
MARCADORES BIOLÓGICOS, EXTRACCION Y USOS

CARLOS ARTURO CORREA MAYA

INTRODUCCION

Muchos compuestos orgánicos juegan un papel importante en investigaciones sobre exploración y producción de petróleo. A estos compuestos orgánicos se les denomina "marcadores biológicos, biomarcadores o fósiles químicos". Dos áreas principales en las cuales los Biomarcadores tienen gran impacto son la exploración y la caracterización química de nuevas fuentes de petróleo.

Es trascendental, en las investigaciones sobre biomarcadores, precisar el origen químico o sustancia precursora, su estructura química actual y la relación precursor/producto. Es de especial importancia esta relación, porque permite inferir hipótesis sobre la formación de aceites y crudos, que cobran importancia desde la óptica de la geología económica.

Estos compuestos se encuentran en extractos de petróleo, en concentraciones muy bajas, asociados con muchos otros compuestos orgánicos, lo que dificulta su separación e identificación. Por fortuna, los químicos utilizan métodos científicos apropiados para separarlos e identificarlos.

Para estas mezclas complejas de compuestos, encontradas en muestras de aceites fósiles, se hacen importantes las técnicas de separación, tales como la cromatografía líquida de alta presión

(HPLC), cromatografía de columna, cromatografía en fase gaseosa (GC), separaciones gravimétricas y las extracciones con base en mezclas de solventes orgánicos. Una vez separados y purificados los componentes, son también muy importantes las técnicas instrumentales de identificación, tales como la espectrometría de masas, espectrofotometría Infra-roja, espectrometría ultravioleta y visible, resonancia nuclear magnética de Carbono y resonancia nuclear magnética de Hidrógeno.

El estudio de este tipo de sustancias y su aplicación, es parte de una área nueva en geología, la geoquímica orgánica.

1. ¿QUÉ ES UN BIOMARCADOR?

Los términos "marcadores biológicos" o "biomarcadores" permiten pensar en otro término apropiado para el fenómeno de su conservación: "fósiles químicos". Este término enmarca los compuestos orgánicos encontrados en rocas antiguas, que pudieron derivar de material orgánico depositado en sedimentos. Son fósiles, por haberse preservado en estos sedimentos, tal como los fósiles clásicos conocidos. (McCaffrey, 1994).

CARLOS ARTURO CORREA MAYA. Químico, Magíster en Química, Profesor Universidad EAFIT. Departamento de Geología.

Los Biomarcadores son compuestos orgánicos presentes en la geoesfera, cuyas estructuras químicas están íntimamente relacionadas con las estructuras de las sustancias precursoras, que a su vez provienen del material fuente del petróleo fósil (McCaffrey, 1994). Los cambios estructurales de estos compuestos son mínimos durante la sedimentación, en las diferentes etapas de los procesos geológicos sedimentarios. Quizá las modificaciones sean típicas de cambios estereoquímicos, en las cuales una sustancia virtualmente no cambia de composición química, pero sí la forma espacial de distribuir los átomos en el espacio (Fessenden, 1984).

Para muchos biomarcadores la relación precursor/producto y el mecanismo de reacción de conversión, han sido plenamente establecidos. Es el caso de los Esteroides que se convierten en Esteranos. En otros casos, no resultan claros los procesos de transformación. Muchos trabajos de investigación están orientados a encontrar la relación precursor/producto, y otros a la identificación de los biomarcadores o sustancias químicas actuales (Killops, 1991).

Tres aspectos han contribuido al incremento en las investigaciones sobre biomarcadores: los avances en la capacidad analítica instrumental, comprensión de mecanismos de transformación de precursores y el incremento en el número de grupos interdisciplinarios dedicados a investigarlos.

Cuando en 1930 Treibs aisló porfirina de una muestra de combustible, contribuyó a que los medios científicos aceptaran el origen biogénico del petróleo. Este hecho aceleró el estudio de los biomarcadores en muestras de crudo, shale y carbones.

Muchos otros trabajos han detectado, cuantificado e identificado Esteroides y Triterpanos, combinando técnicas de cromatografía y espectrometría de masas, incluso se identificó, con ayuda de técnicas de infra-rojo, el 1, 2, 3, 4, tetrahidro- 2, 2, 9 trimetilpiceno, compuesto que se cree proveniente de triterpenos de la clase de -amirina o de isoprenoides que han sufrido ciclización y deshidrogenación (McCaffrey, 1994).

En trabajos anteriores, se detectaron y aislaron triterpenos cristalinos y su identificación se realizó

por comparación de sus puntos de fusión con los de estándares preparados. Este tipo de trabajos, interesó no sólo a geólogos sino a paleobotánicos, que les ayudó a clasificar en forma clara los diversos tipos de Carbones.

La comprensión de los mecanismos de transformación de unas sustancias orgánicas en otras, fue otra razón que contribuyó al incremento en el número de biomarcadores identificados. Con esta base mecanicista, se explicaron los precursores de los biomarcadores identificados y con la misma base, se pudieron predecir los productos conociendo precursores de diferente fuente (vegetal, bacterial, etc).

Muchos biomarcadores son hidrocarburos saturados que provienen de compuestos oxigenados o insaturados, que en los procesos de diagénesis y maduración de los combustibles fósiles, encontraron medios y condiciones favorables de transformación y su presencia se detecta como fósiles químicos.

Dentro de los biomarcadores reportados en la literatura, se encuentran los n-Alcanos, Hidrocarburos ramificados, Isoprenoides, Sesquiterpenos, Diterpenoides, Terpanos tricíclicos y tetracíclicos, Esteroides, Hidrocarburos aromáticos y Porfirinas (Demaison, 1991). Todos ellos provenientes de una inmensa variedad de metabolitos primarios y secundarios de origen vegetal, de hongos, algas, líquenes y bacterias, que han sufrido ciclizaciones, fraccionamientos, condensaciones, reducciones, sustituciones químicas, saturaciones y alargamientos estructurales (Nakanishi, 1974).

Los Biomarcadores son compuestos orgánicos presentes en la geoesfera, cuyas estructuras químicas están íntimamente relacionadas con las estructuras de las sustancias precursoras, que a su vez provienen del material fuente del petróleo fósil.

2. EXTRACCION

Paralelamente con el avance en la perfección de las técnicas cromatográficas y de espectrometría, se descubrieron nuevos biomarcadores, y se confirmaron las estructuras químicas de los ya analizados por otras técnicas químicas elementales. En las primeras etapas del desarrollo de la cromatografía, fue muy útil la cromatografía de columna (columnas empacadas), seguida de tecnología de alta resolución, baja actividad y que acompañada del incremento en las mejoras de las técnicas de masas, facilitaron la identificación de los biomarcadores e incrementó la posibilidad de

identificar mas cantidad de biomarcadores posibles en esas mezclas de hidrocarburos.

La extracción de los marcadores biológicos está prácticamente determinada por el tipo de muestra, que hace diferir el esquema de extracción. Por lo general, consiste en el empleo de solventes orgánicos que arrastran los componentes por una columna cromatográfica, para obtener compuestos puros, los cuales se someten a análisis espectrométrico de masas, Infra-rojo y de resonancia nuclear magnética de Carbono o de Hidrógeno. Estos esquemas pueden verse en las **Figuras 2, 3, 4 y 5.**

FIGURA 1
Origen de Marcadores Biológicos

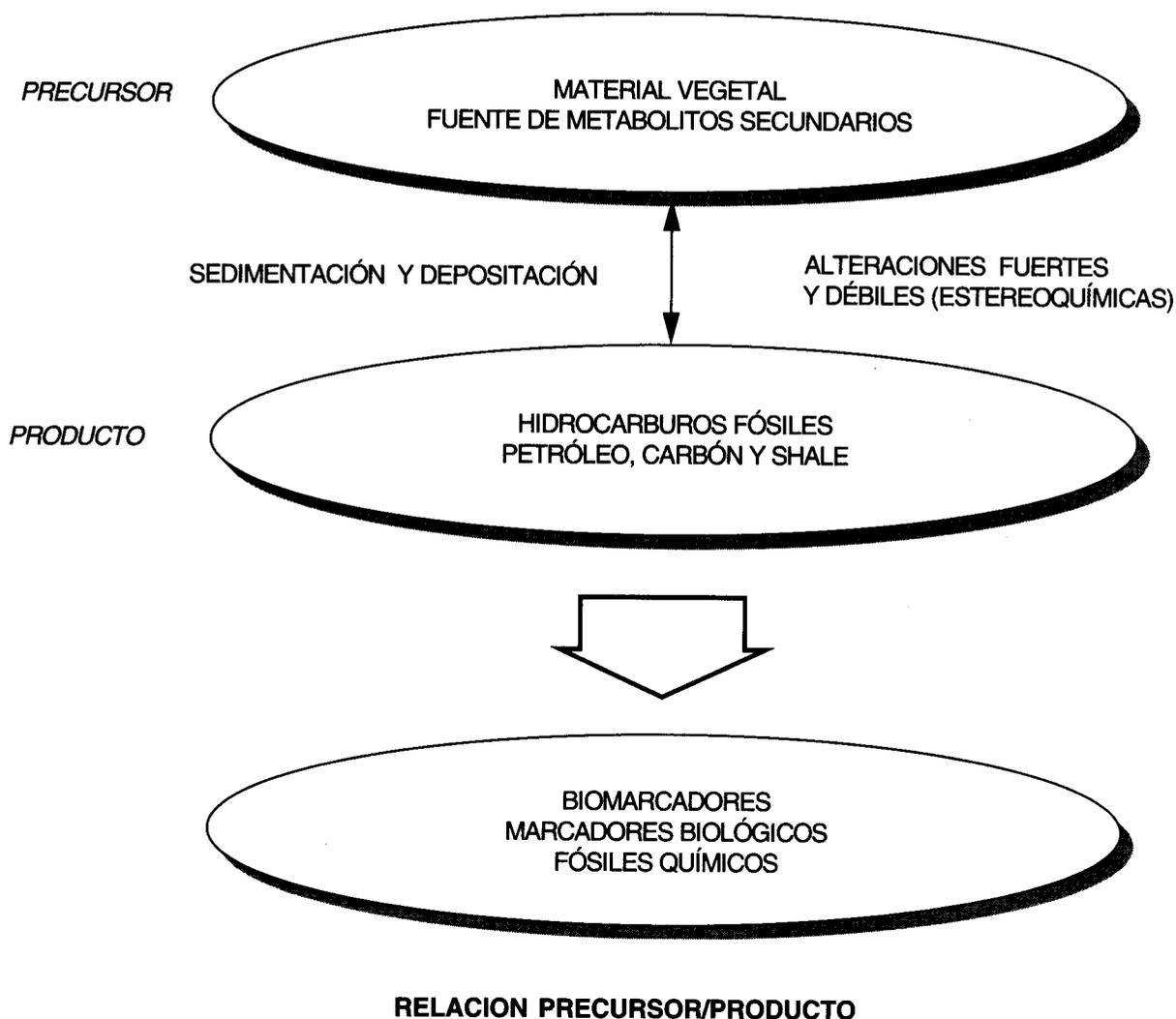


FIGURA 2
Método General de Extracción e Identificación de Biomarcadores

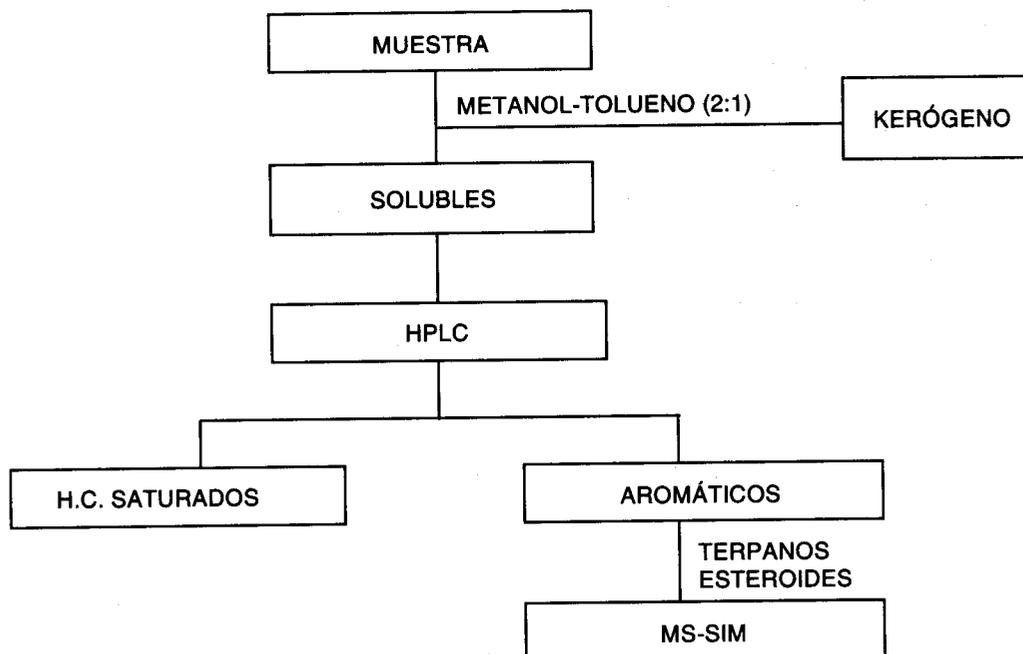


FIGURA 3
Extracción de Biomarcadores en crudo

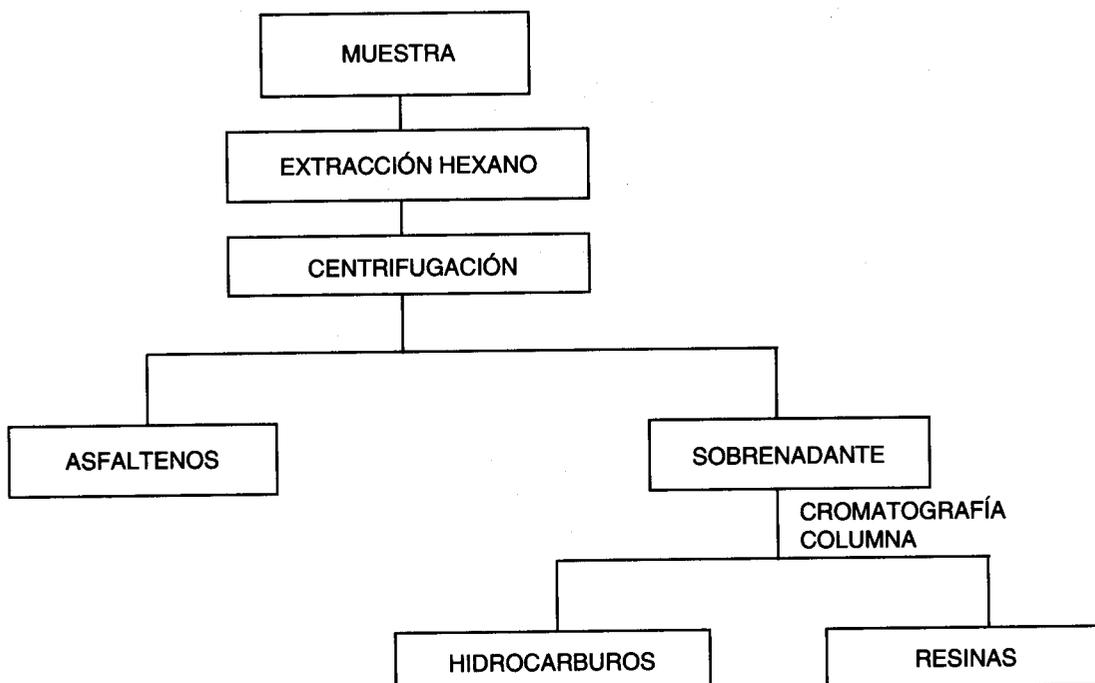


FIGURA 4
Extracción de Biomarcadores en Rocas Fuente

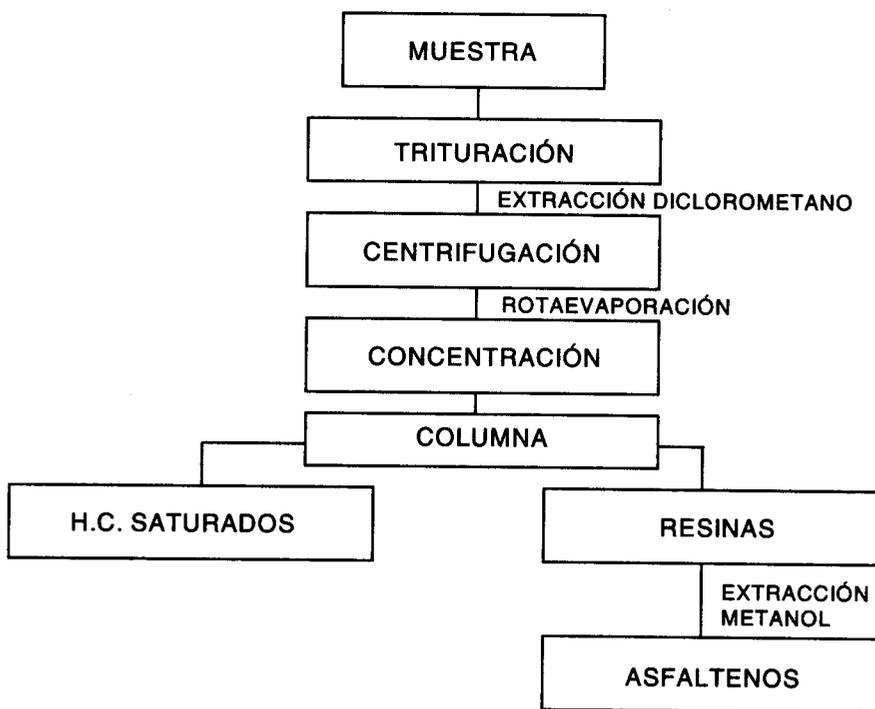
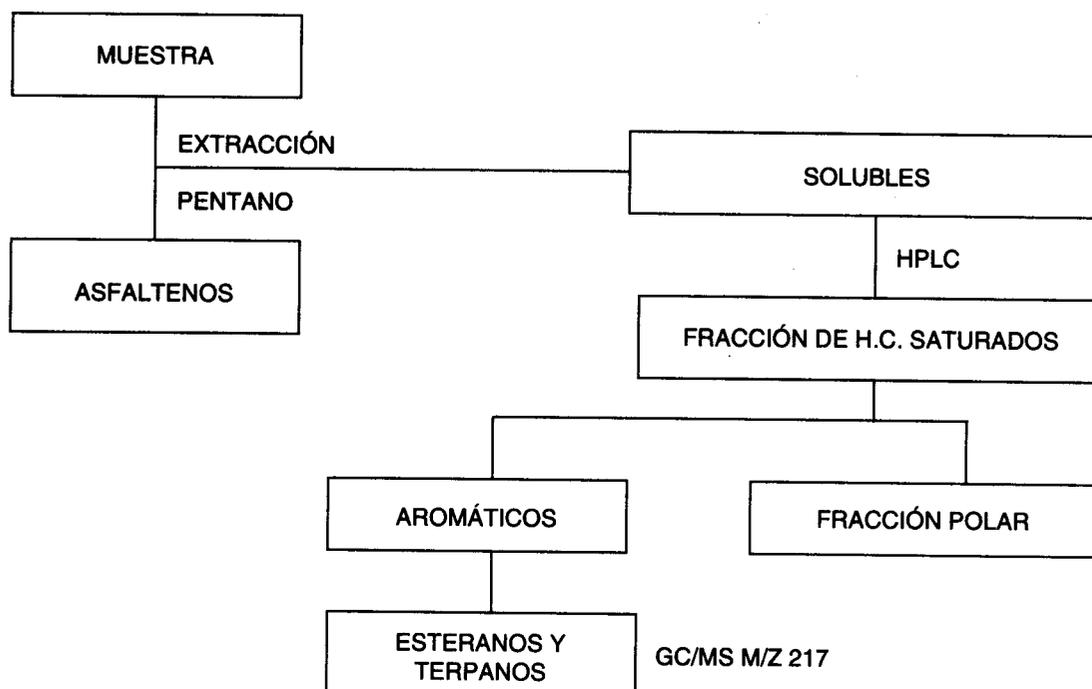


FIGURA 5
Extracción de Biomarcadores desde la Fase Orgánica del Crudo



Tres aspectos han contribuido al incremento en las investigaciones sobre biomarcadores: los avances en la capacidad analítica instrumental, comprensión de mecanismos de transformación de precursores y el incremento en el número de grupos interdisciplinarios dedicados a investigarlos.

3. BIOMARCADORES MAS IMPORTANTES

Todo lo anterior, sumado a la cantidad de muestras de petróleo, carbones y shale, y al creciente interés geoquímico, ha hecho que el estudio de los biomarcadores provea un área de sumo interés en la investigación y producción del petróleo. Los principales biomarcadores estudiados hasta el presente son los siguientes:

3.1 n-Alcanos

Los n-Alcanos son hidrocarburos saturados, fácilmente identificables, abundantes en muestras de combustibles y se emplean para inferir la fuente de material orgánico de una muestra. Se encuentra que los alcanos de número impar de carbonos ($n-C_{27}$, C_{29} , C_{31}) son mas abundantes que los de número par ($n-C_{28}$, C_{30}) en las parafinas, lo que indica el predominio de material terrestre como posible origen del crudo y cuando es mayor el número de alcanos $n-C_{17}$, indica predominio de fitoplancton en su origen.

Cuatro factores determinan la distribución de los n-alcanos en un combustible fósil:

- * Fuente de precursores químicos o metabolitos primarios y secundarios.
- * Madurez del crudo.
- * Biodegradación de los metabolitos precursores.
- * Migración de alcanos.

Un predominio de n-alcanos en la región $n-C_{16}-C_{24}$, sin predominio impar/par, indica una significativa contribución de material orgánico bacteriano a un sedimento, que se confirma por la presencia de hidrocarburos ramificados.

En la medida en que la maduración de un sedimento o del material precursor del combustible fósil se incrementa, la distribución de los n-alcanos cambia, y mucho de su material fuente se pierde. La distribución de n-alcanos con un marcado predominio impar/par se encuentra en muestras de baja maduración. A medida que el proceso de maduración progresa, los n-alcanos tienden a convertirse en alcanos de bajo número de carbonos, hasta llegar a producir hidrocarburos ligeros y metano. A estos niveles de maduración, la distribución de los n-alcanos es de poco uso como indicador de madurez.

Se piensa que los alcanos C_{impar} son formados de la decarboxilación (pérdida de CO_2) de ácidos grasos C_{par} . La pirólisis de n-Alcoholes C_{par} , presentes en los vegetales, producen alcanos y alquenos de C_{par} y C_{impar} . (Barth, 1993).

La biodegradación influye la distribución de n-alcanos en combustibles fósiles. En las primeras etapas de degradación bacteriana, ocurre la remoción de alcanos de bajo peso molecular, seguida de la remoción de alcanos $C_{16}-C_{25}$ y mayores. Por lo general, la degradación bacteriana es seguida del lavado o lixiviado con agua, que dispersa y distribuye de manera no uniforme estos hidrocarburos en el crudo. La variación en la actividad microbiana en la diagénesis del material orgánico contribuye a la variación de estos hidrocarburos en el crudo.

Otra forma de distribución de los alcanos es mediante la migración, dado que los alcanos de bajo peso molecular son móviles y migran muy fácil. Esto es comprensible, si se piensa que hidrocarburos de alto peso molecular son lentos en su difusión, repartición y cuya alta viscosidad les hace lentos para fluir.

La distribución de los alcanos ha servido para diferenciar dos tipos de crudos australianos, uno con una base nafténica parafínica y otra nafténica. Las olefinas no son componentes reportados comúnmente en crudos, pues son muy reactivos y no son estables en procesos de maduración, aun cuando sí en petróleos hidrotermales, lo que hace pensar su origen en un detritus biológico alterado térmicamente.

La distribución de n-alcanos en rocas fuente se usa para indicar grado de maduración. Alcanos de alto peso molecular sin preferencias par o impar,

se encuentran en rocas del Paleozóico, cuyo origen son lípidos bacterianos. La presencia de alcanos de alto peso molecular con predominio impar C_{27} - C_{31} es indicativo de rocas del Mesozoico y del Cretáceo. Estas distribuciones se relacionan con la presencia de plantas desarrolladas, en especial de las angiospermas (Nakanishi, 1974).

Distribución de n-alcanos con predominio par C_{18} - C_{30} ocurre especialmente en carbonatos y evaporitas del Cretáceo o del Terciario. La distribución de n-alcanos de peso molecular medio, con predominio impar C_{11} - C_{19} se presenta en rocas del Paleozóico bajo o medio, provenientes de ácidos grasos saturados. Un fuerte predominio de n-alcanos C_{15} - C_{17} se encuentran en sedimentos derivados de lípidos sintetizados por fitoplancton o algas bénticas (Philp, 1988).

Los n-alcanos son abundantes en los extractos de Carbonos como consecuencia del aporte de parafinas vegetales.

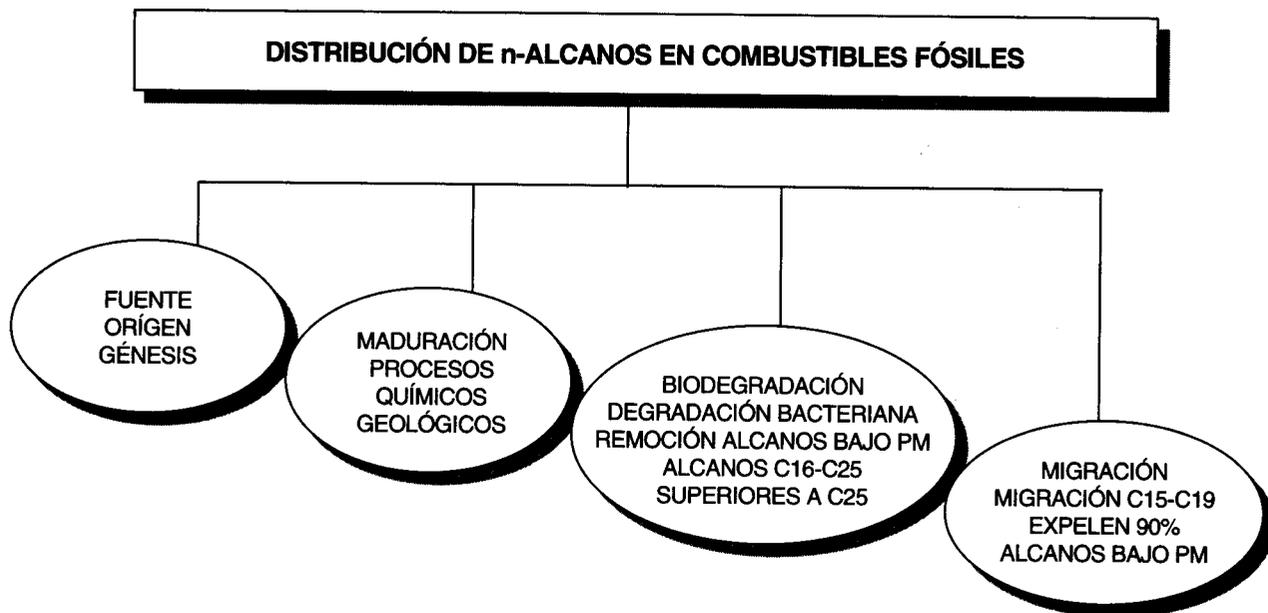
3.2 Isoprenoides

Los isoprenoides están en menor concentración que los n-alcanos en los extractos de crudos. Su identificación hace necesario emplear y combinar técnicas de cromatografía (GC), masas (MS), monitoreo con ión simple (SIM) y detección con ión múltiple (MID). Estas combinaciones han hecho posible ampliar la cantidad y variedad de isoprenoides identificados.

Los Isoprenoides son empleados en muchos estudios de exploración, que incluyen identificación de la fuente, medidas e índices de maduración y estudios de correlación. Los isoprenoides no han sido ampliamente usados en otras áreas de producción de combustibles fósiles.

Los Isoprenoides son compuestos químicos formados por combinaciones de varias unidades de Isopreno. Estas unidades se pueden unir de tres maneras posibles: cabeza-cola, cola-cola y cabeza-cabeza (Figura 6). Los isoprenoides cabeza-cola

FIGURA 6
Los n-Alcanos como Biomarcados



LOS N-ALCANOS PERMITEN INFERIR LA FUENTE DE MATERIAL ORGÁNICO, SE EMPLEAN POR SU ABUNDANCIA Y FÁCIL

DETECCIÓN POR CG/MS.

LOS C_n PAR SON MENOS ABUNDANTES C_{28} - C_{30}

LOS C_n IMPAR SON MÁS ABUNDANTES C_{27} - C_{29} - C_{31}

RELACIÓN PAR/IMPAR SIN PREDOMINIO SIGNIF. APORTE MATERIAL BACTERIAL

RELACIÓN PAR/IMPAR PREDOMINANTE, MUESTRAS DE BAJA MADURACIÓN.

son los más abundantes e incluyen el Pristano, Fitano y otros miembros de una serie homóloga C_{40} , presentan ramificaciones en las posiciones 3, 7, 11, 15 en vez de las posiciones normales de los isoprenoides regulares 2, 6, 10, 14. Isoprenoides cola-cola encontrados en combustibles fósiles incluyen el Escualano, perhidro—caroteno y Licopano, que tienen un precursor común insaturado (Fessenden, 1984).

Los isoprenoides cabeza-cabeza se encuentran en pocas muestras, pero se les encuentra en petróleo crudo, productos de degradación de kerógeno y en paredes celulares de bacterias de la serie Calderiella.

Los isoprenoides regulares C_{13} - C_{20} están presentes en carbón y aceites a relativas altas concentraciones y son fácilmente detectables por GC. La fuente de estos isoprenoides es el Fitol (componente de la Clorofila).

El Pristano se forma preferencialmente en ambientes sedimentarios oxidantes y el fitano proveniente de la clorofila, se forma en ambientes más reductores deltáicos o marinos. Lo que se presta para que la relación Pristano/Fitano se emplee para indicar tipos de ambientes.

Las relaciones Pristano/Fitano, Pristano/ C_{17} y Fitano/ C_{18} se emplean en estudios de combustibles fósiles para obtener información de ambientes depositacionales, como parámetros de correlación en crudos y en estudios de rocas fuente. La relación Pristano/Fitano se emplea porque el Pristano tiene dos centros quirales y tres posibles estereoisómeros. Se han observado cambios secuenciales después de la isomerización del pristano, que se emplean como indicadores de madurez relativa de las muestras. Los compuestos 1-Pristeno y 2-Pristeno se presentan en la pirólisis de muestras de carbón y de shale. Se cree que el precursor de 1-pristeno es el mismo del pristano y del Fitano, formados bajo condiciones geológicas similares, encontrados en muestras de Carbón (Killops, 1991).

Los isoprenoides del tipo cola-cola se presentan en menor número. Estos compuestos aún no se han usado como biomarcadores directamente, aun cuando la ciclización del escualeno a varios esteroides y triterpanos asegura la importancia de su estudio. El Escualeno se encuentra en muchos productos naturales y en bacterias tipo

Archaeobacteria, lo que podría ayudar a explicar su aporte en hidrocarburos saturados a los sedimentos y como fuente de escualeno a los combustibles fósiles. El C_{25} isoprenoide (2, 6, 10, 15, 19-pentametil-eicosano) se ha encontrado únicamente en el metanogeno Archaeobacteria, de tal forma que algunos investigadores lo proponen como biomarcador por la contribución de metanogeno a sedimentos marinos. El descubrimiento del Botryococano, compuesto sólo encontrado en un alga marina, *Botryococcus braunii*, permite proponer que los crudos son generados de material orgánico con relativa prehistoria cercana.

3.3 Sesquiterpenoides Bicíclicos

Su característica común, es poseer mínimo dos anillos tipo hexano fusionados, ramificados y sustituidos por grupos alquílicos cíclicos o no. Se han investigado poco en muestras de combustibles fósiles, pero se han detectado en investigaciones de exploración del petróleo. Para su detección e identificación se emplean combinaciones de técnicas GC/MS.

Un caso son las muestras degradadas de aceite de Gulf Coast (Bendoratis, 1975), donde se encontraron dos sesquiterpenoides bicíclicos, pero no se pudo precisar sus sustituyentes. Estos compuestos tienen como precursores a los triterpenos pentacíclicos, tales como la -amirina, que se descomponen durante los procesos de maduración. Otro de sus productos es el hexaHydrindano, que parece provenir de la degradación vía fragmentación de esteroides. En aceite crudo Australiano se determinaron por GC/MS/n.m.r.H. Drimano y Eudesmano. Los sesquiterpenoides basados en el Eudesmano son de amplia distribución en las plantas superiores, lo que permite evidenciar el aporte vegetal al crudo (Nakanishi, 1974). El origen de los sesquiterpenoides tipo Drimano es microbiano. Esta diferenciación se emplea para determinar el tipo de aporte de material al crudo.

Es posible que muchos de los isómeros presentes, sean producto del proceso de maduración de las muestras, lo que daría posibilidad de emplearlos como parámetros de maduración. Estos compuestos no son afectados por la biodegradación y complementarían estudios de maduración, dado que los Esteranos sí son afectados por la biodegradación, y se emplean como parámetros importantes en este tipo de investigación.

En la fracción alifática de muestras de Carbón Wyodak (Baset, 1980) se encontraron alquil-naftalenos, que incluyen Cadaleno (proveniente de la deshidrogenación de sesquiterpenos bicíclicos), también se han encontrado Cedrano y Cuparano en resinas fósiles y lignitas.

La cantidad de muestras de petróleo, carbones y shale, y al creciente interés geoquímico, ha hecho que el estudio de los biomarcadores provea un área de sumo interés en la investigación y producción del petróleo.

3.4 Diterpenoides

Los diterpenoides se caracterizan por presentar mínimo tres anillos tipo Hexano fusionados, sus precursores son los diterpenoides ácidos basados en los esqueletos tipo Abietano, Pimarano y Labdano. Los Diterpenoides se emplean como indicadores de material terrestre fuente, particularmente de resinas a aceites, rocas fuente y carbones. Su identificación se ha basado en datos espectrales de masas únicamente, en la mayoría de los casos donde han sido reportados son estudios sobre Carbones (Killops, 1991).

Se han identificado mediante técnicas geoquímicas y petrográficas una amplia variedad de compuestos que incluyen Fillocladano, Kaurano (encontrados en kauriconíferas), Norabietano y Norpimarano constituyentes comunes en resinas fósiles y lignitas.

Los diterpanos se encuentran en carbones y lignitas en las primeras etapas de carbonificación, pero están ausentes en la bituminización y altas etapas de carbonificación. Esto se explica por el hecho de que en las etapas lejanas de carbonificación ocurren desfuncionalizaciones que forman diterpanos hidrocarburos saturados, mientras que en altas etapas de carbonificación ocurren aromatizaciones y las estructuras deterpénicas son convertidas en fenantrenos metil-sustituidos y en otros componentes aromáticos. Estos compuestos se podrían emplear como parámetros de carbonificación.

Los hidrocarburos diterpenoides han sido reportados en productos de licuefacción de carbones, pero en las condiciones de licuefacción se pueden

formar antrenos, antracenos y naftalenos. A bajas temperaturas en los procesos de licuefacción se han detectado terpanos tricíclicos en el rango C_{17} - C_{26} .

3.5 Terpanos Tricíclicos Extendidos

Estos compuestos parecen tener un origen marino, se identifican rápidamente por GC/MS/MID, particularmente por la presencia del ión a m/z 191 y de la serie extendida C_{19} a C_{30} . Se ha propuesto como precursor al triciclo-hexaprenol, formado anaeróbicamente desde el componente universal celular hexaprenol. El compuesto saturado ha sido encontrado tanto en petróleo como en la fracción lipídica de Archaeobacteria. La serie de hidrocarburos tricíclicos encontrada, extendida desde el rango C_{19} - C_{30} al C_{19} - C_{45} , soporta el origen biogénico de los terpanos tricíclicos, provenientes de la ciclización de poliprenoles regulares presentes en las membranas bacteriales.

Como otro ejemplo está el precursor del terpano tricíclico C_{45} un alcohol isoprenoide C_{45} presente en las plantas. También se han reportado terpenoides cíclicos sulfóxidos y sulfuros en muestras de betúmen. Las alteraciones térmicas de las fracciones polares de aceites, tal como resinas y asfaltenos, producen terpanos tricíclicos (Barth, 1993).

La variación en la distribución de miembros individuales de estas series homólogas, hacen de los terpenoides tricíclicos una fuente invaluable como parámetro de correlación.

3.6 Terpanos Tetracíclicos

Son compuestos químicos caracterizados por la fusión de cuatro anillos tipo hexano. Son una nueva especie de biomarcadores. Detectados por GC/MS/MID y se caracterizan por la presencia del ión fragmento m/z 191. Se encuentran en esponjas marinas que actualmente crecen en bahía Nápoles, lo que sugiere un posible origen para los hidrocarburos tetracíclicos en la diagénesis de diterpenos contenidos por esponjas contemporáneas con los procesos de sedimentación de sedimentos arcillosos. Con datos espectrales y tiempos de retención en GC se han detectado componentes tipo Hop-17(21)-eno y trisnorHopan-21-ona.

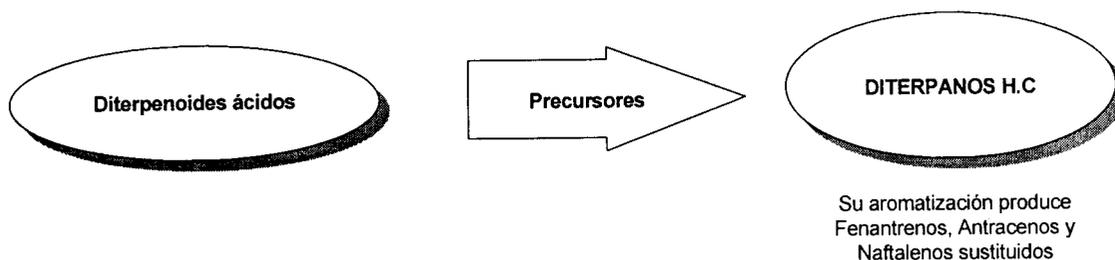
Para explicar la presencia de estos compuestos, se aplican teorías avanzadas que incluyen

FIGURA 7
Diterpenoides como Biomarcadores

SU PAPEL PRINCIPAL EN ESTUDIOS DE COMBUSTIBLES FÓSILES HA SIDO COMO INDICADORES DE MATERIAL FUENTE TERRESTRE, ROCAS FUENTE Y CARBÓN. SUS PRECURSORES SON DITERPENOIDES BASADOS EN LOS ESQUELETOS ABIETANO, PIMARANO Y LABDANO.

LA MAYORÍA DE LOS REPORTES DE SU PRESENCIA CONCERNEN A TRABAJOS DE CARBÓN.

LOS DITERPANOS SE ENCUENTRAN EN ESTUDIOS DE CARBÓN EN LA ETAPA LIGNITA Y ESTÁN AUSENTES EN LAS ETAPAS DE BITUMINIZACIÓN O ALTOS NIVELES DE CARBONIFICACIÓN, ÉSTO OBEDECE A QUE EN LAS PRIMERAS ETAPAS OCURRE LA DEFUNCIÓNALIZACIÓN QUÍMICA PARA FORMAR LOS DITERPANOS H.C SATURADOS



degradaciones termocatalíticas de los precursores del Hopano, apertura microbiana de los anillos E de los hopanoides, ciclización de los precursores de Escualeno que se detienen en el anillo D, para producir precursores tetracíclicos que podrían ser reducidos por procesos geoquímicos. Su origen probable por evolución térmica de triterpanos pentacíclicos, los hace ideales como parámetros de maduración térmica en estudios de exploración (Gijzel, 1992). También se cree que estos compuestos tiene un origen en el rompimiento secuencial de anillos terminales de precursores pentacíclicos durante la evolución térmica del petróleo.

3.7 Esteranos

Son derivados de los esteroides, compuestos ampliamente distribuidos en las plantas y microorganismos. Los esteroides C_{27} - C_{28} provienen de microorganismos marinos y los esteroides C_{29} de plantas superiores. Variaciones en las cadenas sustituyentes y en su estereoquímica se usan para obtener información específica de organismos fuente.

Los esteroides tienen por lo general enlace doble 5, 6 y ocurren naturalmente en el epímero 20R con configuración 14(H), 17(H). Cuando la diagénesis comienza, el doble enlace es hidrogenado y se genera un nuevo centro con una mezcla estereoquímica de 5(H) y 5(H) con predominio de 5 (H). A medida que el nivel de maduración se incrementa, los isómeros 14(H), 17(H) son formados como una mezcla de epímeros 20R y 20S. Por ser

estables térmicamente la estereoquímica 5(H) predomina y los componentes 5(H) están en menor cuantía. Estas interconversiones estereoquímicas se emplean como parámetros de madurez y para detectar efectos de biodegradación en crudos (Gijzel, 1992).

Para su identificación se emplean GC/MS/MID, se caracterizan por un pico m/z 217, presente en una cantidad apreciable de isómeros del Colestano: 13, 17-Dia-colestano (20S), 13, 17-Dia-colestano (20R), 13, 17-Dia-colestano (20S), 13, 17-Dia-colestano (20R), 24-metil-13, 17-Dia-colestano (20S), 24-metil-13, 17-Dia-colestano (20R), etc.

Un número de hidrocarburos aromáticos esteroidales han sido encontrados en crudos y rocas fuente. Básicamente hay dos tipos de esteroides mono-aromatizados, con aromatización de los anillos A y C, detectados por el ión m/z 239, empleados en correlaciones de maduración. La aromatización del anillo C ocurre en dos grandes grupos, C_{20} - C_{21} y C_{27} - C_{29} , los miembros de bajo peso son formados como resultado de los cambios debidos a los procesos de maduración de los miembros de alto peso molecular y la relación C_{20}/C_{27} se emplea como indicador de maduración.

Mediante estudios de alteración térmica en laboratorio, se comprueba el efecto de la temperatura sobre la isomerización configuracional y aromatización de los hidrocarburos esteroidales. Con base en estas observaciones, se puede distinguir la historia térmica de las secuencias sedimentarias, por comparación de la isomerización a C_{20} en los

esteranos 5(H), 14(H), 17(H) y de la aromatización de los esteroides.

También se han encontrado esteroides tri-aromáticos en crudo y rocas fuente, que se pueden emplear como parámetros de maduración de crudos, dada la alta aromatización lograda en los procesos máximos de maduración.

3.8 Hidrocarburos Aromáticos

Se encuentran en cantidades apreciables en crudos, son relacionados a esteroides y triterpenoides provenientes de material biológico y son de particular uso, por la comparación estructural con sus precursores. La presencia de aromáticos en una muestra es indicio del grado de maduración térmica de material orgánico fuente.

Los alquil-bencenos son derivados de los carotenoides, y la disminución de su concentración corre paralela al incremento de la maduración de muestras de carbón.

3.9 Porfirinas

La primera clase de compuestos usados como marcadores biológicos, fueron las Porfirinas, que permitieron plantear la hipótesis sobre el origen del petróleo, proveniente de remanentes orgánicos de plantas y animales.

Las porfirinas provienen de la degradación y desfuncionalización de la Clorofila. Actualmente se separan empleando columnas de capilaridad con derivados de sílica (IV) bis(trimetil-siloxy), en cromatografía HPLC. Las porfirinas están ampliamente distribuidas en carbones, proveniente de clorofila de plantas y bacterias. Cinco series de metaloporfirinas se observan en un rango C_{25} - C_{60} aisladas por HPLC e identificadas por MS.

La especificidad de la distribución de las porfirinas se reconoce como una fuente de potenciales correlaciones geoquímicas de madurez de crudos, provee información sobre el material fuente y tiene gran importancia en la investigación, exploración y explotación del petróleo.

3.10 Triterpanos

Los triterpanos son los biomarcadores más diversificados estructuralmente, empleados como indicadores de madurez, fuentes, migración y biodegradación.

Presentan dos tipos: Triterpanos pentacíclicos basados en el esqueleto del Hopano y Moretanos relacionados, y aquellos que no tienen este tipo de estructura.

3.10.1 Triterpanos basados en el Hopano

Sus precursores están ampliamente distribuidos en bacterias y ciano-bacterias (algas verde-azules), árboles tropicales y líquenes. Entre los precursores están el Diploteno, compuesto encontrado en organismos contemporáneos, y el C_{35} tetrahidroxi-hopano encontrado en organismos de sedimentos recientes.

Los Hopanos saturados se identifican por GC/MS/MID, con fragmentos mayoritarios de m/z 191 y m/z 148 + Radical alquílico. Variaciones en las abundancias relativas de estos dos iones son diagnósticos en la determinación estereoquímica en las posiciones C_{17} y C_{21} de la molécula padre. El precursor tiene la estereoquímica 17(H), 21(H), menos estable termodinámicamente que la estereoquímica 17(H), 21(H). La diagénesis y maduración del material orgánico que contiene estos precursores, llevan a la defuncionalización y formación de Hopanos saturados con la estereoquímica mas estable 17(H), 21(H), encontrada en la mayoría de los hopanos en crudos y rocas fuente maduras. Simultáneamente aparecen los Moretanos, que son Hopanos con la configuración 17(H), 21(H) (McCaffrey, 1994).

Muestras de baja maduración, son ricas en la configuración hopano 17(H), 21(H). A medida que la maduración aumenta los isómeros 17(H), 21(H) predominan. Cambios en la distribución del Hopano, como resultado del grado de madurez, se emplean para determinar la maduración de las rocas fuente y su capacidad para generar petróleo.

3.10.2 Otros Triterpanos

Otros triterpanos detectados, incluye los Lupanos, Oleananos, Fernanos y Ursanos, también son empleados como biomarcadores. Para su identificación se emplean GC/MS/n.m.r.H. Estos compuestos se encuentran en cantidades apreciables en carbones y en aceites de material fuente con origen terrestre, pues sus precursores están ampliamente distribuidos en las plantas superiores.

Lupanos: Estructuralmente similares a los Hopanos, con sustituyente en C_{19} y no en C_{21} , con las

técnicas analíticas GC/MS/n.m.r.H se identificó el 17(H)-23,28 bis-norLupano en sedimentos terciarios de muestras del canal del Suez (McCaffrey, 1994).

Oleananos, Fernanos y Ursanos: Se han encontrado Oleananos en muestras en el Delta Niger (Nigeria), con diferencias en la distribución, lo que coadyuda a interpretarse como diferencias en el aporte de material vegetal a partes distintas de una misma zona. Se encontraron Fernanos y Ursanos en muestras de Carbón café, que evidencia la participación vegetal en tales carbones y en lignitas (Philp, 1988).

BIBLIOGRAFIA

- Barth y K. Bjorlykee. 1993. Organic acids from rock maturation generation, potenciales, transport mechanism and relevance for mineral diagenesis. *Applied Geochemistry*. Jul. Vol. 8 n 4. p.p 325-338.
- Demaison, Gerard y Bradley Huizinga. 1991. Genetic classification of petroleum system. *AAPG Bulletin*. Vol. 75 n 10. Oct. p.p. 1626-1643.
- Fessenden, R. y Joan Fessenden. 1983. *Química Orgánica*. México, Grupo Editorial Iberoamérica. 1078 p.
- Gijzel, Van, C.R. Robinson, M.A. Smith, K.K. Bissada, Y. Lerche y Jianchang Lin. 1992. Thermal history modeling of the Georges Bank U.S.A.: Thermal inversion of transmittance color index (ICI) and Vitrinite Reflectance (VR) data. *Applied Geochemistry*. March. Vol. 7 n 2. p.p 135-144.
- Kanev, Sergei. 1994. Oils and Hydrocarbon source rocks of the Baltic Synechise. *Oil-Gas Journal*. July. Vol. 11 p.p. 69-74.
- Killops, S.D., M.S. Massond y A.C. Scott. 1991. Biomarker characterization of an oil and its possible source rock from offshore Korea Bay Basin. *Applied Geochemistry*. Vol. 6 n 2. p.p 159-168
- McCaffrey, M., Jeremy Dahl, P. Sundararaman, J.M. Moldowan y Martin Schoell. 1994. Source rock quality determination from oil Biomarkers II: A case study using tertiary-reservoired Beaufort Sea oils. *AAPG Bulletin*. Vol. 78 n 10. Oct. p.p. 1527-1540.
- McCaffrey, M., Jeremy Dahl, P. Sundararaman, J.M. Moldowan, S.C. Teerman y C.E. Stelling. 1994. Source rock quality determination from oil Biomarkers I: A new Geochemical Technique. *AAPG Bulletin*. Vol. 78 n 10. Oct. p.p. 1507-1526.
- Philp, Paul. 1988. Biological markers in fossil fuel production. *Treatise of Petroleum geology Reprint Series*. num 8 *Geochemistry*. p.p. 337-390.
- Nakanishi, K., T. Goto, S. Ito, S. Natori, S. Nozoe. 1974. *Natural Products Chemistry*. Vol. 1. New York: Academic Press. 562 p.
- Probst, J.L, J. Mortatti y Y. Tardy. 1994. Carbon River fluxes and Weathering CO₂ consumption in the Congo and Amazon river basins. *Applied Geochemistry*. February. Vol. 9 n 1. p.p 1-14.