, ambiente de sedimentación y madurez en crudos no alterados (**Figura 74**). Ello complica la identificación del origen de los crudos, por lo que al borrar la huella dactilar del crudo, impiden entender las características de la roca generadora y las respectivas correlaciones crudo-crudo o crudo-roca fuente.

La pérdida de los patrones de distribución de muchos biomarcadores es mayor a medida que el nivel de biodegradación aumenta. Adicionalmente, el análisis se hace más complejo como consecuencia de la mezcla de crudos de distintos eventos de llenado de los

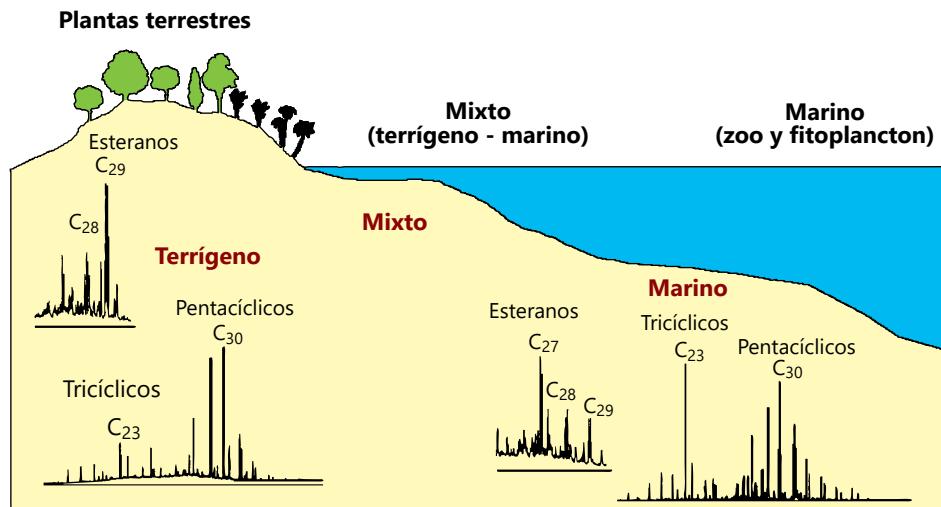


Figura 74. Patrones de distribución de terpanos y esteranos para bitúmenes y crudos derivados de materia orgánica de fuente terrígena y de fuente marina [modificado de 210].

Geoquímica del petróleo

Estudio de crudos en el yacimiento

Llenado de los yacimientos durante millones de años

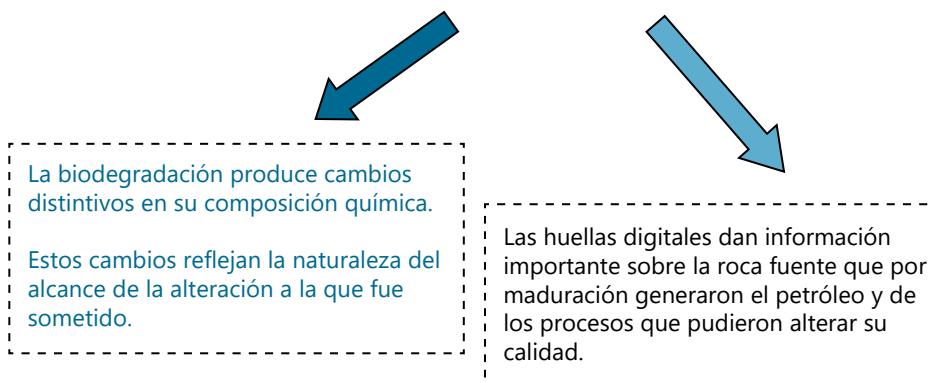


Figura 75. Esquema de la relación entre el llenado de yacimientos y la biodegradación.

yacimientos y la posibilidad de biodegradación de estas distintas cargas de crudo (**Figura 75**). En general, la presencia simultánea de compuestos con distintas susceptibilidades a la biodegradación, por ejemplo 25-norhopanos, junto con *n*-alcanos e isoprenoídes acíclicos (pristano y fitano), sugiere que los yacimientos han experimentado múltiples cargas de crudos que se sometieron a distintos niveles de biodegradación [101,181,201–204]. Muchas acumulaciones de petróleo a nivel mundial, son el resultado de distintas cargas a los yacimientos y todo ello, influye en la calidad del crudo, lo que es importante para el diseño de la estrategia de producción.

Cuando hay crudos biodegradados y frescos (inalterados), las tendencias en composición observadas pueden quedar fuera de la secuencia de biodegradación y como consecuencia de las múltiples cargas a un yacimiento, la asignación de un nivel de biodegradación, basado solamente en alguna de las escalas propuestas es inapropiado, porque no se conoce con exactitud, cómo estas cargas fueron individualmente degradadas. En estos casos es necesario un estudio detallado de los compuestos detectados para delinejar la biodegradación y la mezcla de crudos en el yacimiento.

La última carga de crudo al yacimiento y los subsiguientes procesos de biodegradación son los que podrían definir el tipo de crudo: la composición de fracciones livianas (hidrocarburos saturados y aromáticos), el contenido de azufre y, por lo tanto, de su viscosidad [187,205–209], lo que puede determinar los métodos de recuperación mejorada. Como consecuencia de las mezclas, se puede observar un amplio rango de gravedades API, pero aún más amplio es su rango de viscosidad, debido a la variabilidad en los contenidos de hidrocarburos (saturados y aromáticos) y de las fracciones pesadas (resinas y asfaltenos) y, adicionalmente, debido a los diferentes tiempos, velocidades de los eventos o distintas rocas fuente dan como resultado un amplio margen en la distribución de la madurez de los crudos.

Independientemente de los órdenes de susceptibilidad a la biodegradación que se han establecido para los distintos componentes del petróleo, que han permitido establecer las escalas descritas en la literatura, pueden observarse distintos patrones en cuanto a la alteración de los compuestos: a) alteración de los hopanos con presencia de 25-norhopanos, sin alteración de los esteranos; b) alteración de los esteranos, sin alteración de hopanos, con ausencia de 25-norhopanos y c) alteración de los hopanos con presencia de 25-norhopanos, junto con la alteración de los esteranos. Estos distintos patrones pudieran estar relacionados con las comunidades de microorganismos que actúan durante este proceso y su eficiencia en la alteración de estos compuestos, y es así consecuencia de las múltiples cargas de crudo a los yacimientos y de las reacciones por las cuales los microorganismos cambian el crudo en el yacimiento, lo que se ilustra en la **Figura 75**.

Referencias

- [1] Treibs, A. Chlorophyll und Haminderivate in bituminösen Gesteinen, Erdöl. En Erwachsen und Asphalt. *Analytical Chemistry* **510**, 42–62 (1934).
- [2] Brocks, J.J.y Pearson, A. Building the Biomarker Tree of Life. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* **59**, 233–258 (2005).
- [3] Summons, R.E. The exceptional preservation of interesting and informative biomolecules. *The Paleontological Society Papers* **20**, 217–236 (2014).
- [4] Gaiques, S.M., Eglinton, G.y Rullkötter, J. Echoes of Life: What fossils molecules reveal about earth history. Oxford University Press, New York, 355 pp. (2006).
- [5] Connan, J. y Deschesne, O. *Le environ à Suse: Collection du Musée du Louvre.* (Musée du Louvre. Département des Antiquités Orientales, Paris. Réunion des Musées, 1996) 444 pp.
- [6] Philp, R.P. y Lewis, A. Organic Geochemistry of biomarkers. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **15**, 363–395 (1987).
- [7] Kvenvolden, A.K. Organic geochemistry-A retrospective of its first 70 years. *Organic Geochemistry* **37**, 1–11 (2006).
- [8] Eglinton, G., Scott, P.M., Belsky, T., Burlingame, A.L. y Calvin, M. Hydrocarbons of a biological origin from a one-billion-year-old sediment. *Science* **145**, 263–264 (1964).
- [9] Eglinton, G. y Calvin, M. Chemical fossils. *Scientific American* **216**, 32–43 (1967).
- [10] Peters, K.E. Biomarkers in Sediments and Petroleum. En: Sorkhabi, R. (eds.) *Encyclopedia of Petroleum Geoscience.* (Encyclopedia of Earth Sciences Series. Springer International Publishing, 2017) pp. 1–10.
- [11] Peters, K.E., Walters, C.C y Moldowan, J.M. *The Biomarker Guide. Biomarkers and isotopes in the environment human history.* Cambridge University Press, Cambridge, 471 pp. (2005).
- [12] Mackenzie, A.S. Application of biological markers in petroleum geochemistry. En: Brooks, J.y Welte, D.H (eds.) *Advances in Petroleum Geochemistry* (Academic Press, London, Vol 1, 1984) pp. 115–214.
- [13] Philp, R.P. y Oung, J. Biomarkers. *Analytical Chemistry* **60**, 887A–896A (1988).
- [14] Van Krevelen, D.W. Organic Geochemistry-old and new. *Organic Geochemistry* **6**, 1–10 (1984).
- [15] Brocks, J.J. y Summons, R.E. *Sedimentary hydrocarbons, biomarkers for early life. Treatise on Geochemistry*, vol 8: Biogeochemistry, H.D. Holland y K.K. Turekian (eds.). Elsevier pp. 63–115 (2003).

- [16] Tyson, R. y Pearson, T. Modern and ancient continental shelf anoxia: An overview. *Geological Society, London, Special Publications* **58**, 1–24 (1991).
- [17] Speers, G.C. y Whitehead, E.V. Crude Petroleum. En: Eglinton, G. y Murphy, M.T.J. (eds.), *Organic Geochemistry. Methods and Results* (New York-Berlin-Heidelberg, Springer-Verlag 1969) pp. 638–675.
- [18] Horsfield, B. y Rullkötter, J. Diagenesis, catagenesis and metagenesis. En: Magooon L. y Dow, W.G. (eds.) *The Petroleum System from Source to Trap* (AAPG Memoir Vol 60, 1994) pp. 189–199.
- [19] Tissot, B.P. y Welte, D.H. *Petroleum Formationy Occurrence*. Springer-Verlag, New York. Second Edition, 699 pp. (1984).
- [20] Taylor, J., Young, C., Parkes, R. J., Eglinton, T. y Douglas, G. Structural relationships in protokerogen and other geopolymers from oxic and anoxic sediments. *Organic Geochemistry* **6**, 279–286 (1984).
- [21] Vandenbroucke, M. y Largeau, C. Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry* **38**, 719–834 (2007).
- [22] Durand, B. (ed.) *Sedimentary Organic Matter and Kerogen. Definition and Quantitative Importance of Kerogen. Kerogen Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks* (Edition Technip, Paris, 1980) 519 pp.
- [23] Harwood, R. J. Oil gas generation by laboratory pyrolysis of kerogen. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **61**, 2082–2102 (1977).
- [24] Sinninghe Damsté, J.S., de las Heras, F.X.C., van Bergen, P.F. y de Leeuw, J.W. Characterization of tertiary Catalan lacustrine oil shale: Discovery of extremely organic sulphur rich type I kerogens. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 389–415 (1993).
- [25] Marcano, D. y Cortés, L. *Fundamentos de Química Orgánica*. 2.^a edición. Ediciones de la Biblioteca Central, UCV, Caracas, 2014.
- [26] Hedges, J.I. y Oades, J.M. Campative organic geochemitries of soils and marine sediments. *Organic Geochemistry* **27**, 319–361 (1997).
- [27] Kolattukudy, P.E. Introduction to natural waxes En: Kolattukudy, P.E (ed.) *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*. (Elsevier Scientific Publ. Co. Amsterdam1976), pp. 1–48.
- [28] Meyers, P. y Ishiwatari, R. Lacustrine organic geochemistry an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry* **20**, 867–900 (1993).
- [29] Marcano, D. y Hasegawa, M. *Fitoquímica Orgánica*. (Ediciones CDCH, Universidad Central de Venezuela. 2.^a edición 2002) 588 pp.
- [30] Simoneit, B.R., Grimalt, J.O., Wang, T.G., Cox, R.E., Hatcher, P.G. y Nissenbaum, A. Cyclic terpenoids of contemporary resinous plant detritus and of fossil woods, ambers and coals. *Organic Geochemistry* **10**, 877–889 (1985).
- [31] Killops, S.y Killops V. *Introduction to Organic Geochemistry* (Blackwell Publishing. USA, 2005) 393 pp.
- [32] Rullkötter, J., Peakman, T.M. y Ten Haven, H. Early diagenesis of terrigenous triterpenoids and its implications for petroleum geochemistry. *Organic Geochemistry* **21**, 215–233 (1994).

- [33] Moldowan, J.M., Huizinga, B.J., Dahl, J.E., Fago, F.J., Taylor, D.W. y Hickey, L.J. The molecular fossil record of oleanane and its relationship to angiosperms. *Science* **265**, 768–771 (1994).
- [34] Cooke, M., Talbot, H.M. y Farrimond, P. Bacterial populations recorded in bacteriohopanepolyol distributions in soils from Northern England. *Organic Geochemistry* **39**, 1347–1358 (2008).
- [35] Kuhn, T.K., Krull, E.S., Bowater, A., Grice, K. y Gleixner, G. The occurrence of short chain n-alkanes with even over odd predominance in higher plants and soils. *Organic Geochemistry* **41**, 88–95 (2010).
- [36] Mansoori, G. Ali. Diamondoid molecules, *Advances in Chemical Physics* **136**, 207-58 (2008).
- [37] Hunt, J.M. *Petroleum Geochemistry and Geology* (W.H. Freeman. New York, 2nd edition, 1996) 743 pp.
- [38] Philp, R.P. Biological markers in fossil fuel production. *Mass Spectrometry Reviews* **4**, 1–54 (1985).
- [39] Philp, R.P. Geochemical analysis, Gas Chromatography GC-MS. *Encyclopedia of Separation Science*. Wilson, I.D., Adlard, E.R., Cooke, M and Poole C.F (eds.) (Academic Press. San Diego, EE. UU., 2000) pp. 2948-2959
- [40] [40] Radke, M. Organic geochemistry of aromatic hydrocarbons. *Advances in Petroleum Geochemistry* **2**, 141–207 (1987).
- [41] [41] Wingert, W. GC-MS analysis of diamondoid hydrocarbons in Smackover petroleums. *Fuel* **71**, 37–43 (1992).
- [42] Baskin, D.K. y McCaffrey, M.A. Reservoir Geochemistry, The Changing Landscape from the 1950's to the Present. Adapted from oral presentation in *2019 AAPG Hedberg Conference*, “The Evolution of Petroleum Systems Analysis”, Houston, Texas, March 4–6 (2019).
- [43] Hughes, W.B. Use of thiophenic organosulphur compounds in characterizing crude oils derived from carbonate versus siliciclastic sources. En: Palacas, J.G. (ed.). *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks* (American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, Oklahoma, Studies in Geology Vol. 18, 1984) pp.181–196.
- [44] Moldowan, J.M., Seifer, W. y Gallegos, E.J. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *The American Association of Petroleum Bulletin* **69**, 1255–1268 (1985).
- [45] Hughes, W.B., Holba, A.G. y Dzou, L.I.P. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 3581–3598 (1995).
- [46] Connan, J., Bouroullec, J., Dessort, D. y Albrecht, P. The microbial input in carbonate-anhydrite facies of Sabkha palaeoenvironment from Guatemala, A molecular approach. *J. Organic Geochemistry* **10**, 29–50 (1986).
- [47] Philp, R.P. y Gilbert, T.D. Biomarker distribution in Australian oils predominantly derived from terrigenous source material. *Organic Geochemistry* **10**, 73–84 (1985).
- [48] Farrimond, P., Bevan, J.C. y Bishop, A.N. Biomarker maturity parameters, the role of generation and thermal degradation. *Organic Geochemistry* **29**, 1181–1197 (1998).

- [49] Radke, M., Welte, D.H. y Willsch, H. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons, Influence of the organic matter type. *Organic Geochemistry* **10**, 51–63 (1986).
- [50] Cassani, F., Gallango, O., Talukdar, S., Vallejos, C. y Ehrmann, U. Methylphenanthrene maturity index of marine source rock extracts and crude oils from the Maracaibo Basin. *Organic Geochemistry* **13**, 73–80 (1988).
- [51] Aristeguieta, L. *Jardín Bosque del Paleozoico* (Fundación Instituto Botánico de Venezuela Dr. Tobías Lasser, 2006) 20 pp.
- [52] López, L., Lo Mónaco, S. y Richardsons M. Use of molecular parameters and trace elements in oil-oil correlation studies, Barinas sub-basin, Venezuela. *Organic Geochemistry* **29**, 613–629 (1998).
- [53] Bourbonniere, R.A. y Meyers, P.A. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheads and productivities of Lakes Ontario and Erie. *Limnology Oceanography* **41**, 352–359 (1996).
- [54] Bray, E.E y Evans, E.D. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **22**, 2–15 (1961).
- [55] Philippi, G.T. On the depth, time and mechanism of petroleum generation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **29**, 1021–1049 (1965).
- [56] Scalan, E.S. y Smith J.E. An improved measure of the odd-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **34**, 611–620 (1970).
- [57] López, L. Evidencias de migración primaria del bitumen, Formación Querecual, Venezuela. *Interciencia* **22**, 228–237 (1997).
- [58] Didyk, B.M. Simoneit, B.R.T. Brassell, S.C. y Eglinton, G. Organic Geochemistry indicator of paleo environmental conditions of sedimentation. *Nature* **272**, 216–222 (1978).
- [59] Connan, J. y Cassau, A. Properties of gas petroleum liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44**, 1–23 (1980).
- [60] Li, M., Larter, S.R., Taylor, P., Martin, I.D., Jones, D.M., Bowlew, B. y Bjorøy, M. Biomarkers or not biomarkers? A new hypothesis for the origin of pristane involving derivation from methyltrimethyltridecylchromans (MTTCs) formed during diagenesis from chlorophyll and alkylphenois. *Organic Geochemistry* **23**, 159–167 (1995).
- [61] Barwise, A.L.G. y Park, P.J.D. Petroporphyrin fingerprinting as a geochemical marker. En: M. Bjoroy, P. Albrecht, C. Cornford *et al.* (eds.) *Advances in Organic Geochemistry 1981* (Wiley, Chichester, 1983). pp. 668–674.
- [62] Barwise, A.J.G., Evershed, R.P., Wolff, G.A., Eglinton, G. y Maxwell, J.R. High-performance liquid chromatographic analysis of free-base porphyrins. *Journal of Chromatography A* **368**, 1–9 (1986).
- [63] Ten Haven, H.L., Leeuw, J.W., Rullkötter, J. y Sinninghe Damsté, S. Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a paleoenvironmental indicator. *Nature* **330**, 641–643 (1987).
- [64] Lewan, M.D. y Maynard, J.B. Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**, 2547–2560 (1982).

- [65] Lewan, M.D. Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 2231–2238 (1984).
- [66] López, L., Lo Mónaco, S., Galarraga, F., Lira, A. y Cruz, C. V/Ni ratio in maltene fractions of crude oils from West Venezuela Basin, Correlation studies. *Chemical Geology* **119**, 255–262 (1995).
- [67] Peters, K., Frase, H., Amis, W., Rustanto, B. y Hermento, E. Geochemistry of crude oils from Eastern Indonesia. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **83**, 1927–1942 (1999).
- [68] Quero, V., López, L., Lo Mónaco, S., Castillo, M., Escobar, G. y Escobar, M. Evaluación de la Formación La Luna como roca madre de petróleo en secciones del estado Táchira, Venezuela. *Revista Técnica de Ingeniería* (Facultad de Ingeniería LUZ) **30**, 1–10 (2007).
- [69] Azuaje, E., Bastianoni, A., López, L., Lo Mónaco, S., Escobar, G., Kalkreuth, W., Peralba, M.C.R. y Franco, N. Caracterización geoquímica de rocas en una secuencia Cretácica de la cuenca del lago de Maracaibo. *Revista de la Facultad de Ingeniería UCV* **25**, 13–27 (2010).
- [70] Quintero, K., Lo Mónaco, G., López, L., Lo Mónaco, S., Escobar, G., Peralba, M.C.R., Franco, N. y Kalkreuth, W. Potential petroleum source rocks in a tertiary sequence of the Eastern Venezuelan Basin. *Journal of South American Earth Science* **37**, 256–265 (2012).
- [71] Leytaheuser, D. y Schwarzkopf T. The pristane/n-heptadecane ratio as an indicator for recognition of hydrocarbon migration effects. *Organic Geochemistry* **10**, 191–197 (1986).
- [72] Xu, H., George, S.C., Hou, D. 219. The occurrence of isorenieratane and 24-n-propylcholestanes in Paleogene lacustrine source rocks from the Dongying Depression, Bohai Bay Basin: Implications for bacterial sulfate reduction, photic zone euxinia and seawater incursions. *Organic Geochemistry* **127**, 59–80 (2019).
- [73] Azevedo, D., Aquino, N., Somoneit, F. y Pinto, A. Novel series of tricyclic aromatic terpanes characterized in Tasmanian tasmanite. *Organic Geochemistry* **18**, 9–16 (1992).
- [74] Peters, K.E. Petroleum tricyclic terpanes, predicted physicochemical behavior from molecular mechanics calculations. *Organic Geochemistry* **31**, 497–507 (2000).
- [75] López, L. y Lo Mónaco, S. Vanadium, , nickel and sulfur in crude oils and source rocks and their relationship with biomarkers, Implications for the origin of crude oils in Venezuelan basins. *Organic Geochemistry* **104**, 53–68 (2017).
- [76] Walters, C.C., Lillis, P.G. y Peters, K.E. Molecular indicators of geothermal history. Analyzing the Thermal History of Sedimentary Basins, Methods and Case Studies. *SEPM Special Publication No. 103* (2012).
- [77] Seifert, W.K. y Moldowan J.M. The effect of thermal stress on source rock quality as measured by hopane stereochemistry. En: Douglas, A.G., Maxwell, J.R. (eds.). *Advances in Organic Geochemistry 1979* (Pergamon Press, Oxford, 1980) pp. 229–237.
- [78] Peters, K.E. y Moldowan, J.M. Effects of source, thermal maturity and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. *Organic Geochemistry* **17**, 47–61 (1991).
- [79] Summons R. E. y Jahnke L. L. Identification of the methyl-hopanes in sediments and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 247–251 (1990).

- [80] Farrimond P., Talbot H.M., Watson D.F., Schulz L.K. y Wilhelms A. Methylhopanoids, Molecular indicators of ancient bacteria and petroleum correlation tool. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 3873–3882 (2004).
- [81] Volkman, J.K., Alexander, R., Kagi, R.I., Noble, R.A. y Woodhouse, G.W. A geochemical reconstruction of oil generation in the Barrow Sub-basin of Western Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **47**, 2091–2105 (1983a).
- [82] Moldowan, J.M., Seifert, W., Arnold, E. y Clardy, J. Structure proof and significance of stereoisomeric 28,30-bisnorhopanes in petroleum and petroleum source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 1651–1661 (1984).
- [83] Noble, R., Alexander, R. y Kagi, R.I. The occurrence of bisnorhopane, trisnorhopane and 25-norhopanes as free hydrocarbons in some Australian shales. *Organic Geochemistry* **8**, 171–176 (1985).
- [84] Tannenbaum, E., Ruth, E., Huizinga, B. J. y Kaplan, I. Biological marker distribution in coexisting kerogen, bitumen and asphaltenes in Monterey Formation diatomite, California. En: Leythaeuser, D., Rullkötter, J. (eds.) *Advances in Organic Geochemistry 1985*. (Pergamon Press, Oxford, 1986) pp. 531–336.
- [85] Espitalié, J., Laporte, J.L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Pautier, J. y Boutefeu, A. Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution, *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **32**, 23–42 (1977).
- [86] Lafargue, E., Marquis, F. y Pillot, D. Rock-Eval-6. Applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **53**, 421–437 (1998).
- [87] Nytoft, H.P., Bojesen-Koefoed, J.A., Christiansen, F.G. y Fowler, M.G. Oleanane or lupane? Reappraisal of the presence of oleanane in Cretaceous-Tertiary oils and sediments. *Organic Geochemistry* **33**, 1225–1240 (2002).
- [88] Murray, A.P., Sosrowidjojo, I.B., Alexander, R., Kagi, R.I., Norgate, C.M. y Summons, R.E. Oleananes in oils and sediments, evidence of marine influence during early diagenesis? *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 1261–1276 (1997).
- [89] Martin, W., Gierl, A. y Saedler, H. Molecular evidence for pre-Cretaceous angiosperm origins. *Nature* **339**, 46–48 (1989).
- [90] Peters, K.E. Walters, C.C. y Moldowan J.M. *Biomarkers, assessment of petroleum source-rock age and depositional environment. Encyclopedia of Petroleum*. Sorkhabi R. (ed.) (Geoscience Springer International Publishing AG, 2017) pp. 1–11.
- [91] López, L., Crespo, J., Lo Mónaco, S. y Marcano, F. Assessment of terrigenous and marine sourced oils mixtures: Los Manueles field, Maracaibo basin, Venezuela. *CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro* **12** (2), 5–16 (2022).
- [92] Sinninghe Damsté, S., Kenig, F., Koopmans, M.P., Köster, J., Schouten, S., Hayes, M. y Leeuw, J.W. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 1895–1900 (1995).
- [93] López, L., Lo Mónaco, S., Kalkreuth, W. y Peralba, M.C.R. Assessment of the depositional environment and source rock potential of permian shales, siltstones and coal seams

- from the Santa Terezinha Coalfield, Paraná Basin, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* **94**, 102227 (2019).
- [94] Aquino Neto, F.R., Trendel, J.M., Restle, A., Connan, J. y Albrecht, P.A. Occurrence and formation of tricyclic terpanes in sediments and petroleums. En: M. Bjoroy, P. Albrecht, C. Cornford *et al.* (eds.) *Advances in Organic Geochemistry 1981* (Wiley, Chichester, 1983) pp. 659-676.
- [95] Curiale, J.A. Oil to source rock correlation – concepts and case studies. En: Engel, M., Macko, S. (eds.) *Organic Geochemistry, Topics in Geobiology*, vol. 11 (Plenum Press, New York, 1993) pp. 473–490.
- [96] Rampen, S.W., Schouten, S., Abbas, B., Panoto, F.E., Muyzer, G., Campbell, C.N., Fehling, J. y Sinnighe-Danté, J.S. On the origin of 24-norcholestanes and their use as age-diagnostic biomarkers. *Geology* **35**, 419–422 (2007).
- [97] Holba, A.G., Dzou, L.I.P., Masterson, W.D., Hughes, W.B., Huizinga, B.J., Singletary, M.S., Moldowan, J.M., Mello, M.R. y Tegelaar, E. Application of 24-norcholestanes for constraining source age of petroleum. *Organic Geochemistry* **29**, 1269–1283 (1998).
- [98] Grice, K. y Eiserbeck, C. The analysis and application of biomarkers. En: *Treatise on Geochemistry*, H.D. Holland y K.K. Turekian (eds.) (Elsevier, Amsterdam, 2013) pp 47–78.
- [99] Aboglila, S., Grice, K., Trinajstic, K., Snape, C. y Williford, K.H. The significance of 24-norcholestanes, 4-methylsteranes and dinosteranes in oils and source-rocks from East Sirte Basin (Libya). *Applied Geochemistry* **26**, 1694–1705 (2011).
- [100] López L. y Lo Mónaco S. Geoquímica de crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco. Cuenca Oriental de Venezuela. *Revista de la Facultad de Ingeniería, UCV* **25**, 41–50 (2010).
- [101] López, L., Lo Mónaco, S. y Volkman, J. Evidence for mixed and biodegraded crude oils in the Socororo field, Eastern Venezuela Basin. *Organic Geochemistry* **82**, 12–21 (2015).
- [102] Al-Areeq, N.M. y Maky, A.F. Organic geochemical characteristics of crude oils and oil-source rock correlation in the Sunah oilfield, Masila Region, Eastern Yemen. *Marine y Petroleum Geology* **63**, 17–27 (2015).
- [103] Summons R.E., Volkman J. K. y Boreham C.J. Dinosterane and other steroid hydrocarbons of dinoflagellate origin in sediments and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 3075–3082 (1987).
- [104] Thomas, J.B., Arshall, J., Mann A.L., Summons, R.E. y Maxwell J.R. Dinosteranes (4,23,24-trimethylsteranes) and other biological markers in dinoflagellate-rich marine sediments of Rhaetian age. *Organic Geochemistry* **20**, 91–104 (1993).
- [105] Moldowan, J.M. C₃₀-steranes, novel marker for marine petroleum and sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 2667–2768 (1984).
- [106] Rubinstein, I., Seiskind, O. y Albrecht, P. Rearranged steranes in a shale, occurrence and simulated formation. *Journal of Chemical Society. Perkin Transaction 1* **19**, 1833–1836 (1975).
- [107] Seifer, W.K. y Moldowan, J.M. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **42**, 77–95 (1978).

- [108] Dos Reis, D.E., Rodrigues, R., Moldowan, J.M., Jones, M., Brito, M., da Costa, D. y Antunes, H. Biomarkers stratigraphy of Irati formation (lower Permian) in the southern portion of Paraná Basin (Brazil). *Marine and Petroleum Geology* **95**, 110–138 (2018).
- [109] Wang, T.G. y Simoneit, B.R.T. Pregnanes as molecular indicators for depositional environments of sediments and petroleum source rocks. *Organic Geochemistry* **78**, 110–120 (2015).
- [110] Mackenzie, A.S., Hoffman, C.F. y Maxwell, J.R. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France-III. Changes in aromatic steroid hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **45**, 1345–1355 (1981).
- [111] Moldowan, M.J. y Fago, F.J. Structure and significance of a novel rearraged monoaromatic steroid hydrocarbon in petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**, 343–351 (1986).
- [112] Seifer, W. y Moldowan, J.M. Paleoreconstruction by biological markers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **45**, 783–793 (1981).
- [113] Pu, F., Philp, P., Zhenxi, L. y Guangguo, Y. Geochemical characteristics of aromatic hydrocarbons of crude oils and source rock from different sedimentary and environment. *Organic Geochemistry* **16**, 427–435 (1990).
- [114] Alexander, R., Cagi, R.I., Rowlandt, S.J., Sheppard, P.N. y Chirila, T.V. The effects of thermal maturity on distributions of dimethylnaphthalenes and trimethylnaphthalenes in some ancient sediments and petroleums. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**, 385–395 (1985).
- [115] Sivan, P., Datta, G. y Singh, R. Aromatic biomarkers as indicator of source, depositional environment and secondary migration in the oils of Cambay Basinn, India. *Organic Geochemistry* **39**, 1620–1630 (2008).
- [116] Zhang, M. y Philp, R.P. Geochemical characterization of aromatic hydrocarbons in crude oils from the Tarim, Qaidam and Turpan Basins, NW China. *Petroleum Science* **7**, 448–457 (2010).
- [117] Aarsen, B., Bastow, T.P., Alexander, R. y Kagi, R.I. Distribution of methylated naphthalenes in crude oils, indicators of maturity, biodegradation and mixing. *Organic Geochemistry* **30**, 1213–1227 (1999).
- [118] Greiner, A.Ch., Spyckerelle, C. y Albrecht P. Aromatic hydrocarbons from geological sources-I, new naturally occurring phenanthrene and chrysene derivatives. *Tetrahedron* **32**, 257–260 (1976).
- [119] Armstrong, A., Wilkes, K., Schwarzbauer, J., Little, R. y Horsfield, B. Aromatic hydrocarbon biomarkers in terrestrial organic matter of Devonian to Permian age. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **240**, 253–274 (2006).
- [120] Strachan, M.G., Alexander, R. y Kagi, R. Trimethylnaphthalenes in crude oils and sediments, effect of source and maturity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 1255–1264 (1988).
- [121] Alexander, R., Strachan, M.G., Kagi, R.I. y Van Bronswijk, W. Heating rate effects on aromatic maturity indicators. *Organic Geochemistry* **10**, 997–1003 (1986).
- [122] Volkman, J.K., Alexander, R., Kagi, R.I., Rowland, S.J. and Sheppard, P.N. Biodegradation of aromatic hydrocarbons in crude oils from the Barrow Sub-basin of Western Australia. *Organic Geochemistry* **6**, 619–632 (1984).

- [123] Radke M., Willsch H. y Leythauser D. Aromatic components of coal, relation of distribution pattern to rank. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**, 1831–1848 (1982b).
- [124] Van Aarssen B.G.K., Bastow T.P., Alexander A. y Kagi R.I. Distribution of methylated naphthalenes in crude oils, indicators of maturity, biodegradation and mixing. *Organic Geochemistry* **30**, 1213–1227.
- [125] Hill R.J., Lu, S., Tang, Y., Henry, M. y Kaplan, I.R. C4-benzene and C4-naphthalene thermal maturity indicators for pyrolysates, oils and condensates. *The Geochemical Society Special Publications* **9**, 303–319 (2004).
- [126] Budzinski, H., Garrigues, Ph., Connan, J., Devillers, J., Domine, D., Radke, M. y Oudin, J.L. Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicators in crude oil and rock extracts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 2043–2056 (1995).
- [127] Radke, M. y Welte, D.H. The methylphenanthrene index (MPI). A maturity parameter base on aromatic hydrocarbons. *Advances in Organic Geochemistry*. Bjoróy *et al.* (eds.) (John Wiley and Sons, 1983) pp. 504–512.
- [128] Radke, M., Welte, D.H. y Willsch, H. Geochemical study on the well in the Western Canada Basin. Relation of the aromatic distribution pattern of maturity organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**, 1–10 (1982).
- [129] Radke, M., Willsch, H., Leythaeuser, D., Teichmüller, M. Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**, 1831–1848 (1982).
- [130] Boreham, C.J., Crick, I.H. y Powell, T.G. Alternative calibration of the Methylphenanthrene Index against vitrinite reflectance: Application to maturity measurements on oils and sediments. *Organic Geochemistry* **12**, 289–294 (1988).
- [131] Kveldheim O.M., Christy A.A., Telnaes N. y Bjørseth A. Maturity determination of organic matter in coals using methylphenanthrene distribution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 1883–1888 (1987).
- [132] Radke, M. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils. *Marine and Petroleum Geology* **5**, 224–236 (1988).
- [133] Bennett, B. y Larter, S.R. Biodegradation scales: Applications and limitations. *Organic Geochemistry* **39**, 1222–1228 (2008).
- [134] Prince, R.C. y Walters, C.C. Biodegradation of Oil Hydrocarbons and its Implications for Source Identification. En: Stout, S. y Wang, Z. (eds.). *Standard Handbook Oil Spill Environmental Forensics*. (Elsevier, Amsterdam, 2nd ed. 2016) pp. 869–916.
- [135] Jones R.H. Comparison of carbonate and shale source rocks. Petroleum geochemistry and source rock potential of carbonate rocks. *American Association Petroleum Geologist*. Tulsa, OK. pp. 163–180 (1984).
- [136] Schou, L. y Myhr, M.B. Sulfur aromatic compounds as maturity parameters. *Organic Geochemistry* **13**, 61–66 (1987).
- [137] Balaban, A.T. and Schleyer P.V.R. Systematic classification and nomenclature of diamond hydrocarbons-I, Graph-theoretical enumeration of polymantanes. *Tetrahedron* **34**, 3599–3609 (1978).

- [138] Peters, K.E. y Fowler, M.G. Applications of petroleum geochemistry to exploration and reservoir management. *Organic Geochemistry* **33**, 5–36 (2002).
- [139] Chen J., Fu, G., Sheng, G., Liu, D. y Zhang, J. Diamondoid hydrocarbon ratios; novel maturity indices for highly mature crude oils. *Organic Geochemistry* **25**, 179–90 (1996).
- [140] Schulz, L. K., Wilhelms, A., Rein, E. y Steen, A.S. Application of diamondoids to distinguish source rock facies. *Organic Geochemistry* **32**, 365–375 (2001).
- [141] Williams, J.A., Bjørøy, M., Dolcater, D.L. y Winters J.C. Biodegradation in South Texas Eocene oils-Effects on aromatics and biomarkers. *Organic Geochemistry* **10**, 451–461 (1986).
- [142] Grice, K., Alexander, R. y Kagi, I. Diamondoid hydrocarbon ratios as indicators of biodegradation in Australian crude oils. *Organic Geochemistry* **31**, 67–73 (2000).
- [143] Dahl, J.E., Moldowan, J.M., Peters, K.E., Claypool, G.E., Rooney, M.A., Michael, G.E., Melillo, M.R. y Kohnen, M.L. Diamondoid hydrocarbons as indicators of natural oil cracking. *Nature* **399**, 54–57 (1999).
- [144] Wei, Z., Moldowan, M., Zhang, S., Hill, R., Jarvie, D., Wang, H., Song, F. y Fago, F. Diamondoid hydrocarbons as a molecular proxy for thermal maturity and oil cracking, Geochemical models from hydrous pyrolysis. *Organic Geochemistry* **38**, 227–249 (2007).
- [145] Silverman, S. Migration and segregation of oil and gas. En: Young, A., Galley, G. (eds.) *Fluids in Subsurface Environments*. (American Association of Petroleum Geologists Memoir, Vol 4, 1965) pp. 53–65.
- [146] Thompson, K. Fractionated Aromatic petroleum and generation of gas-condensates. *Organic Geochemistry* **11**, 573–590 (1987).
- [147] Bailey, N.J.L., Evans, C.R. y Milner, C.W.D. Applying petroleum geochemistry to search for oil, examples from Western Canada basin. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **58**, 2284–2294 (1974).
- [148] Milner C.W.D., Rogersm. A. y Evans. R. Petroleum transformation in reservoirs. *Journal of Geochemical Exploration* **7**, 101–153 (1977).
- [149] Connan, J. Biodegradation of crude oils in reservoirs. En: *Advances in Petroleum Geochemistry* Brooks, J., Welte, D.H. (eds.) (Academic Press, London, 1984) pp. 298–335.
- [150] Palmer, S.E. Effect of biodegradation and water washing on crude oil composition. En: Engel, M.H. y Macko S.A. (eds.) *Organic Geochemistry*. (A. Plenum Press, New York, 1993) pp. 511–533.
- [151] Blanc, Ph. y Connan, J. Origin and occurrence of 25-norhopanes, a statistical study. *Organic Geochemistry* **18**, 813–828 (1992).
- [152] Palmer, S.E. Effect of water washing on C_{15+} hydrocarbon fraction of crude oils from northwest Palawan, Philippines. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **68**, 137–149 (1984).
- [153] Connan, J. Le Tran, K. y Van Der Weide, B. Alteration of petroleum in reservoirs. (Proceeding 9th World Petroleum Congress. London). *Applied Science Publishers* **2**, 171–178 (1975).
- [154] Haeseler, F., Behar, F., Garnier, D. y Chenet, P. First stoichiometric model of oil biodegradation in natural petroleum systems, Part I - The BioClass 0D approach. *Organic Geochemistry* **41**, 1156–1170 (2010).

- [155] Head, I.M., Martin, D. y Larter, S.R. Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil. *Nature* **426**, 344–352 (2003).
- [156] Wenger, L.M., Davis, C.L. y Isaksen, G.H. Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality. *SPE Reservoir Evaluation and Engineering* **5**, 375–383 (2002).
- [157] Wenger, L.M. y Isaksen, G.H. Control of hydrocarbon seepage intensity on level of biodegradation in sea bottom sediments. *Organic Geochemistry* **33**, 1277–1292 (2002).
- [158] Larter S., Huang H., Adams J., Bennett B., Jokanola O., Oldenburg T., Jones M., Head I., Riediger, C. y Fowler, M. The controls on the composition of biodegraded oil in the deep surface, Part II - Geological controls on subsurface biodegradation fluxes and constraints on reservoir-fluid property prediction. *The American Association of Petroleum Bulletin* **90**, 921–938 (2006).
- [159] Eschard, R. y Huc, A.Y. Habitat of biodegraded heavy oils: Industrial implications. *Oil & Gas ScienceyTechnology – Rev. IFP* **63**, 587–607 (2008).
- [160] Snowdon, L.R., Volkman, J.K., Zhang, Z., Tao, G. y Liu, P. The organic geochemistry of asphaltenes and occluded biomarkers. *Organic Geochemistry* **91**, 3–15 (2016).
- [161] Meredith, W., Kelland, S.J. y Jones, D.M. Influence of biodegradation on crude oil acidity and carboxylic acid composition. *Organic Geochemistry* **31**, 1059–1073 (2000).
- [162] Barth, T., Høiland, S., Fotland, P., Askvik, K.M., Pedersen, B.S. y Borgund, A.E. Acidic compounds in biodegraded petroleum. *Organic Geochemistry* **35**, 1513–1525 (2004).
- [163] Rullkötter, J. y Wendisch, D. Microbial alteration of 17 α (H)-hopanes in Madagascar asphalts. Removal of C-10 methyl group and ring opening. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**, 1545–1553 (1982).
- [164] McKirdy, D.M., Aldridge, A.K. y Ypma, P.J.M. A geochemical comparison of some crude oils from pre-Ordovician carbonate rocks. En: Bjoroy, M. *et al.* (eds.), *Advances in Organic Geochemistry* (Wiley and Sons, New York, 1983) pp. 99–107.
- [165] Marcano, N., Larter, S. y Mayer, B. The impact of severe biodegradation on the molecular and stable (C, H, N, S) isotopic compositions of oils in the Alberta Basin, Canada. *Organic Geochemistry* **59**, 114–132 (2013).
- [166] Connan, J., Restle, A. y Albrecht, P. Biodegradation of crude oil in the Aquitaine basin. *Physic and Chemistry of the Earth* **12**, 1–17 (1980).
- [167] Volkman, J.K., Alexander, R., Kagi, R.I. y Woodhouse, C.W. Demethylated hopanes in crude oils and their applications in petroleum geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **47**, 785–794 (1983).
- [168] Larter, S., Hockey, A., Aplin, A., Telnaes N., Wilhelms, A., Horstad, I., di Primio, R. y Sylta, O. When biodegradation preserves petroleum: North Sea oil rimmed gas accumulationss (OR-GA's). En: Schoell, M., and Claypool, G.E., (eds.), *Proceedings of the American Association of Petroleum Geologists Hedberg Research Conference*, June 6-10, 1999.
- [169] Huang, H., Larter, S.R., Bowler, B.F.J. y Oldenburg, T.B.P. A dynamic biodegradation model suggested by petroleum compositional gradients within reservoir columns from the Liaohe basin, NE China. *Organic Geochemistry* **35**, 299–316 (2004).
- [170] Peters, K.E. y Moldowan J.M. The Biomarker guide, interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments, Prentice Hall, 363 pp. (1993).

- [171] Larter, S., Huang, H., Adams, J., Bennett, B. y Snowdon, L.R. A practical biodegradation scale for use in reservoir geochemical studies of biodegraded oils. *Organic Geochemistry* **45**, 66–76 (2012).
- [172] Li, N., Huang, H., Jiang, W., Wu, T. y Sun, J. Biodegradation of 25-norhopanes in a Liaohe Basin (NE China) oil reservoir. *Organic Geochemistry* **78**, 33–43 (2015).
- [173] Huang, H. y Li, J. Molecular composition assessment of biodegradation influence at extreme levels. A case study from oil sand bitumen in the Junggar Basin, NW China. *Organic Geochemistry* **103**, 31–42 (2016).
- [174] López, L. Study of the biodegradation levels of oils from the Orinoco Oil Belt (Junín area) using different biodegradation scales. *Organic Geochemistry* **66**, 60–69 (2014).
- [175] Chang, X.C., Shi, B.B., Liu, Z.Q., Wang, Y. y Xu, Y.D. Investigation on the biodegradation levels of super heavy oils by parameter-striping method and refined Manco scale, a case study from the Chepaizi Uplift of Junggar Basin. *Petroleum Science* **18**, 380–397 (2021).
- [176] Huang, H. y Li, J. The effect of biodegradation on gammacerane in crude oils. *Biodegradation* **28**, 313–326 (2017).
- [177] López, L. y Lo Mónaco, S. Geochemical implications of trace elements and sulfur in the saturate, aromatic and resin fractions of crude oil from the Mara and Mara Oeste fields, Venezuela. *Fuel* **83**, 365–374 (2004).
- [178] Peters, K.E. Moldowan, M.J. McCaffrey, M.A. y Fago, F.J. Selective biodegradation of extended hopanoids to 25-norhopanes in petroleum reservoirs. Insights from molecular mechanics. *Organic Geochemistry* **24**, 765–783 (1996).
- [179] Requejo, A.G. y Halpen, H.I. An unusual hopane biodegradation sequence in tar sands from the Pt arena (Monterrey) Formation. *Nature* **342**, 670–673 (1989).
- [180] Bost, F.D. Frontera-Suau, R. McDonald, J.T., Peters, K.E. y Morris, P.J. Aerobic biodegradation of hopanes and norhopanes in Venezuelan crude oil. *Organic Geochemistry* **37**, 105–114 (2001).
- [181] Zhang, S.C., Huang, H.P., Su, J., Zhu, G.Y., Wang, X.M. y Larter, S. Geochemistry of Paleozoic marine oils from the Tarim Basin, NW China. Part 4, Paleobiodegradation and oil charge mixing. *Organic Geochemistry* **67**, 41–57 (2014).
- [182] Moldowan, J.M. y McCaffrey, M.A. A novel microbial hydrocarbon degradation pathway revealed by hopane demethylation in a petroleum reservoir. *Geochimica Cosmochimica Acta* **59**, 1891–1894. (1995).
- [183] Bennett, B., Fustic, M., Farrimond, P., Huang, H. y Larter, S.R. 25-Norhopanoic, formation during biodegradation of petroleum in the subsurface. *Organic Geochemistry* **37**, 787–797 (2006).
- [184] Bennett, B., Aitken, C.M., Jones, D.M., Farrimond, P. y Larter, S.R. The occurrence and significance of 25-norhopanoic acids in petroleum reservoirs. *Organic Geochemistry* **38**, 1977–1985 (2007).
- [185] López, L., Romero, J. y Lo Mónaco, S. Severe biodegradation in crude oils from the Quiriquire field, Eastern Venezuela Basin. *Journal of Petroleum Geology* **45**, 79–94 (2022).

- [186] Killops, S.D., Nytoft, H.P. y Di Primio, R. Biodegradative production and destruction of norhopanes. An example from residual oil in a Paleogene paleomigration conduit on the Utsira High, Norwegian North Sea. *Organic Geochemistry* **138**, 103906 (2019).
- [187] López, L., Fernández, G., Rojas, R. y Lo Mónaco, S. Relationship between viscosity and biodegradation of oils from the Eastern Venezuelan Basin. *Petroleum Science and Technology* **40** (3), 322–336 (2021).
- [188] Moldowan, J.M., Dahl, J. McCaffrey, M.A., Smith, W.J. y Fetzer, J. Application of biological markers technology to biorremediation of refinery by-products. *Energy and Fuel* **9**, 155–162 (1995).
- [189] García, M.G., Infante, C. y López, L., Biorremediación de un crudo mediano en suelos con diferente textura con y sin agente estructurante. *Bioagro* **24**, 93–102 (2012).
- [190] Infante, C., Hernández-Valencia, I., López, L. y Toro, M. Phytoremediation of petroleum hydrocarbon contaminated soils in Venezuela. *Phytotechnologies, remediation of environmental contaminants*. Naser A.A. et al. (eds.). Taylory Francis Group Boca Raton (2012). <https://www.researchgate.net/publication/233898473>.
- [191] Córdova, A., Infante, C., López, L. y Lugo, P. Efecto de la concentración inicial de crudo en la biorremediación de un suelo contaminado. *GEOS* **44**, 115–120 (2013).
- [192] Howell, V.J., Connan, J. y Aldridge, A.K. Tentative identification of demethylated tricyclic terpanes in nonbiodegraded and slightly biodegraded crude oils from the Los Llanos Basin, Colombia. *Organic Geochemistry* **6**, 83–92 (1984).
- [193] Alberdi, M. Moldowan, J.M. Peters, K.E. y Dahl, J.E. Stereoselective biodegradation of tricyclic trepanes in heavy oils from the Bolívar Coastal Fields, Venezuela. *Organic Geochemistry* **32**, 181–191 (2001).
- [194] Tocco, R. y Alberdi, M. Organic geochemistry of heavy/extrah heavy oils from sidewall cores, Lower Lagunillas Member, Tia Juana Field, Maracaibo Basin, Venezuela. *Fuel* **81**, 1971–1976 (2002).
- [195] Cheng, X., Hou, D., Xu, C. y Wang, F. Biodegradation of tricyclic terpanes in crude oils from the Bohai Bay Basin. *Organic Geochemistry* **101**, 11–21 (2016).
- [196] Rowland, S.J., Alexander, R., Kagi, R.I., Jones, D. y Douglas A.G. Microbial degradation of aromatic components of crude oils, A comparison of laboratory and field observations. *Organic Geochemistry* **9**, 153–161 (1986).
- [197] Wardrop, A.M.K., Hoffmann, C.F., Maxwell, J.R., Barwise, A.J.G., Goodwin, N.S. y Park P.J.D. Crude oil biodegradation under simulated and natural conditions-II. Aromatic steroid hydrocarbons *Organic Geochemistry* **6**, 605–617 (1984).
- [198] Cheng, X., Hou, D., Mao, R. y Changgui, X. Severe biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in reservoir crude oils from the Miaoxi Depression, Bohai Bay Basin. *Fuel* **211**, 859–867 (2018).
- [199] Fisher, S.J., Alexander, R., Kagi, R.I. y Oliver, G.A. Aromatic hydrocarbons as indicators of biodegradation in north Western Australian reservoirs. En: *Sedimentary Basins Symposium* (P.G. Purcell y R.R. Purcell, eds.) Petroleum Exploration Society of Australia, W.A Branch, Perth, Australia 185–194 (1998).

- [200] Trolio, R., Grice, K., Fisher, S.J., Alexander, R. y Kagi, R.I. Alkylbiphenyls and alkyldiphenylmethanes as indicators of petroleum biodegradation. *Organic Geochemistry* **30**, 1241–1253 (1999).
- [201] Bennett, B., Jiang, C. y Larter, S. Identification and occurrence of 25-norbenzohopanes in biodegraded bitumen from Palaeozoic carbonates in northern Alberta. *Organic Geochemistry* **40**, 667–670 (2009).
- [202] Pomerantz, A.E., Ventura, G.T., McKenna, A.M., Cañas, J.A., Auman, J., Koerner, K., Curry, D., Nelson, R.K., Reddy, C.M., Rodgers, R.P., Marshall, A.G., Peters, K.E. y Mullins, O.C. Combining biomarker and bulk compositional gradient analysis to assess reservoir connectivity. *Organic Geochemistry* **41**, 812–821 (2010).
- [203] Ross, A.S., Farrimond, P., Erdmann, M. y Larter, S.R. Geochemical compositional gradients in a mixed oil reservoir indicative of ongoing biodegradation. *Organic Geochemistry* **41**, 307–320 (2010).
- [204] Bennett, B., Adams, J.J., Gray, N.D., Sherry, A., Oldenburg, T.B.P., Huang, H., Larter, S.R. y Head, I.M. The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface - Part 3. The impact of microorganism distribution on petroleum geochemical gradients in biodegraded petroleum reservoirs. *Organic Geochemistry* **56**, 94–105 (2013).
- [205] McCaffrey, M.A., Legarre, H.A. y Johnson, S.J. Using biomarkers to improve heavy oil reservoir management: An example from the Cymric Field, Kern County, California. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **80**, 898–913 (1996).
- [206] Michael, G.E. Application of reservoir geochemistry to heavy oil, Venezuela. *American Association of Petroleum Geologist Annual Convention Salt Lake. City, Utah. May 11-14* (2003).
- [207] Huang, H.P., Bennett, B., Oldenburg, T., Adams, J. y Larter, S.R. Geological controls on the origin of heavy oil and oil sands and their impacts on *in situ* recovery. *Journal of Canadian Petroleum Technology* **47**, 1–9 (2008).
- [208] Larter, S.R., Adams, J., Gates, I.D., Bennett, B. y Huang, H. The origin, prediction and impact of oil viscosity heterogeneity on the production characteristics of tar sand and heavy oil reservoirs. *Journal of Canadian Petroleum Technology* **47**, 40–49 (2008).
- [209] Gates, I.D., Adams, J. y Larter, S.R. The impact of oil viscosity heterogeneity on the production characteristics of tar sand and heavy oil reservoirs. Part II, intelligent, geotailored recovery processes in compositionally graded reservoirs. *Journal of Canadian Petroleum Technology* **47**, 40–49 (2008).
- [210] Zeng, X., Liu, S. y Ma, S. Biomarkers as source input indicators in source rocks of several terrestrial basin of China. En.: Yen, T.F. and Moldowan, J.M. (eds.) *Geochemical Biomarkers*. (Harwood Academic Publishing, 1988) pp. 25–49.

Índice alfabético

A

Abietano 28
Abundancia relativa de los esteranos regulares 105
Ácido abiético 27, 28
Ácido elágico 36
Ácido esteárico 23, 25
Ácido fiténico 35
Ácido gálico 36
Ácido oleanólico 31
Ácido palmitíco 23, 25
Ácido retigeránico 28
Ácido ursólico 31
Actividad óptica de hidrocarburos saturados 150
Aguas connatas 147
Aguas de formación 147
Aguas meteóricas 147
Alberta, Canadá 169
Alcaloides terpenoidales 26
Alcanfor 26
n-alcanos 23–25, 39, 40, 42–44, 47, 51, 61–68, 71, 73, 140, 142, 146, 147, 149, 151, 154–156, 158, 159, 162, 172
n-alcanos. Distribución y relación con la madurez 66
Alfafroteobacterias 88
Alfred Treibs 9, 11, 17
Algas marrones 23, 32, 119
Algas tasmanitas 75, 97
Algas verdes 27, 31, 32, 52
Alifáticos 25, 40, 42, 43, 57, 61, 112, 149, 157, 165
Alloxantina 32
Alquildibenzitiofenos 168
Alquilfenan trenos 125, 168
Alquilnaftalenos 125, 168, 169
Alteración de los hidrocarburos por biodegradación 158
Ambiente de sedimentación y edad 48, 50
Ambientes anóxicos 20, 39, 40, 51, 70, 87, 89, 107, 117
Ambientes anóxicos-euxínicos 20
Ambientes de sedimentación 20–22, 49, 80, 85, 86, 106, 139
Ambientes óxicos 20
Ambientes subóxicos 51, 70, 107, 112
Andiantaneana 31
Angiospermas 31, 50–52, 94, 95, 123
Anóxico 20, 39, 40, 49, 139

Anóxicos euxínicos 20, 39, 89, 107
Aplicaciones de los biomarcadores 43
Área de Junín, Faja Petrolífera del Orinoco 160, 161
ARH 86
Aromáticos 9, 10, 21, 35, 36, 40–44, 47–49, 56, 57, 61, 62, 74, 117, 118, 123–125, 131, 135, 136, 138, 142, 146, 147, 149, 151–158, 166, 168–170, 172
Aromatización 54, 56, 62, 117, 120, 123, 124, 130
Aromatización y madurez 117
Azufre 22, 26, 41, 42, 68, 70, 85, 124, 125, 135, 136, 138, 139, 142, 148, 153, 172

B

Bacterias aeróbicas 147, 148, 151
Bacterias anaeróbicas 74, 89, 148
Bacteriohopanepoliol 31
BDR (*Benzothiophene Dibenzothiophene Ratio*) 136, 138
Benzotiofeno (BT) 124, 136, 138, 168
Bicadinano 48
Biodegradación 9, 12, 48, 49, 63, 67, 69–71, 89, 90, 112, 123, 125, 134, 140, 141, 145–163, 165–172
Biodegradación aeróbica 148, 150, 151, 153
Biodegradación y lavado por agua 146
Biodegradación y variabilidad en los crudos 170
Biomarcador 9, 17, 18, 20, 39, 49, 54, 56
Biomarcadores 7, 9–12, 17–20, 22, 24, 35, 38–49, 52, 54–57, 59, 123, 166
alifáticos y aromáticos 61
aplicaciones en biodegradación 145
aromáticos 40, 123, 166
criterios para indicadores de madurez 54
específicos y sus aplicaciones 52
identificación y análisis 42
indicadores de biodegradación 151
intervalos de aplicación en madurez térmica 57
precursores biológicos 20
roca fuente, ambiente y edad 50
Biomasa 20, 39, 40, 48, 49
Biorremediación 11
Biósfera 11, 17
Bisnorhopano 46, 51, 76, 89

- Bitumen 22
de la Formación La Luna 87
generado 22
heredado 22
BNH 77, 89, 90
Bohai Bay (China) 165, 169
Brasil (Core V) 105
Brassicasterol (C_{28}) 32
BT 136, 138
- C**
- Cadalen 26, 48
Cadena Fitol de la clorofila 35
Cadineno 26
Calizas 9, 48, 49, 52, 56, 70, 79, 86, 87, 92, 105, 107, 111, 112, 137, 139, 153
Cambios en la composición de los crudos por efecto de la biodegradación 149
Campesterol (C_{28}) 32
Campo Guafita 113
Campo Lagunillas 164, 165
Campo Los Manueles 96, 130, 161
Campo Quiriquire 165, 167–170
Campos Mara y Mara Oeste 159
Carbohidratos 20, 23, 35, 38
Carbonática, roca fuente 51, 66, 70, 81, 89, 117, 124, 135, 138, 139, 141, 143
Carbono orgánico (COT) 42
 β -carotano 73, 74
 β -caroteno 32, 51, 73, 74
Carotenoides 26, 32, 73
Catagenésis 17, 21, 49, 53, 59, 62, 75, 82, 90, 94, 95, 100–112, 114, 117
Caucho 26, 32, 34
Caulerpol 27
Celulosa 36, 38, 58
Ceras 24–26, 39, 40
Ceras cuticulares 40, 65, 67
CG-EM 43
CG-EMEM 78, 95, 96, 105, 109, 110
Chlorella 123
Cianobacterias 24, 31, 32, 34, 73, 74, 83, 88
Cicloartenol 30
Cinnamomum camphora 26
Citronelol 26
Clasificación de crudos según gravedad PI 150
Clorofila-a 35
Clorofilas 28, 34
5 β -colano 75
Colestano 19, 99, 102, 103
5 β -colestano 75
Colesterol 19, 23, 30, 32, 99
Combustibles fósiles 11, 12, 17, 18, 24
Composición isotópica, para C, H, N y S 150
Compuestos aromáticos con azufre 136
Condensado 93
Correlación crudo-crudo 47, 103, 123, 140, 170
- Correlación crudo-roca fuente 103, 170
COT 42, 91
CPI (Carbon Preference Index) 65, 66
Cretáceo 51, 94
Cretácico 104, 108
Criseno 123, 124, 168
Crisofitas 32, 52, 108
Cromatografía de gases 43, 44, 62, 67, 91, 125
Cromatografía de gases acoplada a masas 62
Cromatogramas de masas 43, 101–103, 109, 112, 120
Crudo 42
Crudo-roca fuente 47
Crudos de la subcuenca Barinas 84
Crudos extrapesados 149
Crudos pesados 147, 149, 153, 156, 163, 165
Crustaxantina 32
Cuenca de Liaohe, China 163
Cuenca de Maracaibo 72, 81, 96, 109, 130
Cuenca de Talará en Perú (Per-1) 105
Cuenca Oriental de Venezuela 72
Cuencas petrolíferas 72, 78, 105, 106, 114, 115, 163
Cuencas petrolíferas de Venezuela 71, 72, 106
Cutina 40
- D**
- D 80, 99–101
D₂₂ 164
D₂₉ 164
D₃₀ 160, 161, 162, 164
D₃₁ 160, 161, 164
D₃₂ 160, 161, 164
D₃₃ 164
Descarboxilación 20, 24, 25, 66, 68
Diacolestano 101, 103
Diagénesis 17, 21, 22, 49, 53, 57, 58
Diagénesis, catagenésis y metagénesis 21
Diamandoïdes 9, 41, 42, 44, 57, 139
Diasterano 43, 44, 51, 52, 70, 100, 101, 103–105, 111, 112, 154–157, 165–167
Diasteranos y litología de la roca fuente 112
Dibenzotifeno (DBT) 41, 44, 51, 55, 70, 123, 124, 129, 130, 135–139, 168, 170
Dihidrofitol 28, 35, 68
Dihidroxiflavano 37
Dimetilnaftalenos de la subcuenca de Barinas, Venezuela 127
Dinoropano 76, 89
Dinosterol (C_{30}) 32
Diploteno 31
Disóxico, ambiente 20, 49, 51, 70, 86, 107, 139
Distribución de esteranos 100, 106, 166
Distribución de los isómeros 127, 128, 130, 134, 137, 138
Distribución de *n*-alcanos 40, 62, 64, 67
Distrito Bolívar (edo. Zulia) 165
Diterpenos 26, 27
 acílicos 27
 cíclicos 27
DMeN (dimetilnaftaleno) 44, 125, 127, 168, 169

E

Early eluting (EE) 77, 163, 165
 Eh 48, 49
 Ejemplos de esteroles 31, 32
 Epimerización 56, 84, 102, 112, 114
 Ergosterol 23, 30
 Ergosterol (C_{28}) 32
 Escala de Wenger 155, 169
 Escala Huang y Li 156
 Escala Manco (MS) 156
 Escala Peters y Moldowan (escala PM) 140, 153–159, 162, 165, 166
 Escalas de biodegradación 152, 153
 Escala Volkman 154
 Escualeno 28, 30, 31
 Esquistos verdes 21
 Esterano 19, 39, 40, 43, 44, 47, 50–52, 61, 62, 70, 75, 80, 99–112, 114–121, 124, 125, 147, 149, 152, 154–158, 165–172
 alifáticos 43, 165
 aromáticos 100, 117, 166
 aromáticos. Detección y uso 118
 como indicadores de madurez 112
 distribución. Litología, materia orgánica, sedimentación. Cuencas petrolíferas venezolanas 106
 en la subcuenca de Barinas 100
 epimerización 112
 monoaromáticos 43, 117–121, 152, 168
 mono y triaromáticos 19, 40
 rearreglados 43, 100, 111
 regulares 44, 100, 101, 104, 105, 107, 109, 111, 112, 115, 116
 señales de esteranos en cromatograma de masas 102
 triaromáticos 43, 117, 119–121, 152, 168, 170
 Estereoquímica 46
 Esteroideos 24, 29, 30, 39, 44, 117, 125
 monoaromáticos 44, 62
 triaromáticos 44, 62
 Esteroles 23, 25, 29, 30, 31, 32, 39
 Estigmasterol (C_{29}) 23, 31, 32, 100
 Estructura hipotética de la lignina 36
 Eucariotas 61
 Evaporitas 39, 79, 81, 86
 Evolución de la materia orgánica 53
 Extrapesados, crudos 149, 150, 153, 156, 165

F

Facies orgánicas 58
 Farnesol 26
 Fenanreno (Fen) 41, 44, 51, 55, 57, 59, 70, 123–125, 130–135, 138, 139, 154, 156, 168–170
 Fenanrenos, reflectancia de la vitrinita 132
 Fenanrenos y madurez 132
 Fitano 34, 35, 43, 44, 48, 50–52, 55, 61, 62, 64, 65, 67, 68, 70, 71, 73, 97, 98, 139, 149, 152, 154, 155, 158, 159, 172

Fitol 28, 34, 35

Fitoplancton 23
Flame Ionization Detector (FID) 43
 Formación La Luna 72, 80, 81, 86, 87
 Formación Querecual 126, 176
 Fósiles geoquímicos 17, 20
 Fracción C_{15} 146
 Fragmentograma 43, 63, 75, 78, 87, 88, 101, 118, 129, 131, 157, 158, 160, 166, 169
 de diasteranos 167
 de esteranos 167
 de marcadores aromáticos 170
 Fucosterol (C_{29}) 32
 Fucoxantina 32
 Fuente de la materia orgánica 48, 50, 63, 67, 81, 106, 118
Full Scan (FS) 43

G

Gammacerano 50, 75, 78, 80, 93, 94, 97, 98, 153, 157, 158
 Gases en el yacimiento 150
 Gas húmedo 21, 42, 59, 149, 150
 Gas natural 42, 150
 Gas seco 21, 42, 149, 150
 Generación de *n*-alcanos 25
 Generación de pristano 35
 Geoquímica 7, 47
 del petróleo 2, 10, 12, 43, 47, 57
 de yacimientos 47
 orgánica 7, 9, 11, 12, 17, 18, 20
 Geranil-geraniol 27
 Geraniol 26, 27
 Glucosa 38
 Gomas 26
 GOR (*gas oil ratio*) 149
 Grasas 24
 Grasas animales 25, 28, 32
 Gravedad API 93, 142, 149, 150, 153
 Guatemala (Bal-1) 105

H

Hemicelulosa 36, 38
 Hemiterpenos 26
 Hidrocarburos aromáticos 9, 47, 49, 62, 74, 123–125, 135, 142, 149, 152, 154–156, 166, 169, 170, 172
 Hidrocarburos saturados 9, 23, 47, 49, 62, 63, 75, 86–88, 124, 126, 140, 149, 150, 152–155, 158, 159, 169, 170, 172
 Hidroxiflavano 37
 Homoesteranos 39
 Homohopano 33, 46, 51, 52, 55, 70, 78, 81–88, 97
 patrón de distribución 85
 Homopregnano 116
 Homoterpanos 39
 Homotriterpenos 31

Hopanos 23, 31, 32, 43, 44, 46, 50–52, 61, 75, 78, 80–83, 86, 88–90, 97–99, 115, 116, 124, 130, 151, 152, 154, 155, 157, 160–166, 172
aromáticos 43
desmetilados 44, 82, 89, 90, 155, 160, 161
extendidos 83
Huang y Li 154, 156, 157, 163

I

Identificación del esterano C₃₀ 110
IE vs. IO 109
IG 97
Índice de hidrógeno (IHd) 91
de esteranos 108, 110
de oleanano 94, 95, 110
de oxígeno (IOx) 91
de producción (PI) 91
Inertita 58
Iones característicos para biomarcadores y marcadores aromáticos 44
Isomerización de homohopanos 85
Isómeros 46
Isopentilpirofosfato 26
Isopreno 26, 28, 32, 39, 75
Isoprenoides 23, 26, 40, 43, 61–63, 65, 67, 68, 71, 73, 78, 139, 147, 149, 154–156, 158, 159, 162, 172
acíclicos 40, 43, 61–63, 65, 67, 73, 139, 147, 149, 154–156, 158, 159, 162, 172
cíclicos 61
de cadena abierta 67
Isorenieratano 74
Isorenierateno 32

J

Jurásico 51, 104, 108

L

Lanosterol 30
Larter *et al.* 154, 156
Late eluting (LE) 77, 165
Licopeno 32
Lignina 23, 35, 36
Limoneno 26
Linalool 26, 27
Lípidos 20, 22, 23, 24
Liptnita 58
Líquenes 83
Litofacies 56
Litología de la roca fuente 48, 49, 51, 54, 56, 70, 78, 79, 85, 87, 90, 105, 112, 115, 117, 136–138
Lupano 31, 50, 80, 93–95
Lupeol 31
Lutitas 9, 17, 48–50, 56, 70, 79, 86, 92, 105, 107, 111, 112, 132, 137, 139

M

Macerales 58
Madurez de la roca generadora 12
Madurez térmica 40, 48, 49, 55–59, 61, 64, 66–68, 79, 81–83, 92, 95, 115, 117, 118, 141
consecuencias 48
relación con Ro y Tmax 59
relaciones para 55
Manool 28
Marcadores aromáticos 9, 10, 35, 40, –42, 44, 48, 56, 57, 123–125, 166, 168–170
Marcadores biológicos 17, 20
Margas 9, 48, 49, 56, 70, 79, 86, 112
MASI 118, 120
MASII 118, 120
MAS (*Mono Aromatic Steroids*) 55, 118
Materia orgánica alóctona 48
Materia orgánica autóctona 48
Materia orgánica disuelta (MOD) 48
Materia orgánica en partículas (MOP) 48
MDR (dimetildibenzotiofenos) 55
MeDBT distribución de isómeros 138
MeDBT (metildibenzotiofeno) 44, 136, 138, 170
MeDR (*Methyl Dibenzothiophene Ratio*) 136, 138
MeFenDF (*Methyl Phenanthrene Distribution Factor*) 132, 134

MeFen-1a 132, 133, 134, 169

MeFen (metilfenantreno) 44, 130, 132, 133, 135, 169, 170
Metagénesis 21, 53, 57, 59
Metilnaftalenos (Men) 44, 123, 125, 127, 155, 156
Microalgas 30, 31, 32
Monoterpenos 26
Montmorillonita 111
Moretano 55, 80–83

N

Naftaleno 41, 44, 57, 123–125, 154, 156, 168
Naftalenos en bitumen de Querecual, Venezuela 126
NCR: 24-norcolestane ratio 104
Neógeno 104
Neohopanos 81, 82
Norcolestano 50, 51, 99, 104
24-norcolestano 50, 104
Noresteranos 39
25-norgammacerano 158
Norhopanos 44, 81, 82, 86, 88, 89, 152, 153, 155, 157, 160–164, 166, 172
25-norhopanos 44, 89, 152, 155, 157, 160, 161–164, 166, 172
18α(H)-30-norneohopano (C₂₉Ts) 92
Norterpano 39
Norterpanos tricíclicos (NTT) 157
Nortriterpenos 31
NSO 149

O

- O 18, 21, 26, 29, 53
 OEP (*Odd-Even Predominant*) 65–67
 Ofiobolina 28
 Oleano 77, 93
 α (H)-oleano 50–52, 78, 95, 109
 Oleano, identificación de. Campo los Manueles 96
 Oligoceno 52, 104
 Óxico 20, 51, 107

P

- Paleozoico 51, 108, 176
 Pasteurización 148, 151
 Patrón de distribución de biomarcadores 47, 63, 64, 66, 70, 84, 85, 119, 120, 127, 128, 130, 131, 137, 138
 Pectinas 38
 Petrografía orgánica 58
 Petróleo 2, 3, 9–12, 17, 18, 20–22, 24, 42, 43, 47, 49, 53–59, 62, 69, 75, 82, 84, 85, 88, 91, 124, 125, 134, 140–142, 145–148, 150, 151, 153, 172, 177
 Pigmentos tetrapirróticos 35
 Pimarano 28
 α y β -pineno 26
 Pirólisis 91
 acopladas a cromatografía de gases 91
 anhídrica 91
 Rock-Eval 91
 Polimerización 24, 26, 27
 Politerpenos 26, 32
 Porfirinas 9, 11, 17, 34, 69
 Precursor biológico 17–19, 57
 Prefijos de Nomenclatura 46
 Pregnanos 101, 102, 116, 117, 153, 157, 158, 165, 166
 Pristano 34, 35, 43, 44, 48, 50–52, 55, 61, 62, 64, 65, 67, 68, 70–73, 97, 98, 139, 149, 152, 154, 155, 158, 159, 172
 Pristano / n -C₁₇ vs. Fitano / n -C₁₈ 71
 Pristano y fitano indicadores de condición redox 67
 Pristeno 35, 68
 Procariotas 61
 24-n-propilcolestano (en sus cuatro isómeros) 108
 Proteínas 23
 Protoquerógeno 21, 22

Q

- Quelantanos 75, 78
 Querógeno 21, 22, 24, 35, 40, 42, 48, 49, 51, 53, 54, 56, 58, 66, 68–71, 73, 79, 89, 90, 91, 99, 115, 130, 132–134, 142, 143
 de origen marino 71
 tipo I-S o II-S 22
 tipo I 22
 tipo II 22, 58, 70, 71, 89, 130, 134, 143
 tipo III 22, 35, 58, 70, 71, 130, 132, 136, 143
 tipo II-III 71
 tipo IV 22
 Quitina 38

R

- Reducción 20, 25, 39, 40, 66, 68
 Reflectancia de la vitrinita 54, 56, 58, 59, 80, 85, 118, 125, 129, 132–134, 141, 169
 calculada (Rc) 59, 129, 132–134, 169
 medida 59
 Relación C_{24,3} / C_{23,3} 79
 Relación C_{26,3} / C_{25,3} 78
 Relación con la fuente de la materia orgánica 63, 64
 Relación con la madurez 58, 66, 92
 Relación con la madurez térmica 58
 Relación de homohopanos 70
 Relación dibenzotiofeno / fenantreno (DBT / Fen) 138
 Relación esteranos C₂₉20S/20R 114
 Relación gráfica entre C₂₇ / C₂₉ esteranos vs. P / F 107
 Relación gráfica entre C₂₇ diasterano a esterano 117
 Relación pregnanos / esteranos regulares 116
 Relación V / Ni 68
 Retinal 32
 Retinol 27, 32
 Rm 59, 118, 125, 132, 133, 134
 Roca fuente 11, 12, 18, 22, 42, 47–49, 51–54, 56–58, 61, 64, 66–68, 70, 72–74, 78–81, 84–92, 94, 97, 103, 105, 109, 112, 115, 117, 123, 131, 134–143
 agotada 42
 efectiva 42
 potencial 42
 Rocas carbonáticas 66, 70, 81, 89, 117, 124, 143
 Roca yacimiento 42

S

- Segregación gravitacional 145
Selected Ion Monitoring (SIM) 43
 Sesquiterpenos 26
 Sesterpenos 26, 28
 Silicilásticas 51, 70, 92, 112, 135, 138, 141
 Sitosterol 30, 31, 100
 β -Sitosterol (C₂₉) 32
 Subcuena de Barinas 62, 73, 76, 86, 100, 101, 109, 110, 113, 127, 128, 131, 135, 137
 Suberina 40
 Subóxico 20, 21, 49, 51, 70, 86, 107, 112, 139

T

- T2A 77, 160, 161
 T3A 76, 77, 92, 160, 161
 T4A 76, 77, 82, 93, 160
 T4B 77, 82
 T5A 77, 160, 161
 T9B 77, 160, 161
 TA 77, 78
 Taninos 35, 36, 58
 Taninos, hidrolizables y condensados 36
 TAN (*Total Acid Numbers*) 149
 Taraxasteranos 80, 93
 TAR (*Terrigenous - Aquatic Ratio*) 64, 65

TAS 55, 118, 119, 120, 170
 TASI 119, 121
 TASII 119, 121
 TD 76, 77
 TE 76–78
 TeMeN (tetrametilnaftalenos) 44, 125, 127, 129, 130, 168, 169
 Terciario 51, 72, 94, 95, 104, 108
 Terpanos 39, 40, 43, 44, 47, 48, 50, 52, 61, 74–81, 86, 89, 92, 93, 95, 97–99, 115, 125, 147, 149, 153, 155–161, 163–165, 171
 alifáticos y terpanos aromáticos 40
 distribución subcuenca Barinas 76
 pentacíclicos 89
 tetracíclicos 80
 tricíclicos 44, 50, 52, 75, 78–80, 97–99, 153, 157, 163–165
 Terpenoides 24, 26, 27, 39
 Terpenos 26, 38, 39, 74, 75
 Tetrahimanol 33
 Tetraterpenos 26, 32, 34
 TF 77, 78
 TGO 76, 77, 80
Thalassiosira aff. antarctica 104
 Tm 51, 55, 76, 77, 90, 92, 163, 164
 TM 77, 78
 TMeN (trimetilnaftalenos) 44, 123, 125, 127–129, 168
 TNH 77, 89, 90
 Tocoferoles 67
Total Acid Numbers (TAN) 149
Total Ions Chromatography (TIC) 169
 Transformación de esteranos monoaromáticos 120, 121
 Transformación de esteranos triaromáticos 121
 Triclohexaprenol 75
 Trisnorhopano 51, 76, 89, 90, 92
 17 α (H)22,29,30-trisnorhopano (Tm) 92
 Trisnorneohopano (Ts) 76, 90, 92, 93
 Tritarpanos 94
 Triterpanos 48, 75, 80, 94, 130
 Triterpenos 23, 26, 28–31, 33
 extendidos 31
 pentacíclicos 31
 Ts 51, 55, 76, 77, 90, 92, 93, 163–165
 Ts / (Ts+Tm) 51, 55, 90, 92, 163
 Ts /Ts+Tm 51

U

Uitan Basin Utah, EE. UU. 163
Unresolved Complex Mixture (UCM) 149, 151, 158

V

Ventana de petróleo 54
 Viscosidad 142, 149, 172
 Vitamina A 32
 Vitrinita 58
 Vitrinita y su uso en madurez 58
 Vladimir Vernadsky 11

W

Whole-Oil Gas Chromatography (WOGC) 146

X

Xantofillas 32

Y

Yacimientos carbonáticos 149
 Yacimientos siliciclásticos 148

Z

Zooplancton 23



Liliana López

Profesora titular, Instituto de Ciencias de la Tierra (ICT), Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela (UCV). Licenciada en Química y Dr. en Ciencias Mención Geoquímica (Facultad de Ciencias, UCV). Investigadora del área de geoquímica del petróleo y la geoquímica de la materia orgánica en ambientes recientes.

Ocupó distintos cargos en el ICT: jefe del Grupo de Investigación de Geoquímica Orgánica, jefe del Centro de Geoquímica, coordinadora del Posgrado en Geoquímica. Otros cargos desempeñados: coordinadora Regional de la Red de Geología del Petróleo, Grupo de Los Tres, presidente de la Asociación Latinoamericana de Geoquímica Orgánica y directora por Venezuela. Miembro de la Comisión de Asesoría Técnica de Ciencias de la Tierra de la Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales (Acfiman).

Profesora invitada en la Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Universidade Federal do Rio Grande (FURG, Oceanografía Geológica), y Universidad de Los Andes (ULA). Investigadora invitada en el Instituto Francés del Petróleo (1991) e Instituto de Tecnología Venezolana para el Petróleo (Intevep, 1997).

Galardonada con el premio *Orinoquia* a la mejor tesis de posgrado (1993), reconocimiento a la investigación por la Facultad de Ciencias (1993), premio a la Trayectoria Académica Dr. Enrique Montbrum (Asociación de Profesores UCV, 2006), premio Fundación Empresas Polar «Lorenzo Mendoza Fleury», XVII Edición (2015). Distinguida con la orden José María Vargas en segunda (2003) y primera clase (2011).

Individuo de Número de la Acfiman (Sillón N.ro XXV, 2015). Coordinadora del Programa Mujeres en Ciencia de Acfiman y punto focal del programa *Women for Science* de IANAS (Red Interamericana de Academias de Ciencias). Miembro de la Academia de Ciencias de América Latina, ACAL (2020-). Actualmente, ocupa el cargo de presidente de la Acfiman.