

**IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN POR GC-QqQ-MS DE
BIOMARCADORES SATURADOS EN ROCAS BITUMINOSAS Y CRUDOS
BIODEGRADADOS**

TAYLOR SHARLOTTE MOTTA PARADA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
MAESTRÍA EN QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

**IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN POR GC-QqQ-MS DE
BIOMARCADORES SATURADOS EN ROCAS BITUMINOSAS Y CRUDOS
BIODEGRADADOS**

TAYLOR SHARLOTTE MOTTA PARADA

Trabajo presentado para optar por el título de Magíster en Química

Directora:

ELENA STASHENKO

Doctora en Química

Co-director:

JAIRO RENÉ MARTÍNEZ

Doctora en Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

MAESTRÍA EN QUÍMICA

BUCARAMANGA

2017

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	21
1. MARCO TEÓRICO	23
1.1 BIOMARCADORES	23
1.2 ENTERRAMIENTO DE LA MATERIA ORGÁNICA.....	33
1.3 BIOMARCADORES EN LA DETERMINACIÓN DEL TIPO DE MATERIA ORGÁNICA.....	35
1.4 BIOMARCADORES COMO INDICADORES DE LA MADUREZ TÉRMICA DE LA MATERIA ORGÁNICA.	36
1.5 BIOMARCADORES COMO INDICADORES DEL AMBIENTE DE DEPOSICIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA.	37
1.6 BIODEGRADACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA.....	38
1.7 CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADA A ESPECTROMETRÍA DE MASAS: SISTEMA TÁNDEM DE TRIPLE CUADRUPOLO.....	39
2. ESTADO DEL ARTE.....	43
3. CIENCIOMETRÍA	48
3.1 BASE DE DATOS <i>Scopus</i> (ELSEVIER)	48
4. METODOLOGÍA	55
4.1. MUESTRAS.....	56
4.1.1 Generalidades de las áreas de estudio.....	56
4.2 MATERIALES Y REACTIVOS	62
4.3 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA	63
4.3.1 Evaluación de la extracción de bitumen para muestras de roca	63
4.3.2 MSPD por lotes.....	64
4.3.3 MSPD en continuo	64

4.3.4 Precipitación de asfaltenos para extractos de rocas y crudos	65
4.3.5 Separación de hidrocarburos saturados por cromatografía líquida de elución a partir de los maltenos.....	65
4.3.6 Obtención de la fracción saturada ocluida en asfaltenos de crudos biodegradados	66
4.3.7 Tratamiento de la fracción saturada con zeolita.....	66
4.4 ANÁLISIS INSTRUMENTAL	67
4.4.1 Análisis por espectroscopia FT-IR	67
4.4.2 Análisis por GC-FID	68
4.4.3 Análisis por GC-MS y GC-MS/MS	69
4.5 ANÁLISIS DE DATOS	72
4.5.1 Análisis cualitativo.....	72
4.5.2 Análisis cuantitativo	72
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	74
5.1 ROCAS SEDIMENTARIAS	74
5.1.1 Extracción de la materia orgánica.....	74
5.1.2 Análisis Instrumental de hidrocarburos saturados en rocas.....	81
5.2 CRUDOS BIODEGRADADOS.....	102
5.2.1 Resultados del método SARA para crudos biodegradados	102
5.2.2 Análisis Instrumental de hidrocarburos saturados en crudos biodegradados.	103
5.2.3 Comparación de resultados obtenidos por técnicas de monitoreo de ion(es) seleccionado(s) Vs el monitoreo de reacciones múltiples en GC-MS.....	115
5.3 CUANTIFICACIÓN POR EL MÉTODO DE ESTÁNDAR INTERNO	119
5.4 EFECTO MATRIZ EN LA CUANTIFICACIÓN DE BIOMARCADORES SATURADOS.....	122
5.5 PRUEBA DE INTERLABORATORIO.....	124
6. CONCLUSIONES	126
7. RECOMENDACIONES.....	128
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	129

BIBLIOGRAFÍA..... 145
ANEXOS 160

LISTA DE FIGURAS

PÁG.

Figura 1. Clasificación química de los biomarcadores saturados, según su estructura molecular y el número de átomos de carbono ⁶	24
Figura 2. Fitol, como precursor de pristano, en sus diferentes configuraciones estereoquímicas ⁷	28
Figura 3. Estructura del botriococano (C ₃₀)	29
Figura 4. Configuración de los hopanos (3, 4 y 5) en crudos y rocas sedimentarias, provenientes del bacteriohopanetetrol (1), transformado en la etapa de diagénesis a la forma $\beta\beta$ 22R (2).....	29
Figura 5. Biomarcadores (esteranos) obtenidos en el enterramiento de la materia orgánica y sus respectivos precursores biológicos	31
Figura 6. Configuración geológica de los esteranos en crudos y rocas sedimentarias (3, 4 y 5), proveniente de esteroides α 20R (1), presentes en organismos eucariotas, transformado en la etapa de diagénesis a la forma $\beta\beta$ 22R (2).	32
Figura 7. Bacteriohopanotetrol (hopanoide en procariontas) y el colesterol (un esteroide en eucariotas) son similares en tamaño y carácter anfipático; ambos son componentes esenciales en las membranas de los lípidos de los organismos vivos.....	33
Figura 8. Transformación térmica del kerógeno. La generación de hidrocarburos en las rocas generadoras se controla principalmente por la temperatura, dividida en tres procesos generales: 1). Diagénesis, 2). Catagénesis y 3). Metagénesis. Los procesos térmicos pueden variar, según el tipo de kerógeno.	34
Figura 9. Configuración instrumental y modo de operación del sistema QqQ operado en modo MRM.	42

Figura 10. Relación entre el año y el número de publicaciones sobre biomarcadores saturados, esteranos, hopanos y terpanos tricíclicos.....	49
Figura 11. Relación entre las revistas científicas y el número de publicaciones sobre biomarcadores saturados, esteranos, hopanos y terpanos tricíclicos.....	50
Figura 12. Relación entre el área de investigación y el número de publicaciones sobre biomarcadores, esteranos, hopanos y terpanos tricíclicos.....	51
Figura 13. Relación del país y el número de publicaciones sobre biomarcadores saturados, esteranos, hopanos y terpanos tetracíclicos.	52
Figura 14. Relación entre el año y el número de publicaciones sobre biomarcadores ocluidos (esteranos/hopanos) y el petróleo.....	53
Figura 15. Relación del país y el número de publicaciones sobre biomarcadores ocluidos (esteranos/hopanos) y el petróleo.	54
Figura 16. Esquema de la metodología del presente trabajo.....	55
Figura 17. Cuenca de los Llanos Orientales	57
Figura 18. Columna estratigráfica generalizada de la cuenca de los Llanos Orientales (ANH, 2012).....	58
Figura 19. Cuenca del Valle Medio del Magdalena. Integración Geológica de la Digitalización y Análisis de Núcleos (ANH, 2012).	59
Figura 20. Columna estratigráfica generalizada de la cuenca del Valle Medio del Magdalena.....	61
Figura 21. Espectrómetro <i>Agilent Cary 630 FT-IR</i>	67
Figura 22. Cromatógrafo de gases <i>Agilent Technologies 6890N Series GC System</i> , acoplado a un detector de ionización en llama (FID), equipado con un puerto de inyección <i>split/splitless</i> y un inyector automático <i>Agilent 7863B Series</i> .68	68
Figura 23. Cromatógrafo <i>AT 7890N</i> acoplado a un detector de masas triple cuadrupolo (QqQ) <i>AT 7000</i>	69
Figura 24. Cantidad de materia orgánica extraída por MSPD en continuo Vs por Soxhlet e influencia del tamaño de grano (n=2), empleando como mezcla de solventes de extracción diclorometano:metanol (9:1,v/v) y como agente	

dispersante arena de mar, en la relación roca pulverizada: arena de mar (1:1, v/v).	75
Figura 25. Extracción por MSPD en continuo de materia orgánica en muestras de rocas fosfáticas con porcentajes de materia orgánica menor que 0.5%, para un tamaño de grano de 250-1000 μm , usando arena de mar como agente dispersante y una mezcla DCM: MeOH (9:1, v/v) como solvente de extracción durante 6 h. ...	77
Figura 26. Extracción por MSPD en continuo de materia orgánica en muestra de roca sedimentaria fosfática evaluada de dos cantidades de muestra, usando arena de mar como agente dispersante y una mezcla DCM:MeOH (9:1, v/v) como solvente de extracción (n=2).	78
Figura 27. Apariencia de las fracciones de hidrocarburos presentes en el bitumen. La zona clara (color blanco corresponde a la fase estacionaria), es la franja donde eluye la fracción saturada. Las franjas oscuras corresponden a los hidrocarburos aromáticos y polares.	80
Figura 28. Espectro IR de la fracción saturada de un extracto de roca sedimentaria obtenido.	82
Figura 29. Espectro IR del 5 β (H)-colano.	82
Figura 30. Perfil cromatográfico, obtenido por GC-FID, de la fracción saturada sin tratamiento con zeolita ZSM-5. Columna DB-5MS (60 m x 0,25 mm x 0,25 μm), <i>split</i> 1:30.	84
Figura 31. Perfil cromatográfico, obtenido por GC-FID de la fracción saturada después de su tratamiento con zeolita ZSM-5. Columna DB-5MS (60 m x 0,25 mm x 0,25 μm), <i>split</i> 1:30.	85
Figura 32. Respuesta obtenida con varias energías de colisiones activadas: 0, 5, 10 y 15 eV, para terpanos tricíclicos (C19-C25) en el análisis por GC-QqQ-MS (modo MRM, n=3) en un extracto aislado de una roca sedimentaria de la formación La Luna (fracción saturada).	87
Figura 33. Respuesta obtenida con varias energías de colisiones activadas: 0, 5, 10 y 15 eV, para hopanos (C27-C31) en el análisis por GC-QqQ-MS (modo	

MRM, n=3) en un extracto aislado de una roca sedimentaria de la formación La Luna (fracción saturada).	87
Figura 34. Respuesta obtenida con varias energías de colisiones activadas: 0, 5, 10 y 15 eV, para esteranos/ diasteranos (C28-C29) en el análisis por GC-QqQ-MS (modo MRM, n=3) en un extracto saturado aislada de una roca sedimentaria de la formación La Luna (fracción saturada).	88
Figura 35. Perfil cromatográfico de los triterpanos obtenido por GC-QqQ-MS operado en modo MRM (Energía de colisión de 5 eV) del extracto aislado de una muestra de estudio tipo <i>Shale</i> de la formación La Luna (fracción saturada).	89
Figura 36. Perfil cromatográfico de hopanos, obtenido por GC-QqQ-MS operado en modo MRM (Energía de colisión de 5 eV) del extracto aislado de una muestra de estudio tipo <i>Shale</i> de la formación La Luna (fracción saturada).	90
Figura 37. Perfil cromatográfico de esteranos, obtenido por GC-QqQ-MS operado en modo MRM (Energía de colisión de 5 eV) del extracto aislado de una muestra de estudio tipo <i>Shale</i> de la formación La Luna (fracción saturada).	91
Figura 38. Porcentajes de materia orgánica extraída de rocas sedimentarias. Muestras por debajo de la línea roja se excluyeron del proceso de identificación y cuantificación de biomarcadores saturados.	92
Figura 39. Terpanos tricíclicos C26/C25 Vs terpanos tricíclicos C19/C23 para rocas sedimentarias.	93
Figura 40. Hopanos/esteranos Vs poliprenoides tricíclicos/ diasteranos C27, para rocas sedimentarias.	94
Figura 41. Relación entre esteranos C29 (%) Vs esteranos C27 (%), para rocas sedimentarias.	95
Figura 42. Hopanos C35/C34 Vs diasteranos/esteranos, para rocas sedimentarias.	96
Figura 43. Ts/Tm Vs (Gam/H30), para rocas sedimentarias.	97
Figura 44. Esteranos C29 20S/(20S+20R) Vs esteranos C29 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$, para rocas sedimentarias.	98

Figura 45. Terpanos tricíclicos C26/C25 Vs terpanos tricíclicos C19/C23. Comparación de resultados obtenidos con los métodos de extracción MSPD en continuo y Soxhlet en rocas bituminosas.	100
Figura 46. Esteranos C29,% Vs esteranos C27,%. Comparación entre MSPD en continuo y Soxhlet en rocas bituminosas.	101
Figura 47. Espectro IR de la fracción saturada de un crudo biodegradado Llanos 2.	103
Figura 48. Espectro IR del $\alpha\alpha\alpha(20S,24R/S)$ -etilcolestano.	104
Figura 49. Perfiles cromatográficos obtenidos por GC-QqQ-MS en modo MRM ($M^+ \rightarrow 191$) a 5 eV, de terpanos tricíclicos: A. Libres y B. Ocluidos. Las muestras fueron enriquecidas la con mezcla de estándares internos [$5\beta(H)$ -colano, d2-C27 $\alpha\alpha\alpha(20R)$ -colestano, d4-C27 $\alpha\alpha\alpha(20R)$ -colestano y d2-C29 $\alpha\alpha\alpha(20R)$ -etilcolestano].	106
Figura 50. Perfiles cromatográficos obtenidos por GC-QqQ-MS en modo MRM a 5 eV, de: A. Hopanos y B. Triterpanos ocluidos en asfaltenos (crudo VMM), superpuestos con un blanco de asfaltenos (fracción no tratada con $H_2O_2:CH_3COOH$). Muestras enriquecidas con mezcla de estándares internos [$5\beta(H)$ -colano, d2-C27 $\alpha\alpha\alpha(20R)$ -colestano, d4-C27 $\alpha\alpha\alpha(20R)$ -colestano y d2-C29 $\alpha\alpha\alpha(20R)$ -etil colestano].	107
Figura 51. Terpanos tricíclicos C26/C25 Vs Terpanos tricíclicos C19/C23, en crudos biodegradados.	109
Figura 52. Esteranos C29 Vs esteranos C27 en crudos biodegradados.	110
Figura 53. Hopanos/esteranos Vs poliprenoides tricíclicos/diasteranos C27, en crudos biodegradados.	111
Figura 54. Esteranos, C29 $20S/(20S+20R)$ Vs Esteranos, C29 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$, en crudos biodegradados.	112
Figura 55. Ts/Tm Vs esteranos C29 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$, en crudos biodegradados.	114
Figura 56. Perfil cromatográfico de los esteranos C27 y C29. A. Modo SIM (m/z 217); B. Transición MRM (m/z 400 \rightarrow 217) correspondiente a los esteranos C29; C. Transición MRM (m/z 372 \rightarrow 217) correspondiente a los esteranos C27.	116

Figura 57. Hopanos, C35/C34 Vs diasteranos/ esteranos.	118
Figura 58. Terpanos tricíclicos C26/C25 Vs terpanos tricíclicos C19/C23.	119

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Materiales, reactivos y disolventes.	62
Tabla 2. Transiciones monitoreadas por GC-QqQ-MS, operado en el modo de adquisición MRM.	70
Tabla 3. Resultados de la extracción por MSPD por lotes de muestra de roca bituminosa <i>Shale</i> de la formación La Luna (50 g), usando arena de mar como agente dispersante y una mezcla DCM:MeOH (9:1, v/v) de 250 mL (n=2).	76
Tabla 4. Porcentaje de fracción saturada obtenida de rocas sedimentarias por cromatografía en columna tipo Pasteur, usando como fase estacionaria gel de sílice activado y fase móvil <i>n</i> -hexano (4 mL).	79
Tabla 5. Asignación de las bandas IR de compuestos de la fracción saturada aislada de rocas sedimentarias.	83
Tabla 6. Resultados del método SARA para muestras de crudos biodegradados (n=2).	102
Tabla 7. Cuantificación de biomarcadores saturados en extractos de fracción saturada del crudo Llanos 2, empleando el método de estándar interno (n=2). ..	120
Tabla 8. Cuantificación de biomarcadores saturados en extractos de fracción saturada del crudo VMM, empleando el método de estándar interno (n=2).	121
Tabla 9. Cuantificación de terpanos tricíclicos por estandarización interna en extractos de rocas obtenidos por MSPD en continuo y por Soxhlet, usando GC-QqQ-MS en modo MRM (CE 5 eV).	123
Tabla 10. Cuantificación de hopanos por estandarización interna de extractos de rocas obtenidos por MSPD en continuo y Soxhlet, usando GC-QqQ-MS en modo MRM a 5 eV.	123

Tabla 11. Parámetros moleculares calculados en las pruebas interlaboratorio
CROM-MASS e ICP-Ecopetrol, para una muestra de crudo (n=5, para el ensayo
de la UIS)..... 125

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Perfiles cromatográficos obtenidos por GC-FID para extractos de fracción saturada tratados con zeolita ZSM-5.....	160
ANEXO B. Respuesta obtenida con varias energías de colisiones activadas: 0, 5, 10 y 15 eV, para biomarcadores en el análisis por GC-QqQ-MS (modo MRM, n=3) en un extracto aislado de una roca sedimentaria de la formación La Luna (fracción saturada).....	162
ANEXO C. Parámetros moleculares calculados para muestras de rocas con base en el análisis de las fracciones saturadas por GC-QqQ-MS (modo MRM).	164
ANEXO D. Interpretación geológica de parámetros moleculares, al comparar los métodos de extracción por Soxhlet y MSPD en continuo.	165
ANEXO E. Parámetros moleculares calculados para muestras de crudos biodegradados, basados en el análisis de las fracciones saturadas por GC-QqQ-MS (modo MRM).....	167
ANEXO F. Algunas superposiciones observadas en fragmentogramas, obtenidos por GC-QqQ(MS-MRM).	168
ANEXO G. Parámetros moleculares e interpretación geológica basada en los resultados de análisis por GC-MS(SIM) y GC-QqQ-MS (MRM).	169
ANEXO H. Cuantificación de biomarcadores saturados por el método de estándar interno en rocas y crudos biodegradados.	170

ABREVIATURA Y ACRÓNIMOS

ASE	<i>Accelerated Solvent Extraction</i> (Extracción por solvente acelerada)
AT	<i>Agilent Technologies</i>
c.a.	Aproximadamente
CE	<i>Collision Energy</i> (Energía de colisiones)
<i>Clean-up</i>	Limpieza
GC	<i>Gas Chromatography</i> (Cromatografía de gases)
COT	Carbono orgánico total
DAD	<i>Diode Array Detector</i> (Detector de arreglo de diodos)
DCM	Diclorometano
e.g.	Por ejemplo
ELSD	<i>Evaporative Light-Scattering Detector</i> (Detector de dispersión de luz por evaporación)
FID	<i>Flame Ionization Detector</i> (Detector por ionización en llama)
FLD	<i>Fluorescence Detector</i> (Detector de fluorescencia)
Frm.	Formación
FT-IR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia Infrarrojo con transformada de Fourier)
GC-IRMS	<i>Gas Chromatography–Isotopic Ratio Mass Spectrometry</i> (Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas de relaciones isotópicas)
HC	Hidrocarburo
HPLC	<i>High-Performance Liquid Chromatography</i> (Cromatografía líquida de alta eficiencia)
LC	<i>Liquid Chromatography</i> (Cromatografía líquida)
MeOH	Metanol
MOE	Materia orgánica extraída

MRM	<i>Multiple Reaction Monitoring</i> (Monitoreo de reacciones múltiples)
MSPD	<i>Matrix Solid-Phase Dispersion</i> (Dispersión de la matriz en fase sólida)
MSD	<i>Mass Selective Detector</i> (Detector selectivo de masas)
PAH	<i>Polyaromatic Hydrocarbon</i> (Hidrocarburo poliaromático)
Ph	<i>Phytane</i> (Fitano)
Pr	<i>Pristane</i> (Pristano)
S.A.R.A.	Hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos
<i>Shale</i>	Esquisto
SIM	<i>Selected Ion Monitoring</i> [Monitoreo de ion(es) seleccionado(s)]
SFE	<i>Supercritical Fluid Extraction</i> (Extracción con fluido supercrítico)
TCD	<i>Thermal Conductivity Detector</i> (Detector de conductividad térmica)
Tm	17(α)-Trisnorhopano
Ts	18(α)-Trisnorhopano
UV	Ultravioleta

RESUMEN

Título: Identificación y cuantificación por GC-QqQ-MS de biomarcadores saturados en rocas bituminosas y crudos biodegradados

Autora: Taylor Sharlotte Motta Parada **

Palabras Claves: biomarcadores saturados, roca sedimentaria, crudo biodegradado, GC-QqQ-MS.

DESCRIPCIÓN

El estudio de biomarcadores es un parámetro importante en la industria del petróleo y en geoquímica para determinar las rutas de migración de los hidrocarburos generados por la roca madre mediante correlaciones crudo-roca y crudo-crudo. Por otra parte, la biodegradación del crudo, conduce a la eliminación de biomarcadores; por lo tanto, el estudio de la biodegradación es importante, para evaluar el potencial de generación de una roca.

En esta investigación se profundizó en el análisis de rocas bituminosas, recolectadas en el área del municipio de Girón-Santander y Cuítiva-Boyacá. Se estudiaron los rendimientos de extracción de la materia orgánica teniendo en cuenta la cantidad de roca pulverizada, tamaño de partícula y tiempo de extracción. En el estudio de tres crudos biodegradados pertenecientes a la cuenca de los llanos y VMM, se determinó la composición de biomarcadores saturados en la fracción obtenida a partir de los maltenos y los biomarcadores ocluidos en los asfaltenos.

En el proceso de identificación se operó el GC-QqQ-MS en el modo de monitoreo de reacción(es) múltiple(s) para cuatro familias de biomarcadores saturados: triterpanos, esteranos, hopanos y diasteranos con una energía de colisión de 5 eV. En general se logró identificar los compuestos de interés con sus respectivos esteroisómeros para todas las familias de biomarcadores saturados.

La comparación de los perfiles cromatográficos, obtenidos por GC-MS-SIM y GC-QqQ-MS operado en modo MRM, permitió establecer que la técnica *tándem* fue superior en cuanto a su especificidad, eliminándose la coelución observada por SIM esta característica, permitió obtener relaciones geoquímicas con mayor confiabilidad, a partir de los datos cualitativos y cuantitativos de los biomarcadores saturados. Finalmente se logró determinar un conjunto de parámetros moleculares con la respectiva interpretación geológica a partir de datos cromatográficos obtenidos, para los crudos biodegradados y rocas sedimentarias (comparación entre MSPD en continuo y Soxhlet).

* Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directora: Elena Stashenko, Doctora en Química. Codirector: Jairo René Martínez, Doctor en Química

ABSTRACT

TITLE: IDENTIFICATION AND QUANTIFICATION OF SATURATED BIOMARKERS BY GC-QqQ-MS IN BITUMINOUS ROCKS AND BIODEGRADED OIL

AUTHOR: Taylor Sharlotte Motta Parada **

KEYWORDS: Saturated biomarker, sedimentary rock, biodegraded oil, GC-QqQ-MS.

DESCRIPTION:

The study of biomarkers is an important parameter in the oil industry and in geochemistry to determine the migration routes of hydrocarbons generated by the respective bedrock by means of the crude-rock and crude-crude correlations. Furthermore, the biodegradation of crude oil, often leads to the elimination of biomarkers; therefore, the study of the extent of biodegradation is important to evaluate the generating potential of a rock.

This research analyzed bituminous rocks collected in the areas of the municipalities of San Juan de Girón Santander and Cúitiva-Boyacá. The extraction yields of organic matter were studied taking into account the amount of pulverized rock, particle size and extraction time. The study of three biodegraded oils belonging to the basin of the Llanos Orientales and VMM, determined the composition of saturated biomarkers in the fraction obtained from the malthe and occluded biomarkers in the asphaltenes studied.

Identification in the process the GC-QqQ-MS was operated in the multiple reaction monitoring mode for four families of saturated biomarkers: triterpanos, Steranes, hopanes and diasteranes. In general it was possible to identify compounds of interest with their respective stereoisomers for all families of saturated biomarkers using a collision energy of 5 eV. Quantification of biomarkers was performed using the standard addition method.

Comparing chromatographic profiles, obtained by the GC-MS-SIM and GC-QqQ-MS techniques operated in MRM mode, allowed to establish that the tandem technique was superior in specificity, eliminating coelution problems observed by SIM; this feature, allowed to obtain geochemical relationships with greater reliability, from the qualitative and quantitative data of saturated biomarkers. Finally a set of molecular parameters was determined with the respective geological interpretation from chromatographic data obtained by SIM and MRM for biodegraded oils and sedimentary rocks (comparison between continuous MSPD and Soxhlet).

* Work degree

** Faculty of Science. Department of Chemistry. Directed by: Elena Stashenko, Doctor in Chemistry. Codirector by: Jairo René Martínez, Doctor in Chemistry

INTRODUCCIÓN

El estudio de biomarcadores es muy importante en la industria del petróleo y en geoquímica orgánica para determinar mediante las correlaciones “crudo-roca” y “crudo-crudo”, las rutas de migración de los hidrocarburos generados por la respectiva roca madre, entre otros parámetros. Los hidrocarburos están contenidos en forma de materia orgánica conocida como bitumen y se clasifican químicamente como compuestos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, i.e., SARA. Comúnmente, se usan las técnicas de extracción con solvente asistida por ultrasonido, Soxhlet y extracción con fluido supercrítico (SFE, por sus siglas en inglés). Sin embargo, la dispersión de la matriz en fase sólida (MSPD, por sus siglas en inglés) es un método reciente en el análisis de rocas sedimentarias para la obtención del bitumen, muestra rendimientos superiores o iguales a las técnicas tradicionales, pero requiere menos tiempo y no es una técnica selectiva para alguna familia en particular de hidrocarburos ¹.

La geología, a través de una de sus ramas importantes, la geoquímica orgánica, ha generado programas de exploración de hidrocarburos, por medio del desarrollo e implementación de metodologías sobre preparación de muestra y de su análisis instrumental, e.g., la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. En general, para muchos procesos de clasificación se acude únicamente a la cromatografía de gases monodimensional, empleando un detector de masas operado en modo de monitoreo de ion(es) seleccionado(s), (SIM, por sus siglas en inglés). Sin embargo, un estudio más detallado de aquellas moléculas orgánicas, que se encuentran a nivel de trazas (*ppb*), como es el caso de los biomarcadores, se requieren métodos instrumentales que brinden una mayor sensibilidad y especificidad en matrices complejas, tales como los crudos y los extractos de rocas sedimentarias. Los sistemas *tándem*, por ejemplo, el triple cuadrupolo (QqQ) operado en el modo de monitoreo de reacciones múltiples (MRM, por sus siglas en

inglés) es una herramienta de cuantificación adecuada para biomarcadores de interés en geoquímica orgánica. Otras técnicas cromatográficas ampliamente empleadas para el estudio de biomarcadores en el petróleo o sus fracciones son la cromatografía completa GCxGC-MS/TOF (GC x GC, por sus siglas en inglés), GC-MS/MS y GC-IRMS (IRMS, *Isotope Ratio Mass Spectrometry*)²⁻⁵.

En el presente trabajo de investigación, se realizó un estudio de los rendimientos de extracción de la materia orgánica en rocas teniendo en cuenta la cantidad de roca pulverizada, tamaño de partícula y tiempo de extracción. Igualmente, se realizó el fraccionamiento de los extractos de rocas para obtener la fracción saturada por cromatografía en columna, seguido de un tratamiento con zeolita ZSM-5, previamente activada para retirar las *n*-parafinas. Esta etapa se supervisó por GC-FID, haciendo un clean-up previo y llevando a una concentración de la fracción saturada de roca de 300-500 µg/mL, lo que se comparó con una mezcla de hidrocarburos de C₉-C₄₀ a 500 µg/mL. Se hizo el análisis de tres crudos biodegradados y un conjunto de 16 muestras de rocas fosfáticas y dos *shale* de la formación La Luna, de Cuítiva y de Santa Teresa. Dichas muestras se recolectaron en el área del municipio de San Juan de Girón- Santander, Cuítiva-Boyacá y Santa Teresa-Boyacá, respectivamente.

1. MARCO TEÓRICO

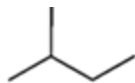
1.1 BIOMARCADORES

Los marcadores biológicos o biomarcadores son fósiles moleculares; estos compuestos se originan a partir de los seres vivos (bacterias, hongos, esporas, plantas y animales). Los biomarcadores son compuestos orgánicos complejos de carbono, hidrógeno y otros elementos. Se encuentran en los sedimentos, rocas y en el crudo, muestran poco o ningún cambio en su esqueleto carbonado; preservan la información estructural de las moléculas orgánicas de los organismos vivos de los cuales provienen en la etapa de sedimentación y enterramiento. Estos compuestos se encuentran en la rocas sedimentarias contenidas en la fracción soluble de la materia orgánica, conocida como bitumen, en el cual se encuentran los hidrocarburos de interés: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos⁶⁻⁸.

Según su naturaleza química, el isopreno o metil butadieno (C₅), es la base estructural fundamental de los biomarcadores reportados en los registros científicos. Como se muestra en la **Figura 1**, los biomarcadores se clasifican en alcanos ramificados, isoprenoides, sesquiterpenos, diterpenoides, terpanos tricíclicos y tetracíclicos, esteranos, hopanos, diasteranos, hidrocarburos aromáticos, porfirinas, entre otros⁶

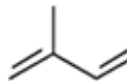
Figura 1. Clasificación química de los biomarcadores saturados, según su estructura molecular y el número de átomos de carbono⁶.

Hemiterpanos (C₅)

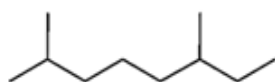


2-Metilbutano

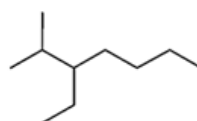
Isopreno (C₅)



Monoterpanos (C₁₀)



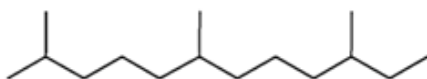
2,6-Dimetiloctano



2-Metil-3-etilheptano

Sesquiterpanos (C₁₅)

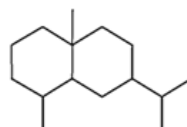
Acíclicos



2,6,10-Trimetildodecano

Farnesano

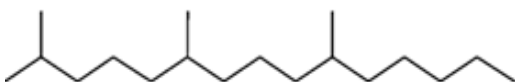
Bicíclicos



Eudesmano

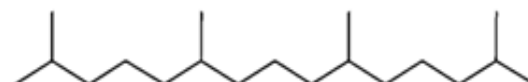
Diterpanos (C₂₀)

Acíclicos



2,6,10-Trimetilpentadecano

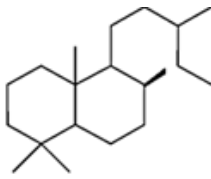
Norpristano (C₁₈)



2,6,10,14-Tetrametilpentadecano

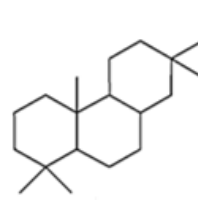
Pristano (C₁₉)

Bicíclicos



Labdano

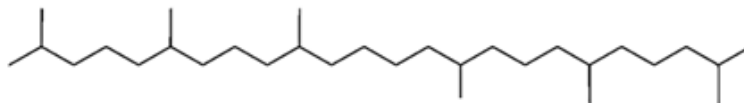
Tricíclicos



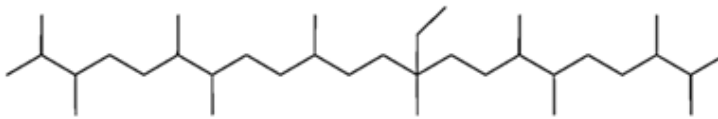
Pimarano

Triterpanos (C₃₀)

Acíclicos

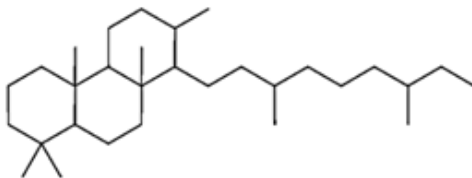


Escualano (C₃₀)



Botriococano

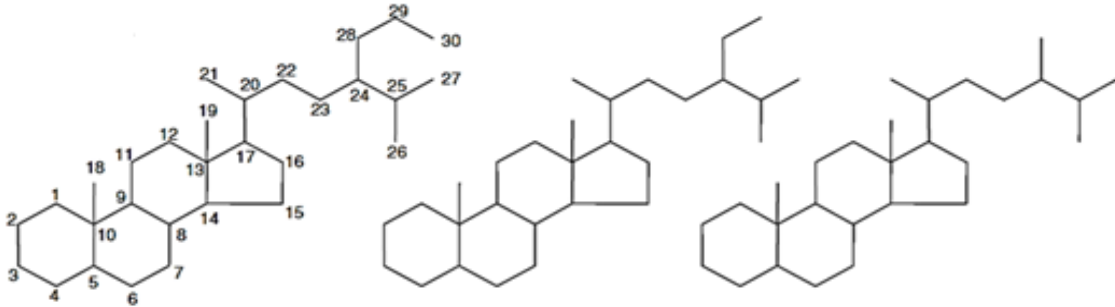
Tricíclicos



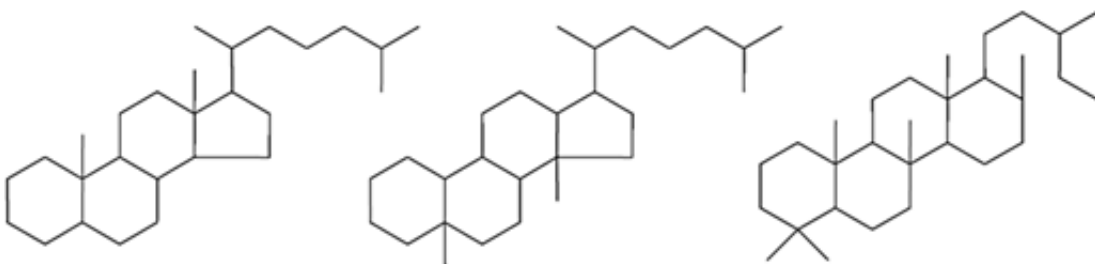
Triciclohexaprenano

Triterpanos (C₃₀)

Tetracíclico

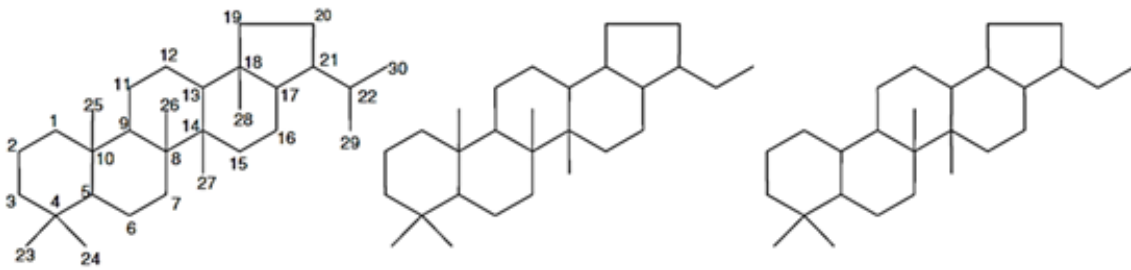


24-*n*-propilcolestano (C₃₀) Estigmastano (C₂₉) Ergosano (C₂₈)

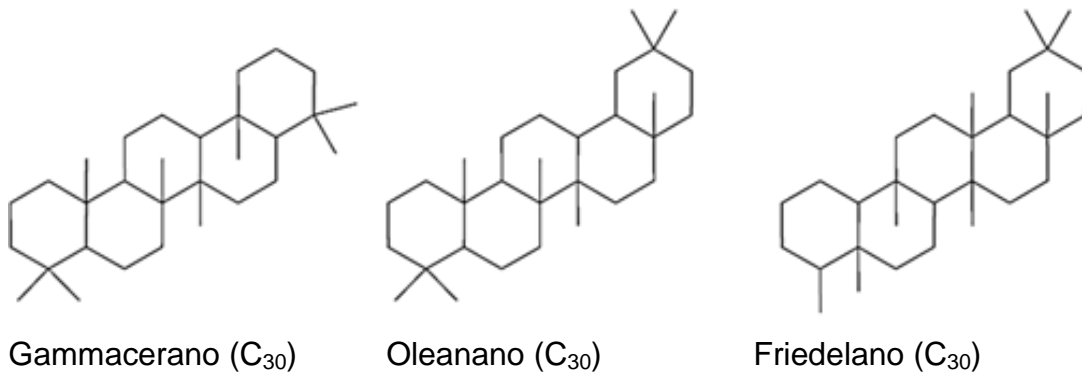


Colestano (C₂₇) Diaolestano (C₂₇) Tetracíclico polipreno (C₃₀)

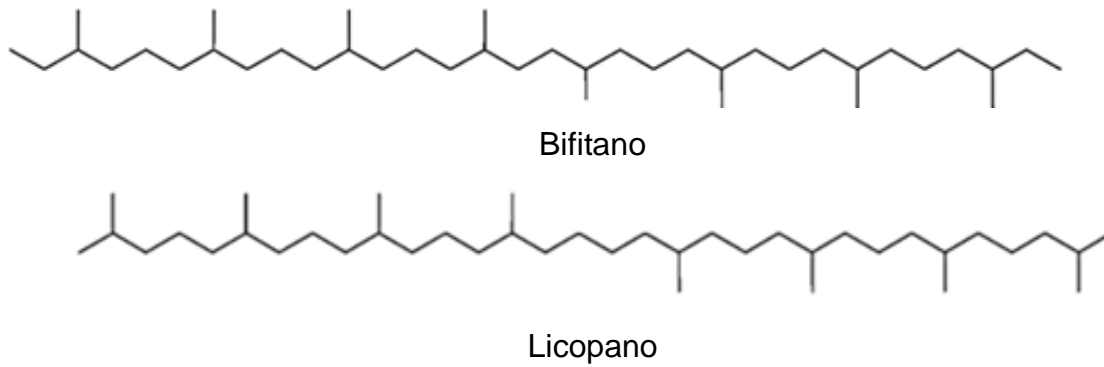
Pentacíclicos



Hopano (C₃₀) 28,30-Bisnorhopano (C₂₈) 25,28,30-Trisnorhopano (C₂₇)

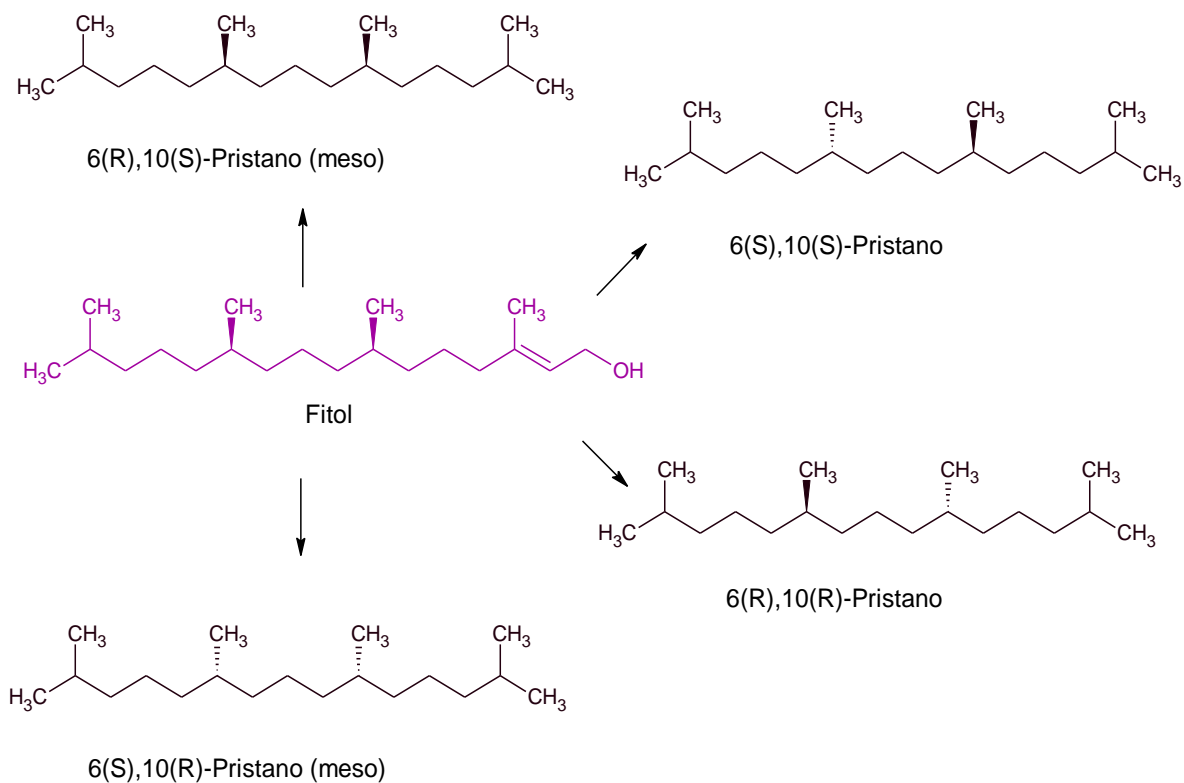


Tetraterpanos (C₄₀)



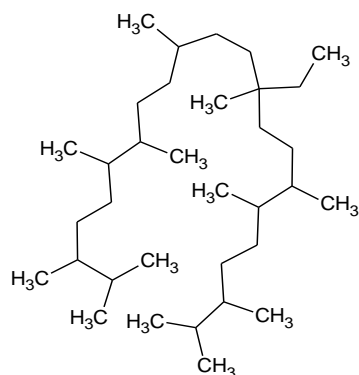
Un precursor importante de biomarcadores ramificados es la clorofila-A, que, al degradarse mediante procesos diagénicos, se convierte a fitol, que en etapas de enterramiento se transforma a pristano (**Figura 2**)⁷.

Figura 2. Fitol, como precursor de pristano, en sus diferentes configuraciones estereoquímicas⁷.



Varios isoprenoides acíclicos irregulares se consideran biomarcadores importantes, como es el caso del botriococano (**Figura 3**), un isoprenoide irregular acíclico, altamente específico para ambientes de sedimentación lacustre, y que se puede encontrar en el crudo y rocas sedimentarias en este ambiente de depositación⁶.

Figura 3. Estructura del botriococano (C₃₀)

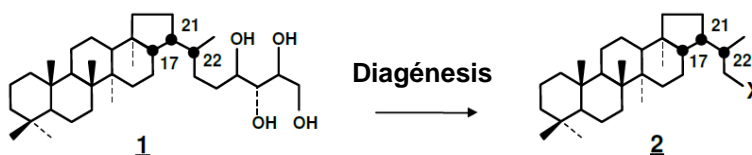


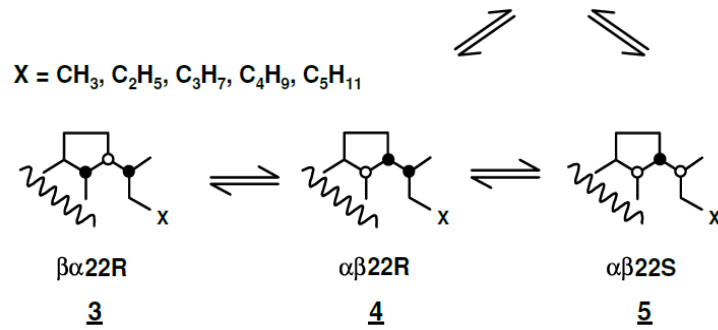
Botriococano (C₃₀)

Fuente: PETERS, K., WALTERS, C., MOLDOWAN, M. The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. 2005. Cambridge, *University Press*. Second Edition. Vol. 1: 18-69

Los principales precursores de los hopanos en rocas generadoras y crudos incluyen bacteriohopanetetrol y algunos bacteriohopanos relacionados (**Figura 4**), que muestran una estereoquímica 17 β (H) y 21 β (H) en la estructura molecular con una configuración casi plana. Sin embargo, en la configuración en los organismos procariontas la estereoquímica característica para los hopanos es $\beta\alpha$ 22R, $\alpha\beta$ 22R y $\alpha\beta$ 22S⁶.

Figura 4. Configuración de los hopanos (3, 4 y 5) en crudos y rocas sedimentarias, provenientes del bacteriohopanetetrol (1), transformado en la etapa de diagénesis a la forma $\beta\beta$ 22R (2).



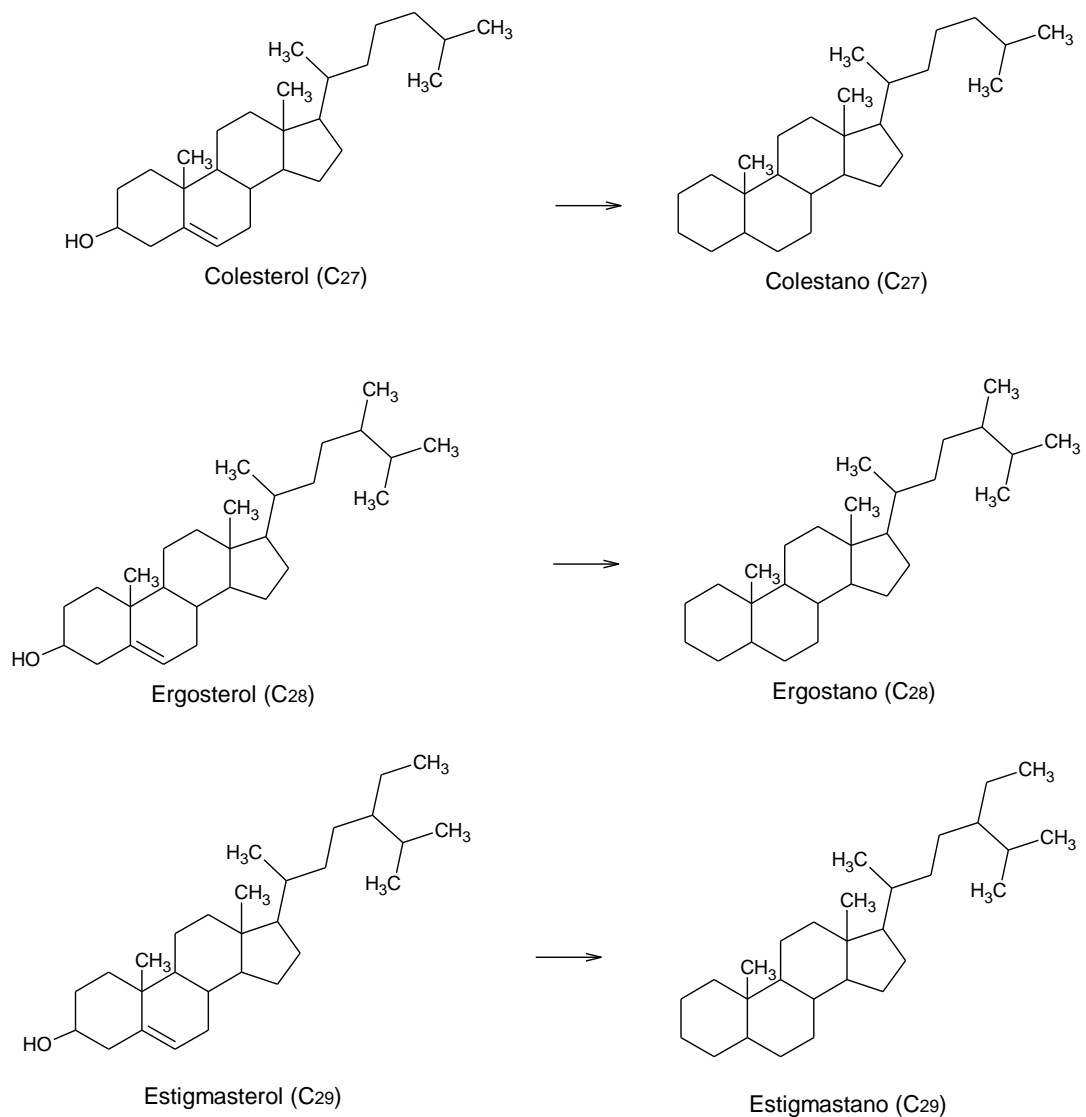


Configuración de los hopanos en rocas y crudos.

Fuente: PETERS, K., WALTERS, C., MOLDOWAN, M. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. 2005. Cambridge, *University Press*. Second Edition. Vol. 1: 18-69

Por otro lado, los esteroides son los principales precursores de los esteranos en rocas generadoras y en el petróleo, provenientes de organismos eucariotas, presentes típicamente en la membrana celular (**Figura 5**). Uno de los principales esteroides presentes en animales y humanos es el colesterol. Por otro lado, las plantas superiores contienen fitosterol, que es una mezcla de tres esteroides: campesterol, sitosterol y estigmasterol⁶.

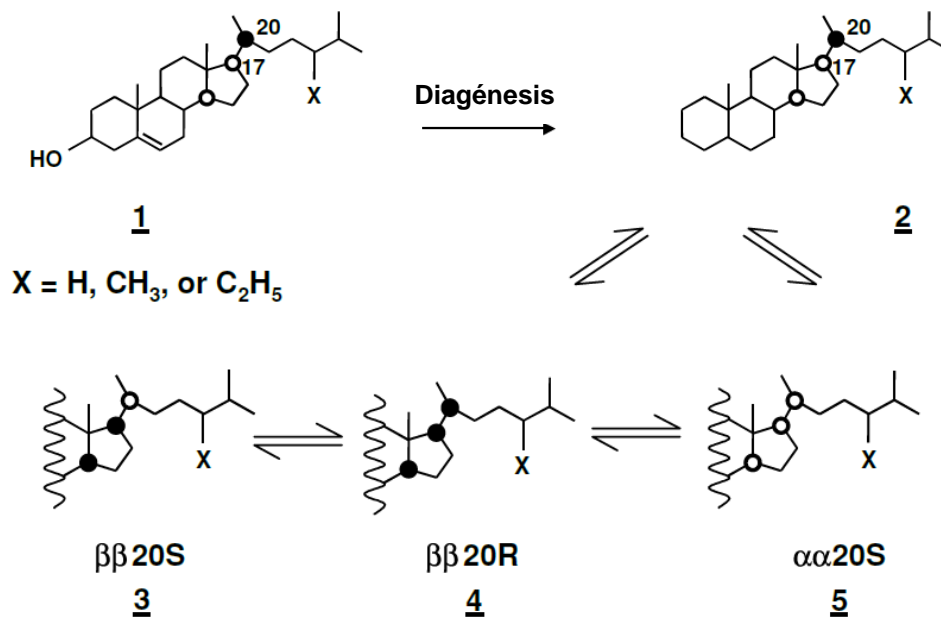
Figura 5. Biomarcadores (esteranos) obtenidos en el enterramiento de la materia orgánica y sus respectivos precursores biológicos



Fuente: JACQUOT, F., DOUMENQ, P., GUILIANO, M., MUNOZ, D., GUICHARD, JR., MILLE, G. Biodegradation of the (aliphatic + aromatic) fraction of Oural crude oil. Biomarker identification using GC/MS SIM and GC/MS/MS. *Talanta*. 1996; 43: 319-330

La **Figura 6** muestra la estereoquímica que presentan los esteroides y la transformación que experimentan en la etapa de diagénesis y posterior configuración en crudo y roca⁶.

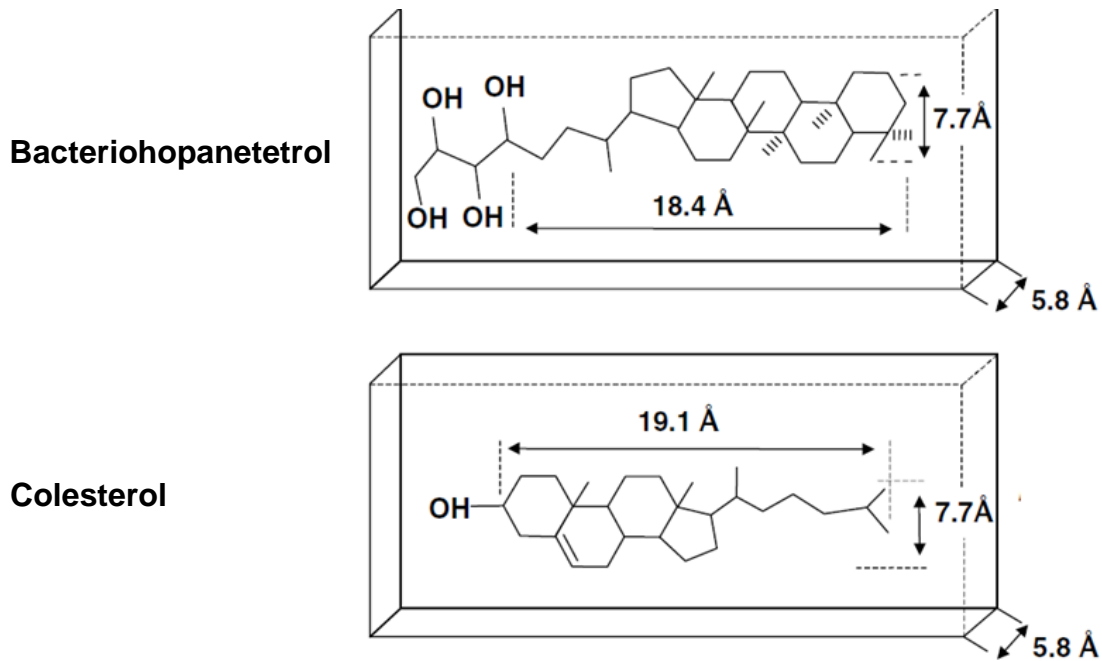
Figura 6. Configuración geológica de los esteranos en crudos y rocas sedimentarias (3, 4 y 5), proveniente de esteroides α 20R (1), presentes en organismos eucariotas, transformado en la etapa de diagénesis a la forma β 22R (2).



Fuente: PETERS, K., WALTERS, C., MOLDOWAN, M. The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. 2005. Cambridge, *University Press*. Second Edition. Vol. 1: 18-69

Al igual que los esteroides, el bacteriohopanetetrol es una molécula anfipática, similar a los fosfolípidos, con una relación y tamaño similar al colesterol. Esta última es una característica de los organismos eucariotas, siendo el bacteriohopanetetrol el principal precursor de esteranos (**Figura 7**)⁶⁻⁸.

Figura 7. Bacteriohopanotetrol (hopanoide en procariotas) y el colesterol (un esteroide en eucariotas) son similares en tamaño y carácter anfipático; ambos son componentes esenciales en las membranas de los lípidos de los organismos vivos.

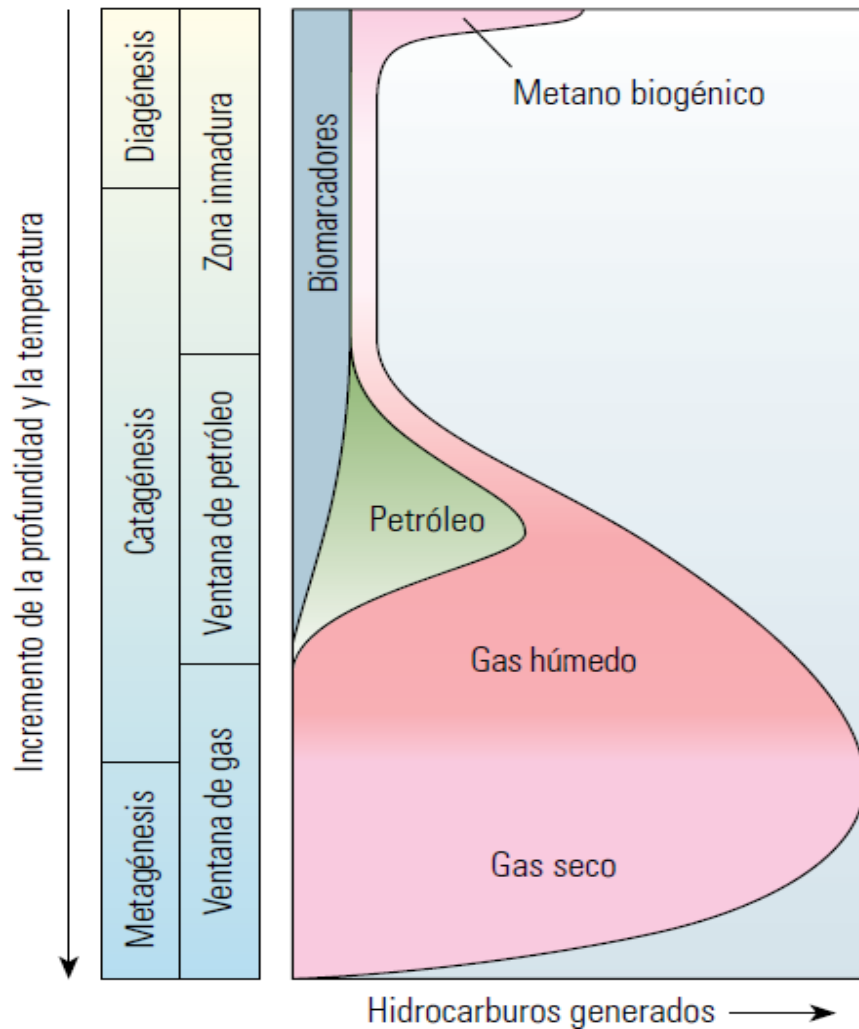


Fuente: PETERS, K., WALTERS, C., MOLDOWAN, M. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. 2005. Cambridge, *University Press*. Second Edition. Vol. 1: 18-69

1.2 ENTERRAMIENTO DE LA MATERIA ORGÁNICA

Los procesos de enterramiento de la materia orgánica se pueden dividir en tres etapas fundamentales: 1). Diagénesis, 2). Catagénesis y 3). Metagénesis (**Figura 8**)⁹.

Figura 8. Transformación térmica del kerógeno. La generación de hidrocarburos en las rocas generadoras se controla principalmente por la temperatura, dividida en tres procesos generales: 1). Diagénesis, 2). Catagénesis y 3). Metagénesis. Los procesos térmicos pueden variar, según el tipo de kerógeno.



Fuente: McCARTHY, K., NIEMAN, K., PETERS, K., STANKIEWICK, A. The basic geochemical Oil for evaluation of source rocks. *Oilfield Review*. 2011; 23: 36-47

La diagénesis hace referencia a aquellos aspectos biológicos, procesos de alteración física y química de la materia orgánica correspondiente a los sedimentos antes de presentar cambios significativos causados por la temperatura (típicamente $<50\text{ }^{\circ}\text{C}$)⁹.

La segunda etapa del proceso de enterramiento es la catagénesis, que se define como el proceso por el cual la materia orgánica alcanza temperaturas entre los 50-150 °C en condiciones de enterramiento que lleva millones de años. En general, la ventana de generación de crudo y gas húmedo proveniente de la roca fuente respectiva, se da en la catagénesis⁹.

Con el incremento de la profundidad y la temperatura a 150-200 °C, el petróleo remanente se divide (craquea) durante la etapa final conocida como metagénesis, y se libera gas seco (metagénico). En general, el proceso puede variar levemente dependiendo del gradiente geotérmico y tipo de materia orgánica sepultada, tipo de kerógeno⁹.

1.3 BIOMARCADORES EN LA DETERMINACIÓN DEL TIPO DE MATERIA ORGÁNICA.

La distribución de *n*-alcanos puede reflejar el origen de la materia orgánica y revelar las características del medio de sedimentación¹⁰. Los alcanos entre *n*-C₂₅ y *n*-C₃₃ derivan mayoritariamente de plantas terrestres con predominancia de *n*-C₂₇, *n*-C₂₉ o *n*-C₃₁, mientras que las señales predominantes en *n*-C₁₅ o *n*-C₁₇ se derivan de algas y plancton o alguna fuente de origen acuático. Sin embargo, las algas terrestres también son fuente de hidrocarburos de cadena larga, normalmente, impares, que van de *n*-C₂₃ a *n*-C₃₃. Por lo tanto, la presencia de *n*-alcanos entre C₁₅

a C₃₃ en los perfiles cromatográficos son contribuciones de plantas acuáticas y terrestres¹⁰.

1.4 BIOMARCADORES COMO INDICADORES DE LA MADUREZ TÉRMICA DE LA MATERIA ORGÁNICA.

El incremento de la relación de esteranos 20S/(20S+ 20R) de 0 a ~0.5 (0.52-0.55=equilibrio) con el aumento de la madurez térmica es causada por isomerización del carbono C-20 en los esteranos C₂₉ 5 α ,14 α ,17 α (H)¹¹. De forma similar, las relaciones $\beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ en esteranos C₂₉ incrementan de cero a ~0.7 (0.67-0.71=equilibrio) por isomerización de los carbonos C-14 y C-17 en esteranos regulares en las posiciones 20S y 20R. Una gráfica de las relaciones C₂₉ 20S/(S+R) contra C₂₉ $\beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ brinda información sobre el grado de madurez térmica de la roca fuente¹¹.

Las relaciones C31-22S/(22S + 22R) incrementan de 0 a ~0.6 (0.57-0.62=equilibrio) durante los procesos de maduración debido a la isomerización del carbono C-22 en los 17(α)-homohopanos C31-C35. La estabilidad térmica del 17(α)-trisnorhopano (Tm) es menor que la del 18(α)-trisnorhopano (Ts) y la relación Ts/ (Ts + Tm) depende específicamente del tipo de roca como de la madurez de la roca^{12,13}.

1.5 BIOMARCADORES COMO INDICADORES DEL AMBIENTE DE DEPOSICIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA.

El fitano (Ph) y el pristano (Pr) son alcanos ramificados que se encuentran ampliamente distribuidos en la naturaleza y su relación (Ph/Pr) se usa generalmente como un indicador para determinar los ambientes de sedimentación. Una relación $Pr/Ph < 1.0$ es producto de ambiente reductor, mientras que una relación $Pr/Ph > 1.0$ es producto de ambiente óxico. Sin embargo, aspectos como la madurez térmica y variaciones en la roca se deben considerar cuando se emplea esta relación. Por otra parte, una relación $Pr/Ph > 3.0$, indica un enterramiento de la materia orgánica en condiciones aeróbicas, mientras que $Pr/Ph < 0.8$, representa un ambiente anóxico hipersalino o con alta presencia de carbonatos^{14,15}.

El gammacerano es un indicador del grado de estratificación y brinda información sobre la deposición de ambientes hipersalinos. En este caso, se mide como índice de gammacerano [gammacerano/hopano C₃₁ ((22S+22R)/2)] con valores que van desde 0.06-1.02 a 0.40 como promedio¹⁰.

Una relación entre el índice de gammacerano *versus* la relación Pr/Ph se define como un indicador de salinidad. La presencia de homopregnano y pregnano son indicativos de ambientes de deposición hipersalinos¹⁰.

1.6 BIODEGRADACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA.

La biodegradación del crudo, a menudo conduce a la eliminación de biomarcadores; por lo tanto, el estudio del alcance de la biodegradación es importante, para evaluar el potencial de generación de una roca^{15,16}.

Diversas muestras de afloramiento de la meseta del Tíbet se sometieron a condiciones determinadas, a largo plazo, con el fin de estudiar la biodegradación y, de esta manera, entender la estabilidad química de los diferentes compuestos presentes en la roca fuente. Se ha determinado que el orden de degradación de los hidrocarburos ha sido el siguiente: *n*-alcanos > alcanos ramificados > isoprenoides acíclicos > hopanos (25-norhopanos) > esteranos > diasteranos > esteroides aromáticos > porfirinas^{17,18}. Haciendo referencia a la respectiva clasificación, las diversas distribuciones de los hidrocarburos (perfiles cromatográficos) se observan entre *n*-C₁₄ y *n*-C₃₅, con eliminación total en todos los casos de los *n*-alcanos menores de *n*-C₁₄, pero se mantienen intactas las señales de isoprenoides como fitano (Ph) y pristano (Pr)^{17,18}.

Respecto a la preservación de los biomarcadores, se ha encontrado que estos hidrocarburos pueden permanecer ocluidos dentro de los asfaltenos, protegidos de la biodegradación debido a la naturaleza coloidal que presenta la fracción asfáltica^{19,20}. Es por esta razón, los biomarcadores ocluidos no presentan alteración por la biodegradación. En consecuencia, se han detectado compuestos como hopanos, terpanos tricíclicos, esteranos y series aromáticas que indican que la muestra de ocluido presentaba una mínima biodegradación^{19,20}.

1.7 CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADA A ESPECTROMETRÍA DE MASAS: SISTEMA TÁNDEM DE TRIPLE CUADRUPOLO.

Similar a un sistema cromatográfico unidimensional (con una sola columna) que puede alcanzar los límites de capacidad para separar los componentes de una mezcla muy compleja, la espectrometría de masas unidimensional (con un sólo analizador de masas), también, puede alcanzar sus límites de resolución, sensibilidad, rango de masas y la información necesaria para elucidar la estructura molecular de una sustancia ^{21,22}.

En análisis instrumental el caso más típico de sistema *tándem*, por ejemplo GC-MS o LC-MS, puede incluir la espectrometría de masas multidimensional (MS-MS) o técnicas *tándem*. Igual a una operación de limpieza de un extracto, que permite aumentar la relación señal/ruido, en el proceso de análisis instrumental, durante el primer paso se separan los iones en el primer analizador de masa (MS1), se realiza una selección específica de los iones propios del analito presente en una mezcla compleja, donde posteriormente se registran solo las señales características del analito en el segundo analizador (MS2), que permitirá obtener, un espectro de masas del ion característico del analito, filtrado por el primer analizador (MS1) ^{21,22}.

Entre los dos analizadores se ubica un dispositivo donde el ion seleccionado se “activa”, es decir, aumenta su energía interna conducente a su disociación y a la formación de iones-fragmento (iones-producto), que se registran en el analizador MS2. Este dispositivo es una cámara de colisiones activadas en que disocian los iones estables seleccionados por el MS1. La configuración típica de un sistema de masas *tándem*, es donde se ubica primero MS1, seguido de la cámara de colisiones activadas y el MS2, unido a un sistema de detección y medición de corrientes iónicas ^{21,22}.

Los equipos de espectrometría de masas *tándem*, MS/MS, involucran dos etapas de análisis de masas de iones, separada por una reacción de disociación activada. Esta sucede entre la medición de masas antes y después de la fragmentación de los iones, seleccionados en la primera etapa, provocada por la colisión del ion seleccionado con moléculas de gas inerte (He, Ar, Xe o N₂ a presión de 0.1-0.3 Pa), y por el potencial acelerador de un campo electrostático aplicado, en la cámara de colisiones activadas^{21,22}.

El uso de un sistema de detección con más de un analizador másico (espectrometría de masas multidimensional, *tándem* o MS/MS), como el triple cuadrupolo (QqQ), resulta apropiado para el análisis de compuestos *target* a nivel de trazas (rango de concentración en ppb-ppt) en matrices muy complejas, con presencia de interferencias^{21,22}.

La técnica MS/MS es de gran ayuda, siendo una herramienta analítica valiosa, requerida en las situaciones cuando: (1) se observa un ruido químico alto en espectros adquiridos en el modo SIM; (2) presencia de coelución; (3) la estructura del compuesto se desconoce y se requiere una información estructural adicional; (4) el fragmentograma de masas obtenido en modo SIM requiere una información confirmatoria adicional y finalmente; (5) se requieren la sensibilidad y la especificidad más alta del análisis^{21,22}.

La configuración de triple cuadrupolo (QqQ) proporciona una serie de experimentos analíticos y modos de adquisición de corrientes iónicas, cada uno de los cuales suministra una determinada información. Los modos de adquisición del sistema QqQ son: **1). Barrido completo (*Full scan*)**, en el cual en el primer analizador MS1 (Q1) se hace un barrido completo, mientras que los cuadrupolos Q2 (q) y Q3 (analizador de masas MS2) operan en modo de transmisión de iones^{23,24}. **2). Barrido de ion(es) seleccionado(s), SIM**, en este caso en el primer analizador Q1, sólo se deja pasar un ion o varios iones seleccionados, típicos y

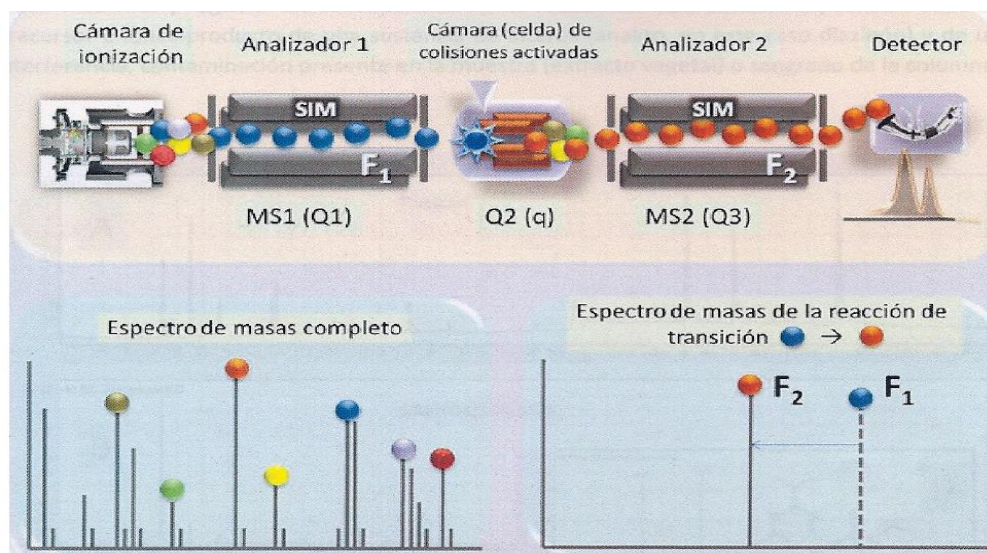
característicos del analito. Los otros dos cuadrupolos (Q2, Q3), solo transmiten estos iones filtrados por el MS1 (Q1), y se obtiene el fragmentograma de masas^{23,24}; **3). Barrido de ion-fragmento.** Este modo de adquisición consiste en la selección de un ion-precursor en el primer analizador (Q1), que opera en modo SIM, a modo de una “columna cromatográfica”, mientras que el Q2 funciona como cámara de colisiones activadas y, finalmente, Q3 cumple su papel de analizador de masas, haciendo un barrido completo de iones (*Full scan*)^{23,24}; **4). Barrido de ion-precursor.** Este es otro modo de operación de un triple cuadrupolo, QqQ, que permite encontrar en un espectro de masas a todos aquellos iones (precursores), que pueden generar un ion-producto dado. En este caso, el primer cuadrupolo (Q1) opera en modo de barrido completo, mientras que el tercer cuadrupolo (Q3), trabaja en modo SIM. Este ion seleccionado es el ion-producto, cuyos precursores precisamente se buscan, haciendo el barrido completo en el primer cuadrupolo; **5). Barrido de fragmento neutro.** En este caso, Q1 y Q2 operan en modo de barrido simultáneo, enlazado; sin embargo, el primer barrido de masas en Q1 y Q2, se hace para iones con una diferencia (desplazamiento) fija correspondiente a la masa de un fragmento neutro seleccionado; **6). Monitoreo de reacciones múltiples (MRM):** este es uno de los métodos de adquisición de las corrientes iónicas más interesante del sistema QqQ, pues permite convertirlo en un detector de masas específico, altamente selectivo y sensible. Infortunadamente, cuando la adquisición de la corriente iónica se hace en el modo SIM, la probabilidad de que el ion seleccionado y una señal procedente del fondo o de una sustancia coeluida coincidan es probable, lo cual baja la sensibilidad y, sobre todo, la confiabilidad de la detección (pueden ocurrir falsos positivos o falsos negativos). Para evitar este problema, en lugar de monitorear iones característicos, se registran las transiciones (o reacciones de transición) entre los pares de iones (precursor y producto)²⁵⁻²⁸.

En el primer analizador MS1 operado en modo SIM (Q1), se filtran los iones precursores seleccionados, F_1 , mientras que en el segundo analizador MS2 operado en modo SIM (Q3), se dejan pasar solo los iones-producto, F_2 , de la transición o reacción de disociación $F_1 \rightarrow F_2$. Los iones F_1 y F_2 , deben ser estables y, por lo general, abundantes en el espectro de masas del analito. El monitoreo de la reacción de transición de iones precursor y producto, anula casi completamente la probabilidad de coincidencia de señales del analito con los del fondo, y además aumenta la relación señal/ruido ²⁵⁻²⁹.

Típicamente, el registro de dos transiciones independientes, junto con los tiempos de retención, permite confirmar inequívocamente la ocurrencia de un analito en una mezcla.

En la **Figura 9**, se presenta la configuración QqQ en modo MRM ²⁹.

Figura 9. Configuración instrumental y modo de operación del sistema QqQ operado en modo MRM.



Fuente: STASHENKO E.E., MARTÍNEZ J. R. GC y GC-MS: más de un analizador de masas ¿para qué?. *Scientia Chromatographica*. 2010; 2(4): 33-59

2. ESTADO DEL ARTE

Tradicionalmente, en el proceso de obtención de la materia orgánica en rocas sedimentarias se ha involucrado algún sistema de extracción, que emplea una amplia variedad de disolventes³⁰⁻³⁴. Entre los métodos convencionales, se encuentra la técnica Soxhlet, la extracción en continuo, donde el disolvente se recircula por un proceso de destilación. Entre las mezclas usadas se encuentran diclorometano (DCM) y metanol (MeOH), en relación 7:1 (%v/v) por 24h³⁵. Otros investigadores³⁶ han trabajado con DCM:MeOH 93 (%v/v) por 18 h. En los últimos años, en varios trabajos, se ha empleado la extracción con fluido supercrítico (SFE) con CO₂, con diferentes modificadores para obtener la materia orgánica de rocas generadoras. En 1992, se describió la implementación de un proceso SFE para rocas arcillosas de Kimmeridge y de esquistos (*Shale*)³⁷. En este caso, se usó CO₂ y una mezcla de CO₂ con pequeñas cantidades de 2-propanol y CS₂ con el fin de aumentar los rendimientos de extracción³¹.

El uso de SFE para extraer la materia orgánica en muestras de turba y de lutita bituminosa (pizarra), ha evidenciado mejoras en los rendimientos y la selectividad³⁸. Adicionalmente, se han efectuado investigaciones empleando muestras de rocas bituminosas en un proceso de extracción de múltiples etapas por SFE, donde se ha hecho un proceso de limpieza (*clean-up*) con SiO₂-C₁₈, previo al análisis cromatográfico^{39,40}.

El uso de procesos de extracción térmica acoplada directamente con cromatografía de gases también ha recibido gran atención⁴¹, cuando se ha empleado un analizador de hidrocarburos, que permite efectuar estudios de forma directa en rocas fuente. Por otro lado, el fraccionamiento de los extractos, obtenidos por los diferentes métodos, se ha realizado por técnicas como la cromatografía en columna abierta y cromatografía en capa fina^{39,40}. Igualmente, se

ha llevado a cabo la implementación de metodologías rápidas y eficientes, para la separación de las fracciones saturada y aromática del crudo empleando microcromatografía en columna usando como fase estacionaria ⁴²⁻⁴³ de gel de sílice activada (3 g), para un crudo o extracto de roca (50 mg). Otras metodologías para la separación de alquil-aromáticos por cromatografía en columna abierta han sido descritas³⁴, con el fin de evaluar la madurez térmica y el origen de la materia orgánica de diversos sedimentos⁴⁴.

La búsqueda continua y el mejoramiento de las metodologías para la extracción de hidrocarburos, que reduzcan costos, tiempos de análisis e impacto ambiental, han llevado al surgimiento de nuevas técnicas como la extracción con solventes asistida por ultrasonido y la extracción por solvente acelerada, (ASE, por sus siglas en inglés), con excelentes rendimientos de extracción ^{45,46}.

Dentro de las alternativas para la extracción de hidrocarburos de rocas bituminosas, se ha propuesto por Stashenko *et al.* (2014)¹ el uso de MSPD en lotes como una alternativa económica, con tiempos de extracción no superiores a 5 h, y no selectiva para alguna familia de hidrocarburos presentes en el bitumen, lo que brinda rendimientos de extracción iguales o superiores a técnicas convencionales como Soxhlet y extracción sólido-líquido asistida por ultrasonido para rocas tipo esquitos (*shale*) perteneciente a la formación La Luna.

El descubrimiento y los diversos usos de la distribución de los hopanos³⁷ y sus respectivos derivados como los 25-norhopanos en los crudos y extractos de roca, han permitido obtener información de interés en geoquímica orgánica y en arqueología^{46,47}. Estas publicaciones concluyen que los 25-norhopanos son menos susceptibles a ataques por los diversos agentes de biodegradación en comparación con sus homólogos regulares, lo cuales son más fáciles de degradar ^{46,47}.

Las porfirinas son otra familia de compuestos organometálicos ampliamente utilizadas en estudios geoquímicos sobre benzoporfirinas y tetrahidroporfirinas en diversas muestras de roca tipo *shale*⁴⁸.

Ocampo *et al.*, en 1993⁴⁹, describieron el uso de petroporfirinas en crudos en correlaciones “crudo-roca fuente”, y su respectiva comparación con los datos obtenidos a partir de terpanos y esteroides, y mostraron variaciones de parámetros geoquímicos en los resultados⁴⁹. Algunos parámetros han sido empleados para evaluar la madurez térmica a partir de la distribución de porfirina⁵⁰.

Se ha evidenciado que la variación de la madurez térmica de las rocas sedimentarias, se puede evaluar con resultados más confiables a partir de la distribución de isómeros de alquilnaftalenos y alquilfenilnaftalenos, debido a su mayor estabilidad por cambios de temperatura, en comparación con los biomarcadores alifáticos⁵¹.

Hasta hace poco, los límites de la temperatura en sistemas cromatográficos para la mayoría de las columnas de GC convencionales llegaban a 300-350°C, lo que limitaba la detección de hidrocarburos hasta C₄₀. Recientemente, se han fabricado columnas de fase estable para GC a temperaturas que alcanzan los 460°C. Esto ha permitido detectar hidrocarburos superiores a C₁₀₀, como lo describen algunos trabajos^{52,53}. Se puede lograr una mayor simplicidad de las fracciones en el crudo, usando tamices moleculares para aislar familias específicas de hidrocarburos por variaciones de tamaño (volumen) y estructura molecular⁴⁴. Tradicionalmente, los tamices moleculares (zeolitas) se emplean para separar las *n*-parafinas de los alcanos ramificados y cicloalcanos⁵⁴⁻⁵⁷. Alternativamente, para la eliminación de alcanos lineales se ha empleado urea, la cual bajo determinadas condiciones logra encapsular estas moléculas⁵⁸.

Las técnicas instrumentales recientes en el estudio de extractos de rocas fuente y crudos más comunes son la cromatografía de gases con diversos detectores. Las fracciones saturada y aromática se analizan, generalmente, por GC-FID. Menos frecuentemente se usa el detector de conductividad térmica (TCD, por sus siglas en inglés) o un detector de quimioluminiscencia (para compuestos nitrogenados y azufrados), siendo el detector selectivo de masas (MSD, por sus siglas en inglés) el más empleado⁵⁹. Otros métodos de análisis son la cromatografía líquida (HPLC, por sus siglas en inglés), acoplada a un detector de fluorescencia (FLD, por sus siglas en inglés), comúnmente usado para identificar y cuantificar compuestos aromáticos como los PAH (hidrocarburos poliaromáticos). Las fracciones polares se han analizado por HPLC con detectores ultravioleta (UV), detector con arreglo de diodos (DAD, por sus siglas en inglés), detector de dispersión de luz por evaporación (ELSD, por sus siglas en inglés), por cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas (LC-MS, por sus siglas en inglés), ionización química o fotoionización⁶⁰.

Otra de las técnicas empleadas en el estudio de hidrocarburos, es la cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas con detector de relaciones isotópicas (GC-IRMS), que se ha convertido en las últimas décadas en una herramienta fundamental en geoquímica orgánica^{61,62}. Esta técnica permite determinar valores de los isótopos de carbono de los compuestos individuales en mezclas complejas. GC-IRMS se ha aplicado con éxito para caracterizar compuestos individuales en la fracción saturada de diversos crudos, lo que ha permitido establecer correlaciones “crudo-roca”^{47,48}.

Un grupo de investigadores^{63,64} ha aplicado esta técnica para evaluar la presencia de alcanos policíclicos (hopanos y esteranos) en extractos de rocas sedimentarias, presentes en bajas concentraciones; sin embargo, datos obtenidos por GC-IRMS no dan información precisa sobre la naturaleza de la fuente original del material analizado. La principal razón es que el crudo corresponde a una mezcla compleja

y heterogénea de diversos compuestos que presentan características isotópicas específicas, que se pierden, una vez estos compuestos se mezclan para formar el kerógeno⁶⁵. En consecuencia, la interpretación de los datos isotópicos de los crudos y extractos de rocas sedimentarias hay que combinar con otro tipo de información geoquímica disponible.

3. CIENCIOMETRÍA

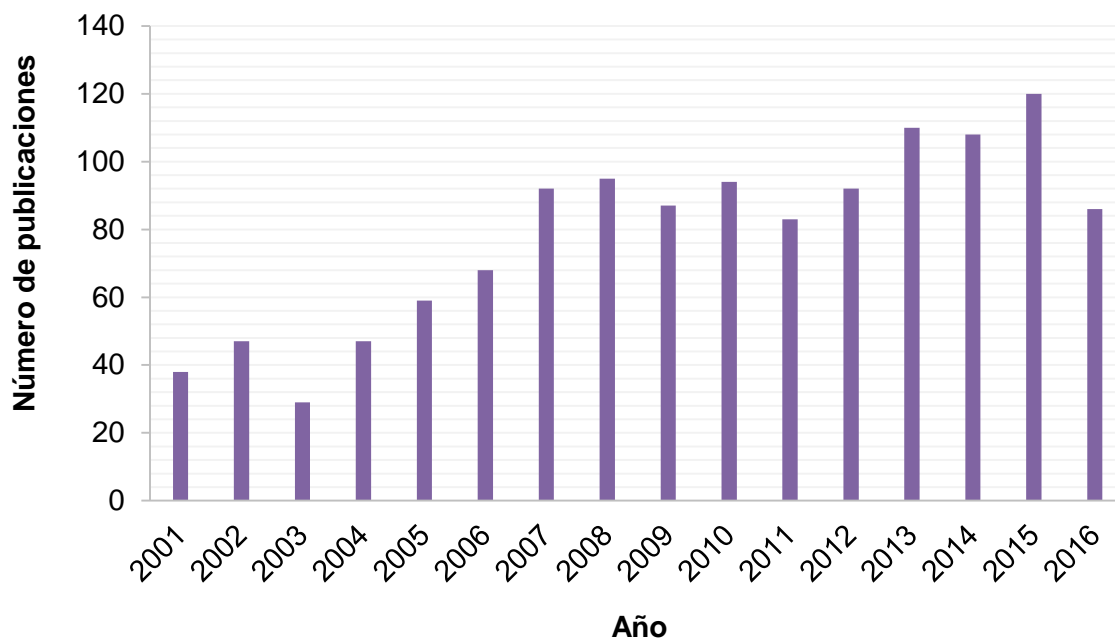
Cienciometría es una herramienta que permite “cuantificar” la actividad científica. Los análisis cuantitativos consideran la ciencia como una actividad económica, lo que permite analizar y evaluar las políticas científicas y su importancia en el desarrollo económico-social de una nación u organización. Los elementos que emplea la cuantificación son las bases de datos de artículos y patentes⁶⁶.

Con el objetivo de analizar el estado actual de las investigaciones sobre biomarcadores como hopanos, esteranos, diasteranos, entre otros hidrocarburos saturados, de interés en geoquímica, se llevó a cabo un estudio cuantitativo de la producción científica empleando dos bases de datos *Scopus (Elsevier)* y *Web of Science (ISI Web Knowledge, Thomson)*.

3.1 BASE DE DATOS *Scopus* (ELSEVIER)

Una gráfica, que refleja el número de registros referentes al estudio de los biomarcadores en los en crudos, rocas sedimentarias y fuentes biológicas expuestas a procesos de enterramiento, aparece en la **Figura 10**.

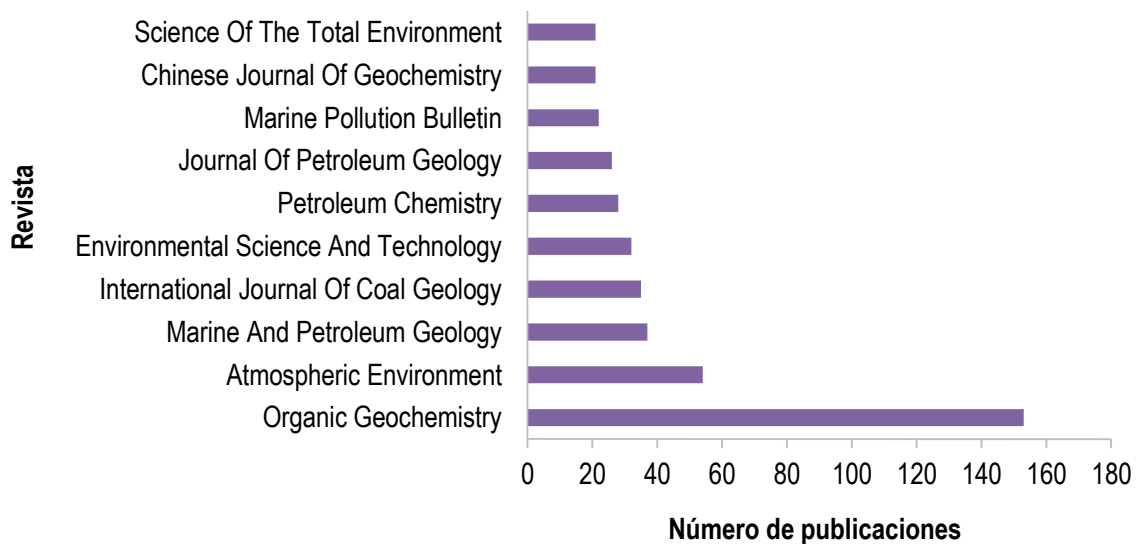
Figura 10. Relación entre el año y el número de publicaciones sobre biomarcadores saturados, esteranos, hopanos y terpanos tricíclicos.



Fuente: Base de datos Scopus (Elsevier). Periodo de observación: 2001-2016. Fecha de consulta: 28 de septiembre de 2016. Ecuación de búsqueda: TITLE-ABS-KEY ("steranes OR hopanes OR tricyclic terpane").

El número de publicaciones por año en el periodo 2001-2016 presenta un aumento progresivo desde 2005 hasta 2014, un aumento de interés en este tema en la comunidad científica mundial. Como se muestra en la **Figura 11**, el mayor número de publicaciones sobre los biomarcadores: hopanos, esteranos, diasteranos y terpanos tricíclicos aparece en la revista *Organic Geochemistry*, con un total de 380 registros, lo que supera significativamente el número de publicaciones en otras revistas científicas.

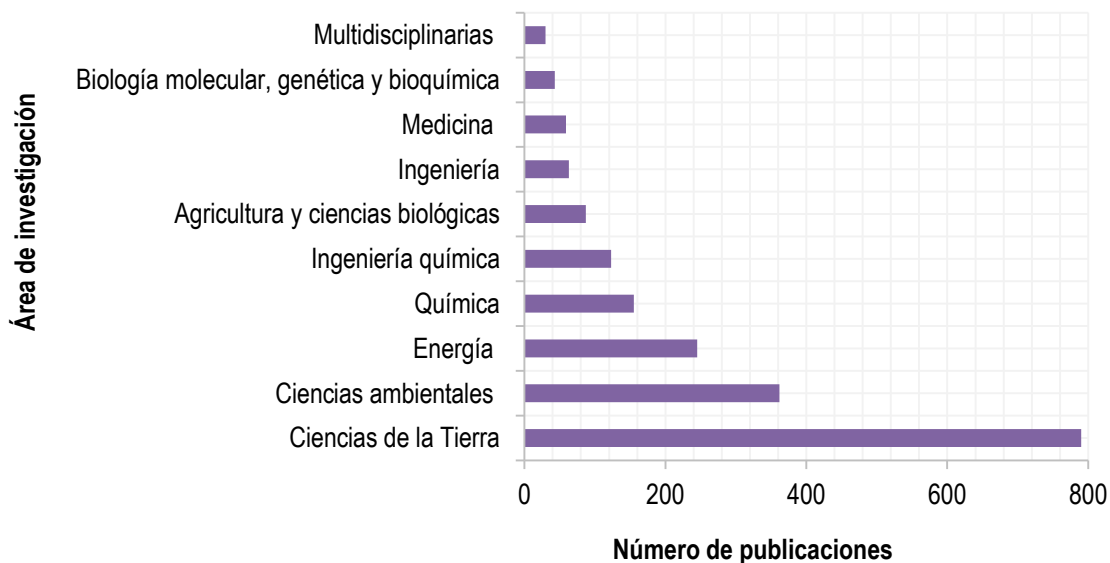
Figura 11. Relación entre las revistas científicas y el número de publicaciones sobre biomarcadores saturados, esteranos, hopanos y terpanos tricíclicos.



Fuente: Base de datos Scopus (Elsevier). Periodo de observación: 2001-2016. Fecha de consulta: 28 de septiembre de 2016. Ecuación de búsqueda: TITLE-ABS-KEY ("steranes OR hopanes OR tricyclic terpane").

En la **Figura 12**, se puede observar, que la mayoría de publicaciones pertenecen al área de investigación de Ciencias de la Tierra, y complementario con los datos de la **Figura 11**, los resultados de este trabajo de investigación podrían ser publicados en la revista *Organic Geochemistry*.

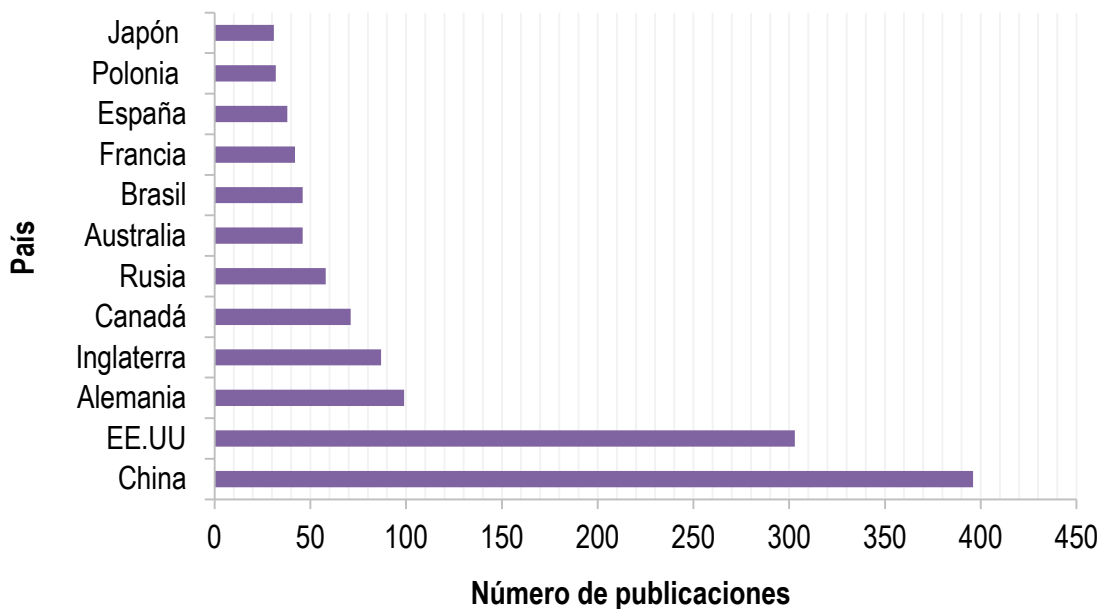
Figura 12. Relación entre el área de investigación y el número de publicaciones sobre biomarcadores, esteranos, hopanos y terpanos tricíclicos.



Fuente: Base de datos *Scopus (Elsevier)*. Periodo de observación: 2001-2016. Fecha de consulta: 28 de septiembre de 2016. Ecuación de búsqueda: TITLE-ABS-KEY (“steranes OR hopanes OR tricyclic terpane”).

Se evaluó también el aporte por cada país en el estudio de biomarcadores saturados. La **Figura 13** muestra, que China cuenta, durante el periodo 2001-2016, con un total de 334 publicaciones y lidera el estudio sobre biomarcadores en crudos, rocas sedimentarias y materia orgánica en procesos de enterramiento. En Suramérica, el país líder en este campo es Brasil, con un total de 43 registros científicos, lo que lo ubica entre los diez países con mayor aporte a nivel mundial, en esta área de investigación.

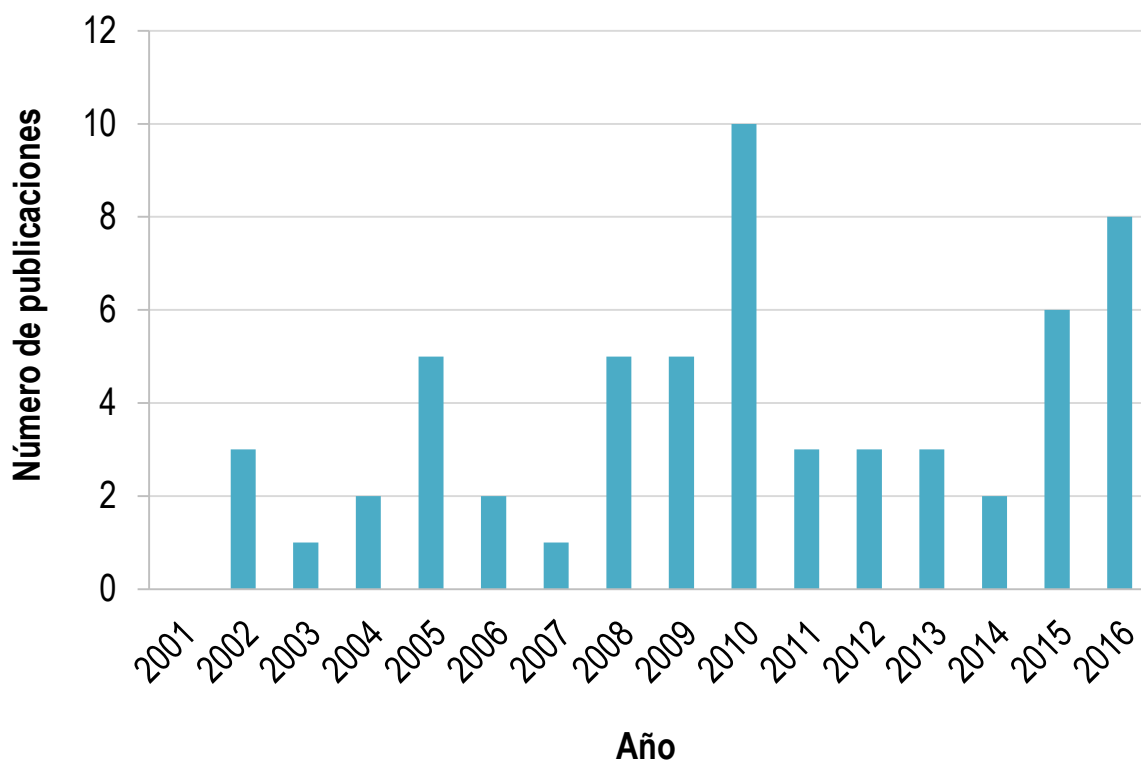
Figura 13. Relación del país y el número de publicaciones sobre biomarcadores saturados, esteranos, hopanos y terpanos tetracíclicos.



Fuente: Base de datos Scopus (Elsevier). Periodo de observación: 2001-2016. Fecha de consulta: 28 de septiembre de 2016. Ecuación de búsqueda: TITLE-ABS-KEY ("steranes OR hopanes OR tricyclic terpane").

Profundizando en la búsqueda, se efectuó la revisión de la actividad investigativa en temas de biomarcadores saturados ocluidos en rocas y crudos. En la **Figura 14**, se muestra que el número de publicaciones por año en el periodo 2001-2016, en el año 2010 se publicaron diez trabajos.

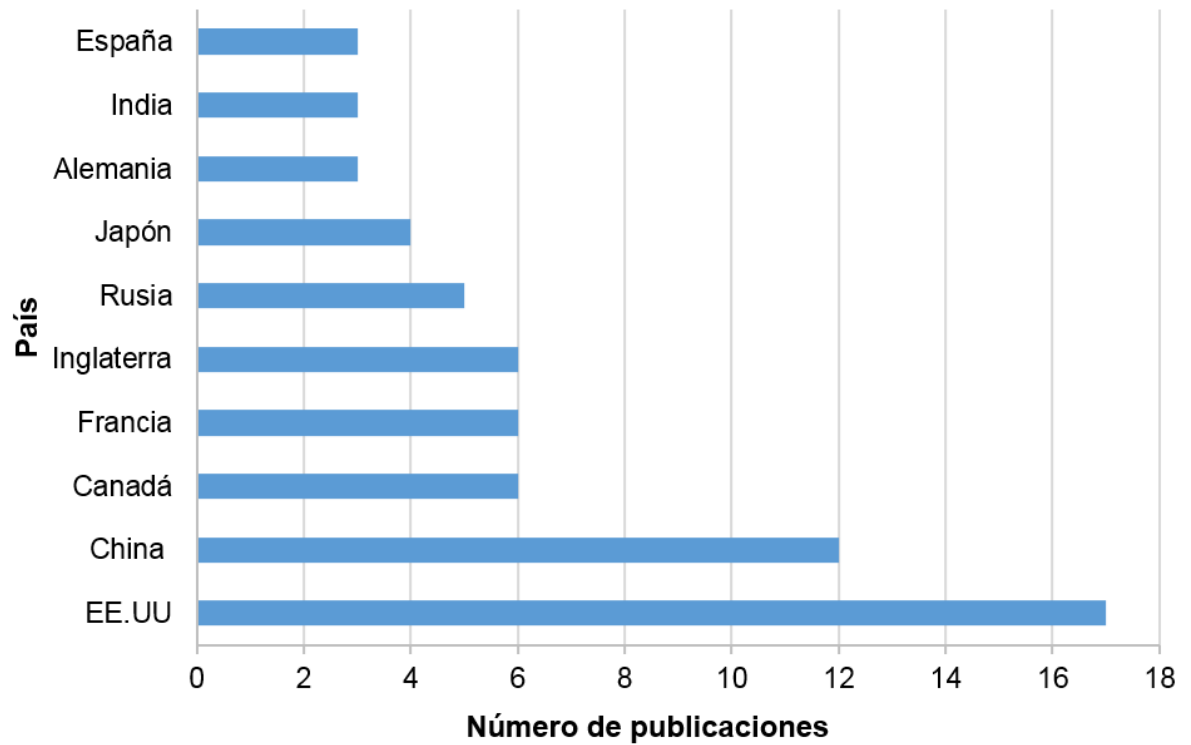
Figura 14. Relación entre el año y el número de publicaciones sobre biomarcadores ocluidos (esteranos/hopanos) y el petróleo.



Fuente: Base de datos Scopus (Elsevier). Periodo de observación: 2001-2016. Fecha de consulta: 15 de diciembre de 2016. Ecuación de búsqueda: TITLE-ABS-KEY (“occluded hopanes OR occluded steranes OR petroleum”).

En cuanto al número de publicaciones por cada país, tal como se observa en la **Figura 15**, los EE.UU. cuentan con la mayor cantidad de publicaciones durante los años 2001-2016, con un total de 17 registros científicos. En esta lista de los diez países con el mayor número de publicaciones, no aparece ningún país suramericano.

Figura 15. Relación del país y el número de publicaciones sobre biomarcadores ocluidos (esteranos/hopanos) y el petróleo.

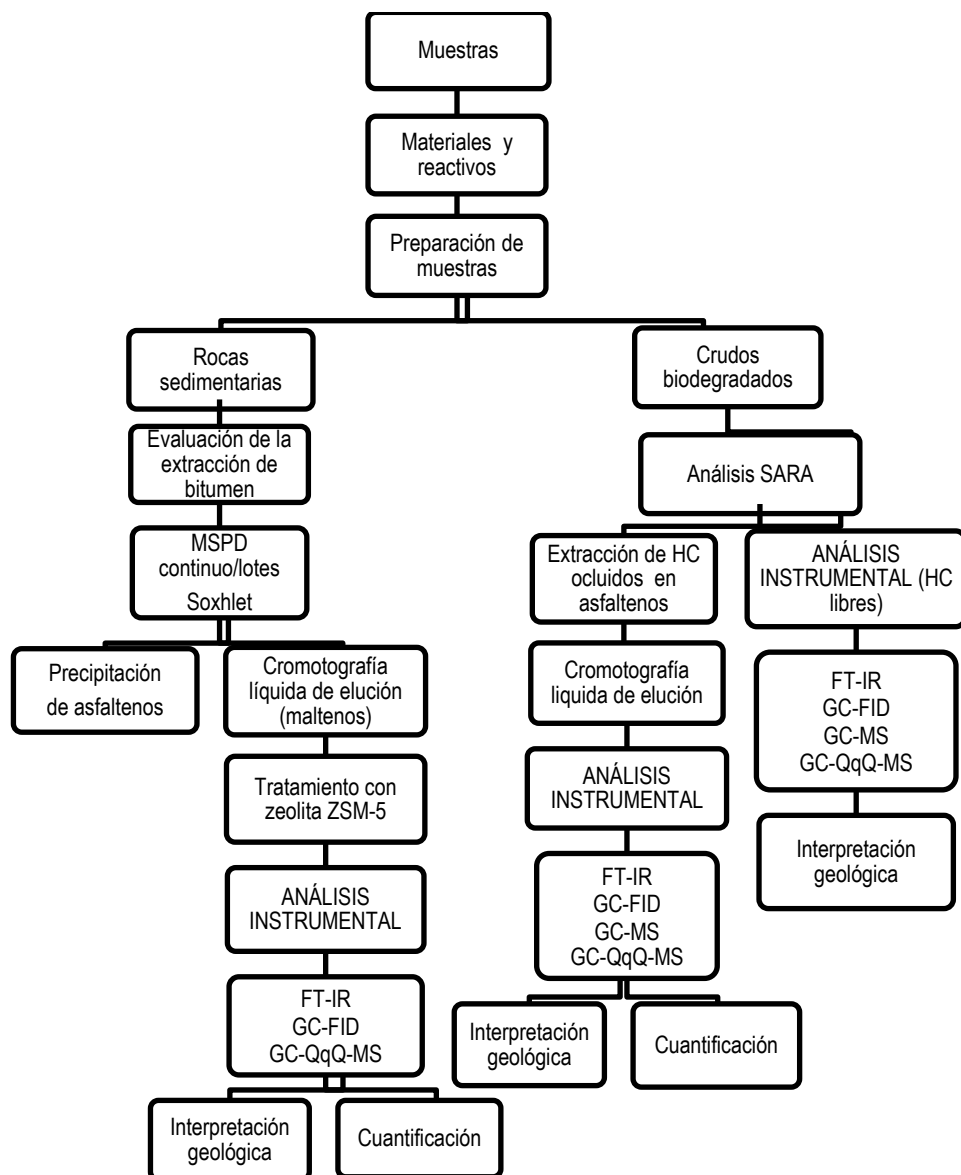


Fuente: Base de datos Scopus (Elsevier). Periodo de observación: 2001-2016. Fecha de consulta: 15 de diciembre de 2016. Ecuación de búsqueda: TITLE-ABS-KEY (“occluded hopanes OR occluded steranes OR petroleum”).

4. METODOLOGÍA

En la **Figura 16**, se muestra la metodología empleada para desarrollar este trabajo de investigación.

Figura 16. Esquema de la metodología del presente trabajo



4.1. MUESTRAS

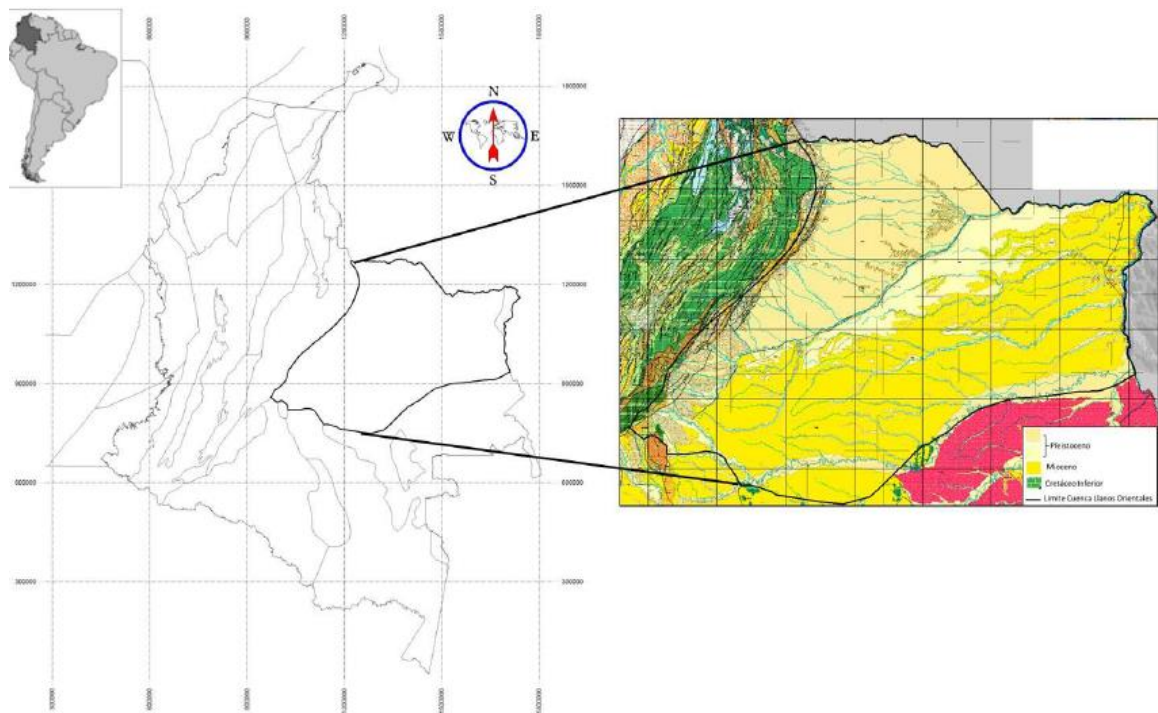
Los sitios de toma de muestra fueron San Juan de Girón-Santander perteneciente a la formación la Luna, Cúitiva y Santa Teresa en Boyacá. Las muestras de la zona de Boyacá se recolectaron por el geólogo Mauricio A. Vásquez, mientras que las muestras de la formación La Luna se recolectaron previamente en estudios realizados en el CENIVAM y una muestra de roca bituminosa suministró el ICP-Ecopetrol dentro del programa de semillero de Geoquímica orgánica, financiado por el ICP-Ecopetrol; en total, fueron 18 muestras de rocas sedimentarias. Por otro lado, se estudiaron tres crudos biodegradados, uno de ellos, de las regiones de Boyacá y los dos restantes, de la región de los Llanos Orientales. A continuación, se describen las zonas de muestreo.

4.1.1 Generalidades de las áreas de estudio

4.1.1.1 Localización de la cuenca de los Llanos Orientales: La cuenca de los Llanos Orientales está localizada en el noreste de Colombia. Según la ANH (2012) e ICP/ECOPETROL (1991), es una depresión topográfica plana, de orientación suroeste-noreste, con alturas que varían entre 200 y 500 m, que se desarrolló en el flanco occidental del Escudo de Guyana. Cubre una extensión de 225.603 km² (22.560.327 ha). Sus límites geomorfológicos son la cuenca Apure -Barinas, al norte de la cual pasa el límite internacional de Colombia con Venezuela; la Serranía de La Macarena y el Arco del Vaupés, al Sur; el sistema de fallas de Guaicáramo y la Cordillera Oriental, al Oeste; y el Escudo de Guyana, al Este. Está recubierta, en gran parte, por rocas del Terciario Superior y Cuaternario (**Figura 17**).

Desde el punto de vista hidrocarburífero, la cuenca de los Llanos Orientales ha sido dividida en tres sectores que muestran características geológicas propias: (1) Arauca, (2) Casanare y (3) Meta. Estos coinciden aproximadamente con los límites políticos de los departamentos de Arauca, Casanare y Meta.

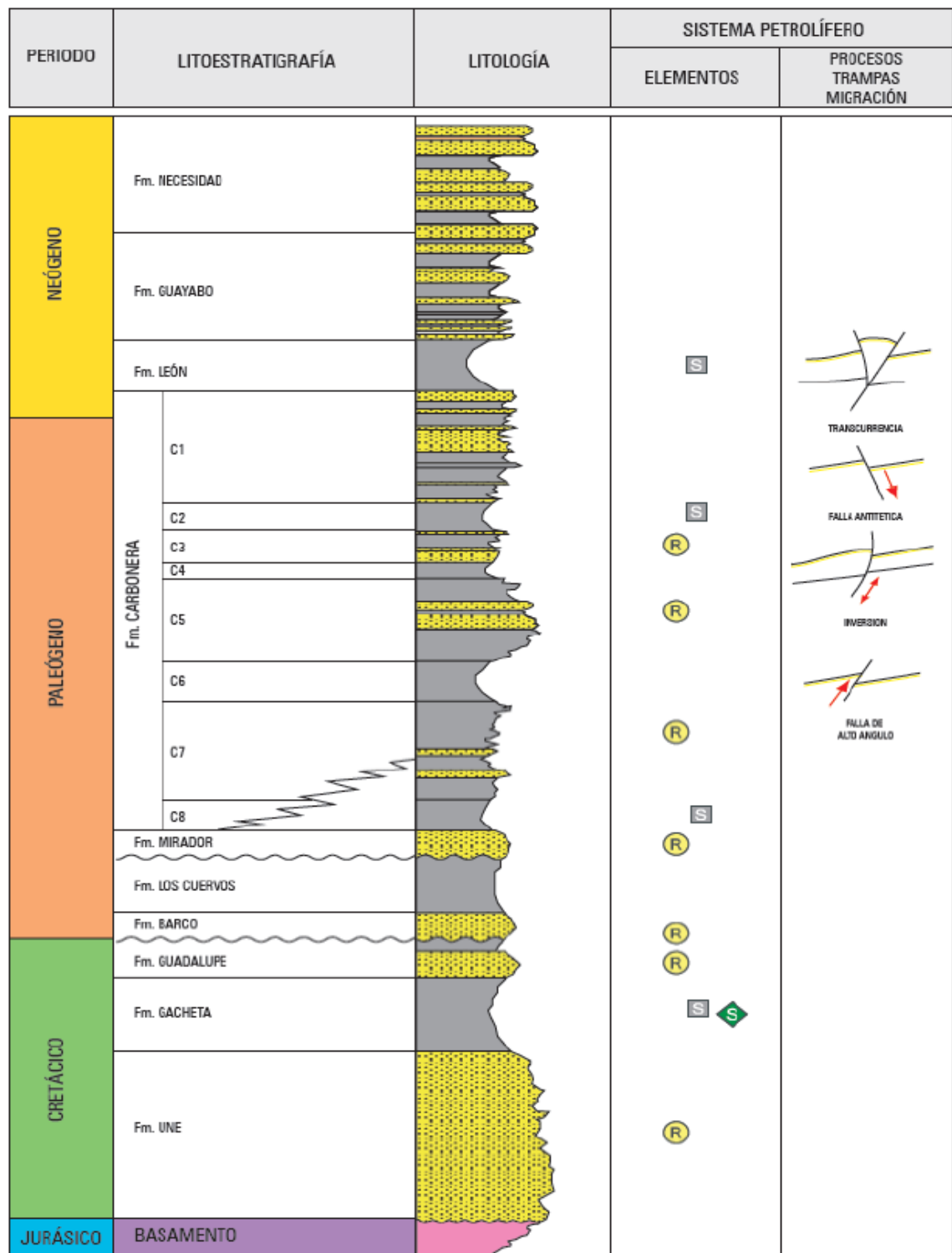
Figura 17. Cuenca de los Llanos Orientales



Fuente: Adaptado de ANH, 2012; Mapa Geológico de Colombia/Ingeominas, 2007.

La cuenca de los Llanos Orientales corresponde a la superposición de varias cuencas de edades diferentes. La columna sedimentaria conocida en la cuenca de los Llanos Orientales, a partir de los pozos perforados, está representada por rocas precámbricas del basamento, paleozoicas, mesozoicas y cenozoicas, las cuales están separadas por tres grandes discordancias regionales, que se localizan en la base del Paleozoico, Cretáceo Superior y Eoceno Medio, tal como se muestra en la **Figura 18**.

Figura 18. Columna estratigráfica generalizada de la cuenca de los Llanos Orientales (ANH, 2012).



4.1.1.2 Localización de la cuenca del Valle Medio del Magdalena: La cuenca del Valle Medio del Magdalena (VMM) está localizada geomorfológicamente a lo largo de la porción central del valle cursado por el río Magdalena, entre las cordilleras Oriental y Central de Los Andes colombianos, cubriendo un área de 32.000 km². Comprende parte de los departamentos de Boyacá, Santander, Cundinamarca y Antioquia. En la **Figura 19**, se presenta la ubicación geológica de la cuenca del Valle Medio del Magdalena ⁶⁷.

Figura 19. Cuenca del Valle Medio del Magdalena. Integración Geológica de la Digitalización y Análisis de Núcleos (ANH, 2012).

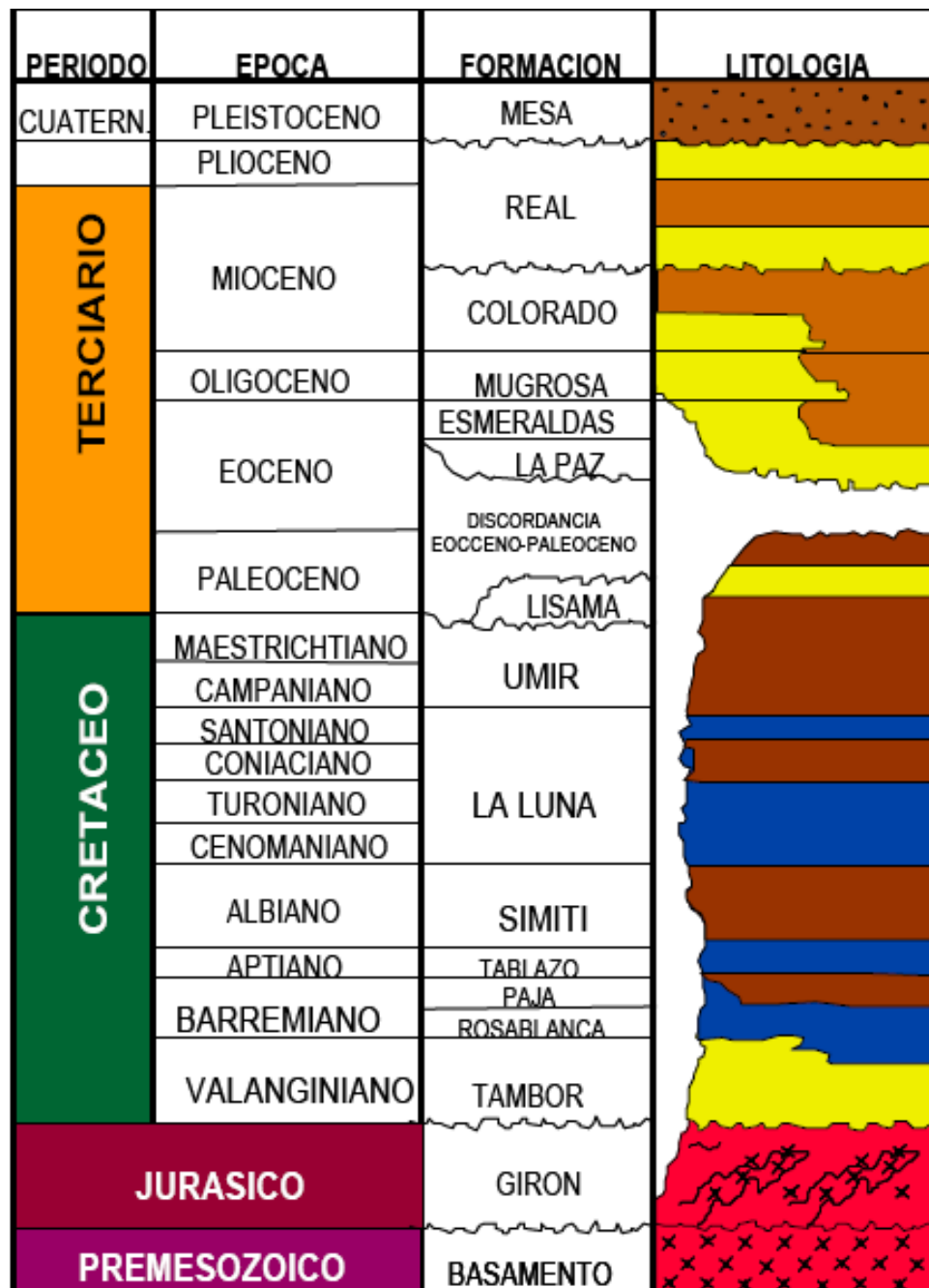


La evolución tectónica de la cuenca del Valle Medio del Magdalena durante el Mesozoico y Cenozoico involucra varios estadios que se caracterizan por un estilo propio de deformación y una correspondiente sucesión estratigráfica ⁶⁸.

Estructuralmente, la cuenca VMM está limitada al Este por un sistema de fallas imbricado de cabalgamiento (sistema de fallas salinas) y, al Oeste se encuentra con la Cordillera Central por la falla Palestina (falla inversa), al Norte, con la falla de Bucaramanga-Santa Marta (falla de rumbo) y al Sur, con la falla de Cambao (falla inversa)⁶⁹. Las rocas sedimentarias que afloran en la cuenca VMM presentan edades que van desde el Jurásico Tardío hasta el Cuaternario ⁷⁰. La **Figura 20**, muestra la columna estratigráfica generalizada de la cuenca VMM.

La formación la Luna corresponde a una secuencia de limolitas de colores negro y gris oscuro laminadas y *shales* calcáceos como depósitos de la cuenca de Valle Medio del Magdalena, un espesor entre 150 y 600 m, con abundante presencia de foraminíferos calcáceos planctónicos y otros organismos pelágicos. Morales (1958) la dividió en tres miembros en orden ascendente, así: Salada, Pujama y Galembo ^{71,72}.

Figura 20. Columna estratigráfica generalizada de la cuenca del Valle Medio del Magdalena



Fuente: ESPARZA, E., PINEDA, E. Calidad de roca fuente de petróleo y facies orgánicas del Cretácico superior: Formación La Luna (cuenca del Valle Medio del Magdalena), formación Conejo y grupo Guadalupe (cordillera Oriental). *Tesis de grado*, Universidad Industrial de Santander-Bucaramanga. 1999

4.2 MATERIALES Y REACTIVOS

En la **Tabla 1** aparecen los reactivos y disolventes, que se emplearon en esta investigación.

Tabla 1. Materiales, reactivos y disolventes.

Materiales, reactivos y disolventes	ESPECIFICACIONES		
	Marca	Referencia	Lote
Balanza analítica	<i>Mettler Toledo</i>	AL 204. Alemania	-
Rotaevaporador	<i>Heidolph</i>	Basis Hei-VAP HL. Alemania	071416604
Transferpipeta 20-200 µL	<i>BRAND</i>	D-200/ 7047 78. Alemania	-
Plancha de Calentamiento	<i>Heidolph</i>	MR 3001 K. Alemania	071416604
d ₂ C ₂₇ ααα(20R)-Colestano	<i>Chiron AS</i>	0977.27-100-IO. Trondheim, Noruega.	8243
5β(H)-Colano	<i>Chiron AS</i>	0641.24-100-IO	13 234
ααα(20R)-Colestano	<i>Chiron AS</i>	1194.4 KIT / 0622.27-100-IO	6568
ααα(20S)-Colestano	<i>Chiron AS</i>	1194.4 KIT / 0603.27-100-IO	10989
βαα(20R)-Colestano	<i>Chiron AS</i>	1194.4 KIT / 0601.27-100-IO	6621
αββ(20R)-Colestano	<i>Chiron AS</i>	1194.4 KIT / 0602.27-100-IO	10990
ααα(20R,24R)-24-Etilcolestano	<i>Chiron AS</i>	0680.5-KIT / 0609.29-100-IO	15000
ααα(20S,24R/S)-Etilcolestano	<i>Chiron AS</i>	0680.5-KIT / 9967.29-100-IO	5988
βαα(20R,24R)-Etilcolestano	<i>Chiron AS</i>	0680.5-KIT / 0610.29-100-IO	5987
αββ(20R,24R)-24-Etilcolestano	<i>Chiron AS</i>	0680.5-KIT / 0662.29-100-IO	10993
αββ(20S,24RS)-24-Etilcolestano	<i>Chiron AS</i>	0680.5-KIT / 0913.29-100-IO	735
d ₄ C ₂₇ ααα(20R)-Colestano	<i>Chiron AS</i>	0975.27-10-IO	4550
17α(H)-22,29,30-Trisnorhopano	<i>Chiron AS</i>	0615.27-100-IO	4108
17α(H),21β(H)-30-Norhopano	<i>Chiron AS</i>	1321.29-50-IO	6349
17α(H),21β(H)-22R-Homohopano	<i>Chiron AS</i>	1339.31-50-IO	2692

Tabla 1. (Continuación)

Materiales, reactivos y disolventes	ESPECIFICACIONES		
	Marca	Referencia	Lote
Diclorometano (Pureza: 99,8%)	<i>Mallinckrodt</i> Baker Inc. (Phillipsburg, NJ, EE.UU.).		
Metanol (Pureza: 99.8%)	<i>Mallinckrodt</i> Baker Inc. (Phillipsburg, NJ, EE.UU.).		
<i>n</i> -Hexano (Pureza: 99.5%)	<i>Mallinckrodt</i> Baker Inc. (Phillipsburg, NJ, EE.UU.).		
<i>n</i> -Pentano (Pureza: 98%)	<i>Mallinckrodt</i> Baker Inc. (Phillipsburg, NJ, EE.UU.).		
Peróxido de hidrógeno, 30% (w/w)	Merck, Lote: k22929710 621		
Tolueno (Pureza: 99.7%)	<i>Mallinckrodt</i> Baker Inc. (Phillipsburg, NJ, EE.UU.).		
Ácido acético (Pureza: 99.7%)	<i>Mallinckrodt</i> Baker Inc. (Phillipsburg, NJ, EE.UU.).		
Ciclohexano (Pureza: 99.0%)	Merck KGaA (Darmstadt, Alemania)		
Arena de mar (Purificada con ácido y calcinada)	<i>Mallinckrodt</i> Baker Inc. (Phillipsburg, NJ, EE.UU.).		
Gel de sílice 60	0.063-0.200mm (70-230 mesh ASTM), Merck KGaA (Darmstadt, Alemania)		
Zeolita	Tipo: ZSM-5, Acros ORGANICS (NJ, EE.UU.).		

4.3 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

4.3.1 Evaluación de la extracción de bitumen para muestras de roca. Una muestra de roca rica en bitumen de la formación La Luna, se trituroó a dos tamaños de partícula: <125 y 250-1000 µm, con el fin de evaluar a través de medición gravimétrica, la masa de materia orgánica extraída en rocas.

Se estudiaron dos cantidades de muestra: 50 y 100 g para las rocas fosfáticas, con el fin de evaluar la influencia de la cantidad de muestra sobre el rendimiento de la extracción. Se trabajó 50 g para las muestras de roca con porcentaje de materia orgánica de *c.a.* 0,5%.

Igualmente, se efectuó la comparación con respecto a la masa de materia orgánica extraída, del método MSPD por lotes variando el número de lavados (dos y cuatro lavados), MSPD en continuo y Soxhlet, a diferentes tiempos de extracción (1, 3, 6, 12, 16 y 24 h). A continuación, se describe cada procedimiento.

4.3.2 MSPD por lotes. La muestra de roca pulverizada se mezcló con arena de mar, en una relación 1:1 (v/v), agitando mecánicamente por 10 min en un recipiente cerrado. La mezcla se transfirió cuantitativamente a una columna de vidrio de 40 cm de longitud y 5 cm de diámetro, provista de llave de teflón y una porción de algodón en la parte inferior. La dispersión se lavó repetidas veces con un volumen de 250 mL de la mezcla de solventes diclorometano: metanol 9:1(v/v). La mezcla de solventes se separó por destilación del extracto obtenido y, posteriormente, se reutilizó para completar un número determinado de lavados. Seguidamente, el extracto se concentró en un rotoevaporador. El contenido se pasó a un tubo de ensayo y se secó con una corriente de nitrógeno. Finalmente, se determinó la cantidad de materia orgánica extraída.

4.3.3 MSPD en continuo. La muestra de roca pulverizada se mezcló con arena de mar, en una relación 1:1 (v/v), agitando mecánicamente por 10 min en un recipiente cerrado. La mezcla se transfirió cuantitativamente a una columna de vidrio de 40 cm de longitud y 5 cm de diámetro con sistema de recirculación de solvente y adaptación de condensador en serpentín, provista de una llave de teflón y una porción de algodón en la parte inferior (Soxhlet modificado).

La dispersión se lavó con varias porciones de la mezcla de solventes diclorometano: metanol 9:1 (v/v), usando un volumen total de 250 mL. El sistema se mantuvo a reflujo a diversos tiempos (1,3, 6, 12, 16, 24 o 48 h). Seguidamente, la mezcla se concentró en rotoevaporador. El contenido se pasó a un tubo de ensayo y se llevó a sequedad con una corriente de nitrógeno. Finalmente, se determinó la cantidad de materia orgánica extraída.

4.3.4 Precipitación de asfaltenos para extractos de rocas y crudos. Al extracto de roca o de crudo (300 mg), se le adicionó *n*-pentano (9 mL); la mezcla resultante se llevó a reflujo (1 h), seguido de un período de reposo (1,5 h), después del cual se filtró por gravedad y se lavó cuatro veces con *n*-pentano (5 mL) a temperatura ambiente, utilizando papel de filtro franja azul. El sólido en el papel de filtro (asfaltenos) se llevó a un sistema Soxhlet, empleando como solvente *n*-pentano, efectuándose el número de sifones necesarios, hasta que ya no se observe coloración del solvente. Los asfaltenos lavados se retiraron en otro sistema Soxhlet, con diclorometano, siguiendo el mismo procedimiento de verificación de extracción. Luego, el extracto obtenido se concentró en el rotoevaporador. El contenido se pasó a un tubo de ensayo y se llevó a sequedad con una corriente de nitrógeno. Finalmente, por medición gravimétrica, se determinó la cantidad de asfaltenos.

Por otra parte, las fracciones solubles en *n*-pentano (maltenos), se mezclaron, para posteriormente concentrarlas en el rotoevaporador. El contenido se pasó a un tubo de ensayo y se llevó a sequedad con una corriente de nitrógeno. Por medición gravimétrica, se determinó la cantidad de maltenos obtenidos.

4.3.5 Separación de hidrocarburos saturados por cromatografía líquida de elución a partir de los maltenos. La fracción saturada se obtuvo a partir del fraccionamiento de los maltenos, utilizando cromatografía líquida de elución, por medio de una columna de vidrio tipo Pasteur, empacada con gel de sílice, previamente activado a 130 °C. La columna se cargó con una c.a. 20 mg de maltenos.

Los compuestos saturados se eluyeron con *n*-hexano (4 mL), los aromáticos, con una mezcla (4 mL) de *n*-hexano:diclorometano 9:1 (v/v), y, las resinas, con diclorometano:metanol 1:2 (v/v) (6 mL). Cada una de las fracciones se evaporó hasta sequedad para determinar su masa por medición gravimétrica. Para los

extractos de roca, solo se obtuvo la fracción saturada de interés, y para los crudos biodegradados, se efectuó todo el análisis SARA.

4.3.6 Obtención de la fracción saturada ocluida en asfaltenos de crudos biodegradados. Se pesó una cantidad de asfaltenos (entre 300 a 800 mg), previamente aislada de los crudos biodegradados, siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. Posteriormente, ellos se disolvieron en tolueno (20 mL). Seguidamente, se adicionó lentamente una mezcla de H₂O₂: CH₃COOH 2:5 (v/v), 30 mL, preparada recientemente. La mezcla se dejó por 48 h con agitación magnética a 30 °C. Alcanzado el tiempo, se adicionaron 50 mL de agua desionizada, y todo el contenido se transfirió a un embudo de separación. Después de la separación de las fases, se recolectó la parte orgánica. El extracto orgánico, se concentró con una corriente de nitrógeno. Una vez se obtuvieron los asfaltenos tratados, se procedió a efectuar la obtención de la fracción saturada ocluida, por cromatografía líquida de elución, según el procedimiento descrito anteriormente (Sección 5.3.5).

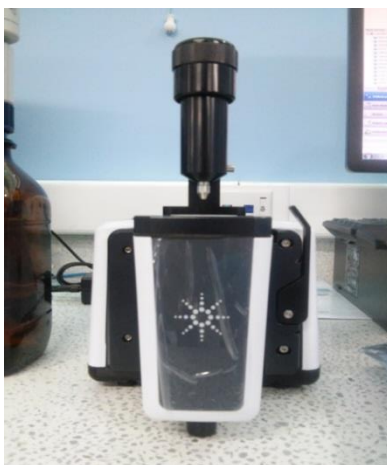
4.3.7 Tratamiento de la fracción saturada con zeolita. La fracción de saturados obtenida se llevó a un vial, al cual se le adicionó 1 mL de ciclohexano. A la solución, se le agregó una cantidad de zeolita ZSM-5 activada previamente, relación fracción saturada:zeolita 1:25, en peso. El vial con la mezcla de fracción saturada, ciclohexano y zeolita ZSM-5 se llevó por 15 min a tratamiento con ultrasonido. La mezcla se dejó reposar por 1 h. Finalmente, se filtró y se lavó con ciclohexano (5 mL). El filtrado obtenido se evaporó con corriente de nitrógeno hasta un volumen de 1 mL.

4.4 ANÁLISIS INSTRUMENTAL

Las fracciones de saturados obtenidas se analizaron inicialmente por espectroscopia FT-IR, para verificar la ausencia de compuestos aromáticos y polares. Seguidamente, las muestras se analizaron por GC-FID, GC-MS (en modo SIM) para los crudos biodegradados, y, finalmente, por GC-QqQ-MS (en modo MRM). A continuación, se especifican las características de los equipos empleados en el proyecto.

4.4.1 Análisis por espectroscopia FT-IR. La fracción saturada de un grupo de muestras se analizó por espectroscopia IR en un espectrómetro *Agilent Technologies Cary 630 FT-IR* (AT, Nueva York, EE.UU.), Figura 21, para determinar la presencia o ausencia de los grupos funcionales típicos de hidrocarburos aromáticos y polares en la fracción saturada, ello, con el fin de asegurar una buena separación en el fraccionamiento del bitumen.

Figura 21. Espectrómetro *Agilent Cary 630 FT-IR*.



Fuente: Foto tomada por la autora. Lugar: Laboratorio de Instrumentación Analítica, CENIVAM, UIS-Bucaramanga, el 3 de junio de 2015.

4.4.2 Análisis por GC-FID. Para verificar la eliminación de las *n*-parafinas de las fracciones saturadas, previamente tratadas con zeolita, se llevó a cabo su análisis en un cromatógrafo de gases *Agilent Technologies* 6890N (AT, Palo Alto, California, EE.UU.) acoplado a un detector de ionización en llama (FID) (Figura 22), equipado con una columna capilar con fase estacionaria apolar 5%-fenil-poli(metilsiloxano) (DB-5MS, *J & W Scientific*, Folsom, CA, EE.UU.) de 60 m x 0.25 mm, D.I. x 0.25 μ m, d_r. El gas de arrastre fue helio (99.995%, gas AP, Linde, Bogotá, Colombia), y una velocidad volumétrica de flujo constante de 1 mL/min.

Figura 22. Cromatógrafo de gases *Agilent Technologies* 6890N Series GC System, acoplado a un detector de ionización en llama (FID), equipado con un puerto de inyección *split/splitless* y un inyector automático *Agilent* 7863B Series.



Fuente: Foto tomada por la autora en el Laboratorio de Instrumentación Analítica, CENIVAM, UIS-Bucaramanga, el 3 de junio de 2015.

4.4.3 Análisis por GC-MS y GC-MS/MS. La identificación confirmatoria de los biomarcadores saturados se realizó empleando patrones certificados (Tabla 1), usando un grupo de iones específicos (modo SIM) o transiciones metaestables determinadas (modo MRM) para las familias de biomarcadores típicos presentes en la fracción saturada. Se usó un cromatógrafo de gases *Agilent Technologies* 7890N acoplado a un detector de masas triple cuadrupolo (QqQ) *Agilent Technologies* 7000 (Figura 23).

Figura 23. Cromatógrafo AT 7890N acoplado a un detector de masas triple cuadrupolo (QqQ) AT 7000.



Fuente: Foto tomada por la autora en el Laboratorio de Instrumentación Analítica, CENIVAM, UIS-Bucaramanga, el 3 de junio de 2015.

En la **Tabla 2**, se muestran las transiciones monitoreadas por GC-QqQ-MS, operado en el modo MRM.

Tabla 2. Transiciones monitoreadas por GC-QqQ-MS, operado en el modo de adquisición MRM.

Compuestos	Abreviatura	Transición (M ⁺ →F ⁺)
Triterpano C ₁₉	TR19	262→191
Triterpano C ₂₀	TR20	276→191
Triterpano C ₂₁	TR21	290→191
Triterpano C ₂₂	TR22	304→191
Triterpano C ₂₃	TR23	318→191
Triterpano C ₂₄	TR24	332→191
Triterpano C ₂₅	TR25S	346→191
Triterpano C ₂₆	TR26S	360→191
Triterpano C ₂₈	TR28S	388→191
Triterpano C ₂₉	TR29S	402→191
Triterpano C ₃₀	TR30S	416→191
Triterpano C ₃₁	TR31S	430→191
Hopano C ₂₇ (1)	Ts	370→191
Hopano C ₂₇ (2)	Tm	370→191
Hopano C ₂₈	H28	384→191
Hopano C ₂₉	H29	398→191
Hopano C ₃₀	H30	412→191
Gammacerano	GAM	412→191
Hopano C ₃₁	H31	426→191
Hopano C ₃₂	H32	440→191
Hopano C ₃₃	H33	454→191
Hopano C ₃₄	H34	468→191
Hopano C ₃₅	H35	482→191
Esterano C ₂₁	S21	288→217
Esterano C ₂₂	S22	302→217
Esterano C ₂₇ βαS	D27βαS	372→217
Esterano C ₂₇ βαR	D27βαR	372→217
Esterano C ₂₇ αβS	D27αβS	372→217
Esterano C ₂₇ αβR	D27αβR	372→217
Esterano C ₂₇ αααS	S27αααS	372→217
Esterano C ₂₇ αββS	S27αββS	372→217

Tabla 2 (Continuación)

Compuestos	Abreviatura	Transición (M ⁺ →F ⁺)
Esterano C ₂₇ aaaR	S27aaaR	372→217
Esterano C ₂₈ aaaS	D28aaaS	386→217
Esterano C ₂₈ αββR	D28αββR	386→217
Esterano C ₂₈ αββS	D28αββS	386→217
Esterano C ₂₈ aaaR	D28aaaR	386→217
Esterano C ₂₉ aaaS	S29aaaS	400→217
Esterano C ₂₉ αββS	S29αββS	400→217
Esterano C ₂₉ αββR	S29αββR	400→217
Esterano C ₂₉ aaaR	S29aaaR	400→217
Diasterano C ₂₇ βαS	D27βαS	372→259
Diasterano C ₂₇ βαR	D27βαR	372→259
Poliprenoides tricíclicos (1)	C30TP1	414→259
Poliprenoides tricíclicos (2)	C30TP2	414→259
ISTD		
5β(H)-Colano	-	330→217
d ₂ -C ₂₇ aaa(20R)-Colestano	-	374→219
d ₄ -C ₂₇ aaa(20R)-Colestano	-	376→221
d ₂ -C ₂₉ aaa(20R)-Etilcolestano	-	402→219

Los iones monitoreados por GC-MS operado en modo SIM son: *m/z* 191 (hopanos y terpanos tricíclicos), *m/z* 217 (esteranos) y *m/z* 259 (diasteranos).

4.5 ANÁLISIS DE DATOS

4.5.1 Análisis cualitativo. Las fracciones de saturados obtenidas se analizaron inicialmente por espectroscopia FT-IR, para determinar la presencia de parafinas y verificar la ausencia de grupos funcionales pertenecientes a compuestos aromáticos y polares. Seguidamente, las muestras se analizaron por GC-QqQ-MS, operado en modo MRM y por GC-MS operado en modo SIM, con el fin de comparar ambos métodos e identificar los biomarcadores saturados.

Se emplearon patrones de referencia (**Tabla 1**) para determinar iones producto (F^+) y transiciones metaestables específicas ($M^+ \rightarrow F^+$) para confirmar los analitos de interés.

Cada estándar empleado se analizó individualmente por GC-QqQ-MS en modo MRM, para determinar su tiempo de retención y confirmar su su identificación. Finalmente, se preparó una mezcla de biomarcadores (estándares) a una concentración de 2.5 $\mu\text{g/mL}$ para cada analito, usando como solvente *n*-hexano. Cada muestra de fracción saturada se enriqueció con la mezcla de estándares (50 μL), para identificar y cuantificar de los biomarcadores saturados en los extractos de la fracción saturada de rocas y crudos biodegradados por el método de estándar interno.

4.5.2 Análisis cuantitativo. La cantidad de materia orgánica presente en cada una de las muestras de roca de estudio se determinó usando MSPD en continuo, bajo condiciones previamente establecidas (Sección 6.1.1).

En el estudio comparativo entre MSPD por lotes y MSPD en continuo y por Soxhlet, se estudiaron variables como el tamaño de partícula, cantidad de muestra y tiempo de extracción.

Los biomarcadores saturados se cuantificaron por el método de adición de estándar, empleando una mezcla de patrones y usando GC-QqQ-MS, operado en modo MRM, para un conjunto de transiciones metaestables determinadas (**Tabla 2**).

Para la cuantificación, se compararon el área de cada estándar (e.g., 5 β -colano) con las de los picos de los analitos. La concentración de cada analito se calculó según la siguiente expresión matemática:

$$C_x = C_A \frac{A_x}{A_A} \quad (1)$$

Donde:

C_x : Concentración del analito de interés ($\mu\text{g/mL}$).

C_A : Concentración del estándar interno ($\mu\text{g/mL}$).

A_x : Área del analito de interés (cuentas).

A_A : Área del estándar interno (cuentas).

Se efectuó una comparación entre los métodos de extracción empleados (MSPD Vs Soxhlet), en la cuantificación de cada uno de los compuestos de interés y se determinaron parámetros moleculares para las rocas sedimentarias y crudos biodegradados (biomarcadores ocluidos en asfaltenos y en maltenos), basados en datos cromatográficos obtenidos por GC-MS-SIM y GC-MS/MS-MRM.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 ROCAS SEDIMENTARIAS

5.1.1 Extracción de la materia orgánica

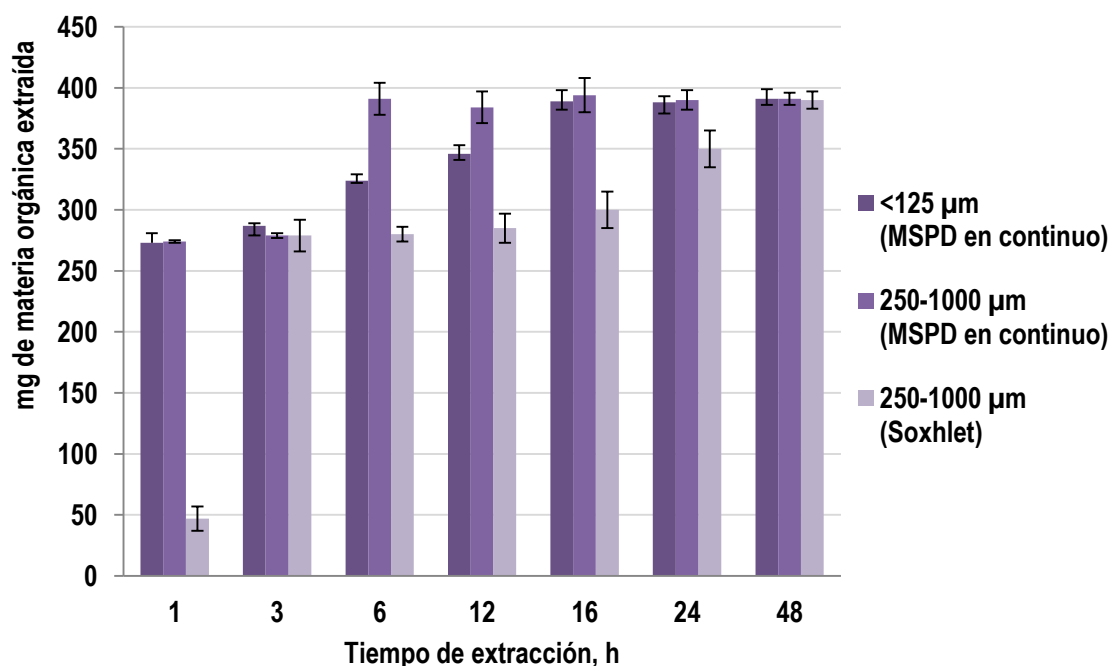
5.1.1.1 Rendimientos (%) de materia orgánica extraída por MSPD (por lotes y en continuo) y por Soxhlet e influencia del tamaño de grano: Como se observa en la **Figura 24**, el método MSPD en continuo, usando un tamaño de grano de roca de 250-1000 μm permitió extraer la mayor cantidad de materia orgánica, en comparación con el mismo método, pero usando un tamaño de grano menor, <125 μm .

El tiempo de extracción para un tamaño de grano de 250-1000 μm fue de 6 h, mientras que bajo las mismas condiciones de extracción para un tamaño de grano <125 μm se obtuvo la misma cantidad de materia orgánica a las 24 h.

El método Soxhlet presentó los valores más bajos respecto a los del método MSPD en continuo, empleando los tiempos de extracción: 1, 3, 6, 12, 16, 24 y 48 h.

El rendimiento máximo de extracción por MSPD para la muestra de roca bituminosa tipo *shale* de la formación La Luna para los dos tamaños de grano evaluados fue el mismo (390 mg de bitumen); sin embargo, a las 6 h de extracción se logró la mayor eficiencia de extracción para un tamaño de grano de 250-1000 μm , respecto a las 16 h de tiempo de extracción que se requirieron cuando se empleó un tamaño de grano <125 μm .

Figura 24. Cantidad de materia orgánica extraída por MSPD en continuo Vs por Soxhlet e influencia del tamaño de grano (n=2), empleando como mezcla de solventes de extracción diclorometano:metanol (9:1,v/v) y como agente dispersante arena de mar, en la relación roca pulverizada: arena de mar (1:1, v/v).



Respecto a los dos métodos de MSPD, por lotes y en continuo, se concluyó que la extracción por lotes con 4 lavados (**Tabla 3**) para el mayor tamaño de grano se alcanzó el mismo rendimiento, que en MSPD en continuo a 6 h; sin embargo, se evidenciaron algunas desventajas del método por lotes, a saber:

- 1). La cantidad de solvente requerida fue 4 veces mayor que en el método continuo.
- 2). Se requiere una mayor atención del analista durante la extracción.
- 3). Si se reutiliza el solvente, las muestras pueden exponerse a contaminación cruzada, ya que el método de concentración es el mismo (rotaevaporación).

Tabla 3. Resultados de la extracción por MSPD por lotes de muestra de roca bituminosa *Shale* de la formación La Luna (50 g), usando arena de mar como agente dispersante y una mezcla DCM:MeOH (9:1, v/v) de 250 mL (n=2).

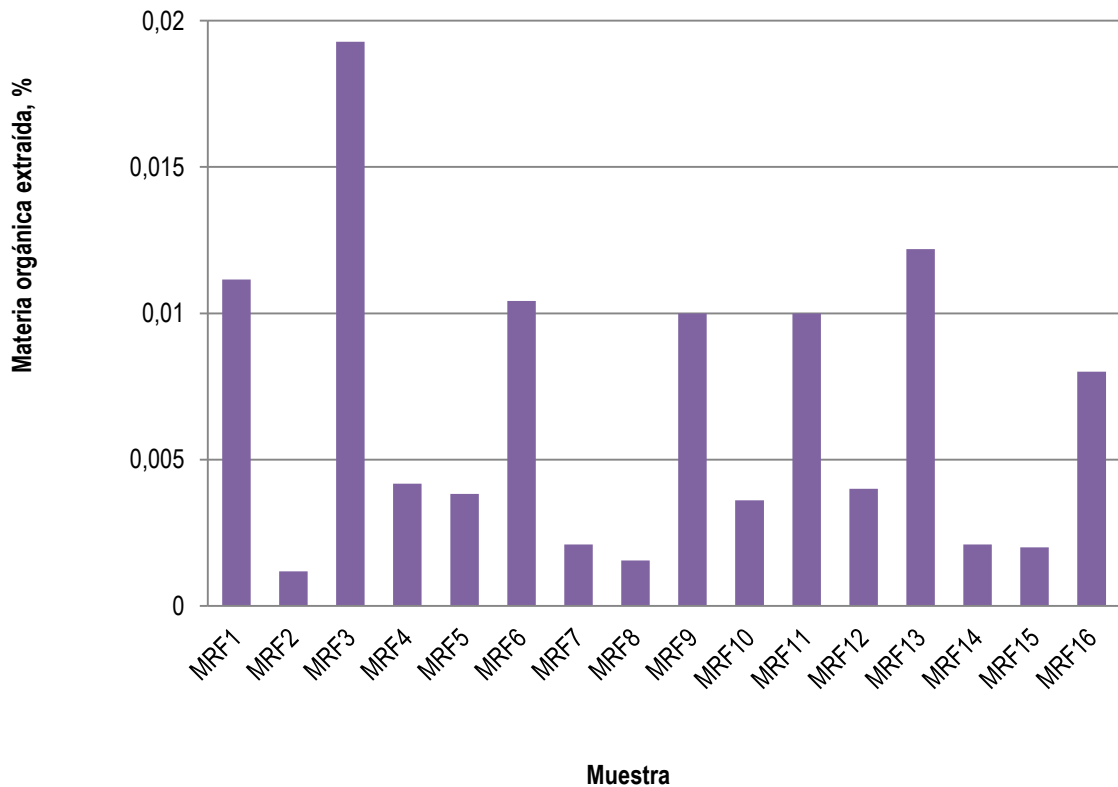
Tamaño de partícula, μm	Número de lavados	Masa de extracto obtenido, mg	Materia orgánica extraída, %
<125	2	258 \pm 4	0,5
	4	342 \pm 9	0,7
250-1000	2	243 \pm 2	0,5
	4	390 \pm 2	0,8

Cuando se comparan los métodos Soxhlet y MSPD en continuo, operados bajo las mismas condiciones, se observa, que MSPD alcanza el rendimiento de extracción máximo para la muestra de roca empleada (390 mg de materia orgánica extraída) en un menor tiempo que el método Soxhlet. Solo a las 48 h, los dos métodos permitieron obtener las mismas cantidades de materia orgánica extraída.

Las siguientes fueron las condiciones a las que se realizó la extracción de materia orgánica en las rocas estudiadas en esta investigación: MSPD en continuo durante 6 h de extracción, para un tamaño de grano de 250-1000 μm , empleando como solvente de extracción 250 mL de una mezcla de DCM:MeOH (9:1, v/v) y como agente dispersante arena de mar (relación 1:1 en volumen).

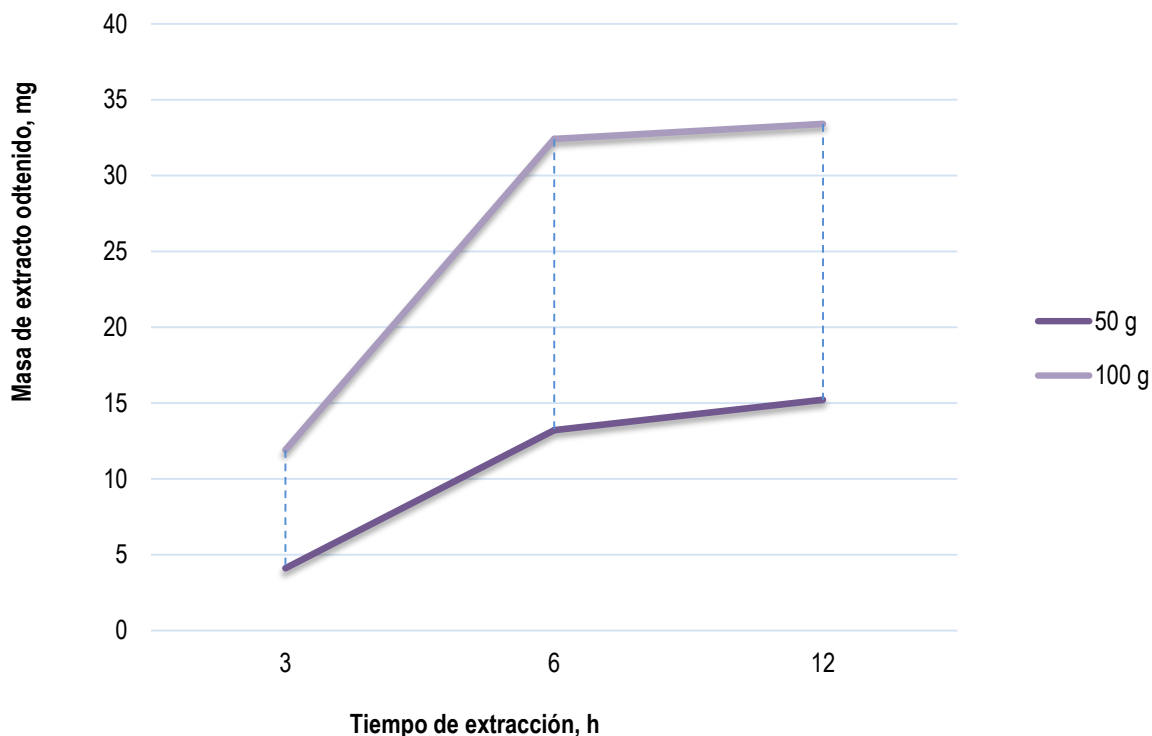
5.1.1.2 Variación de la cantidad de muestra usada en la extracción: Según la **Figura 25**, se observa que para las muestras de roca empleadas para la los parámetros evaluados, los tiempos de extracción fueron los mismos; sin embargo, para aquellas muestras con porcentajes de extracción menores de 0,5%, la cantidad de muestra usada se incrementó para tener una masa de extracto suficiente para los análisis cromatográficos.

Figura 25. Extracción por MSPD en continuo de materia orgánica en muestras de rocas fosfáticas con porcentajes de materia orgánica menor que 0.5%, para un tamaño de grano de 250-1000 μm , usando arena de mar como agente dispersante y una mezcla DCM: MeOH (9:1, v/v) como solvente de extracción durante 6 h.



En este estudio, se evaluaron dos cantidades de muestra, a saber: 50 y 100 g de roca pulverizada, respectivamente. En general, se observó (**Figura 26**) que la diferencia de 6 a 12 h alcanzó un valor máximo de 1%, cuando se hizo prácticamente constante el porcentaje de materia orgánica extraída (0,003%), lo que indica que bajo estas condiciones, se pudo emplear 100 g de muestra de roca fosfática manteniendo las condiciones ya evaluadas en cuanto al tiempo de extracción.

Figura 26. Extracción por MSPD en continuo de materia orgánica en muestra de roca sedimentaria fosfática evaluada de dos cantidades de muestra, usando arena de mar como agente dispersante y una mezcla DCM:MeOH (9:1, v/v) como solvente de extracción (n=2).



5.1.1.3 Separación de fracción saturada en el bitumen por cromatografía líquida de elución: Obtenida la materia orgánica de las rocas de estudio, se procedió a efectuar su fraccionamiento por cromatografía líquida de elución, con el fin de separar los hidrocarburos saturados de los aromáticos y polares. En la **Tabla 4**, se reporta la masa de fracción saturada obtenida para cada cantidad de roca pulverizada empleada.

Inicialmente, se tomó como prueba de chequeo de la separación completa de los hidrocarburos saturados, la ausencia de coloración de los respectivos extractos, ya que por las características estructurales de éstas moléculas, estas no deben presentar absorción/emisión en la región visible del espectro electromagnético.

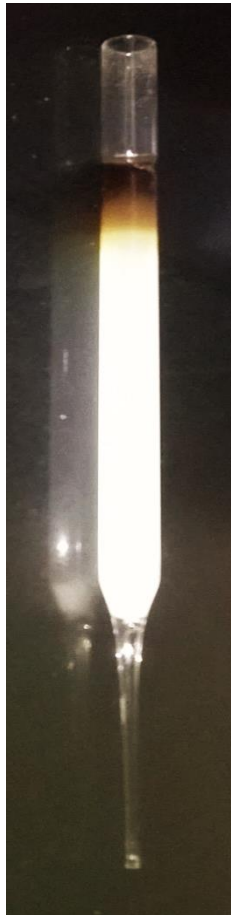
Tabla 4. Porcentaje de fracción saturada obtenida de rocas sedimentarias por cromatografía en columna tipo Pasteur, usando como fase estacionaria gel de sílice activado y fase móvil *n*-hexano (4 mL).

Muestra	Masa de roca pulverizada/bitumen, g	Masa de fracción saturada obtenida, mg	Fracción saturada en MOE, %
LaLuna-MSPD	0.032	4.8	15
ES158-MSPD	0.039	3	8
MRF1	100	3	27
MRF2	100	0.4	10
MRF3	100	2	13
MRF4	100	0.3	15
MRF5	100	0.3	8
MRF6	100	0.5	6
MRF7	100	0.1	4
MRF8	100	0.6	39
MRF9	100	0.5	5
MRF10	100	0.6	25
MRF11	100	0.3	3
MRF12	100	3	95
MRF14	100	0.4	7
MRF15	100	0.03	1
MRF16	100	0.6	8

En la **Figura 27**, se muestra la apariencia de las columnas tipo Pasteur, durante el fraccionamiento de la materia orgánica, para obtener la fracción saturada. Las franjas oscuras superiores corresponden a los hidrocarburos aromáticos y polares.

Sin embargo, para comprobar la correcta separación, una vez fraccionado el bitumen, se efectuó un análisis por espectroscopia infrarrojo de la fracción saturada, para verificar la ausencia de hidrocarburos aromáticos o polares.

Figura 27. Apariencia de las fracciones de hidrocarburos presentes en el bitumen. La zona clara (color blanco corresponde a la fase estacionaria), es la franja donde eluye la fracción saturada. Las franjas oscuras corresponden a los hidrocarburos aromáticos y polares.



Fuente: Foto tomada por la autora en el Laboratorio Marie Curie, CENIVAM, UIS-Bucaramanga, el 18 de 2015.

5.1.2 Análisis Instrumental de hidrocarburos saturados en rocas.

5.1.2.1 Análisis por FT-IR de la fracción saturada: La correcta separación por cromatografía líquida en columna abierta de los hidrocarburos saturados, se verificó por espectroscopia infrarroja. En esta etapa se tomó el espectro IR de un extracto de roca sedimentaria característico (**Figura 28**), y como soporte para la identificación de los grupos funcionales característicos de los hidrocarburos saturados, los resultados se compararon con el espectro IR del 5 β (H)-colano (**Figura 29**).

Los espectros IR no presentaron señales características de los hidrocarburos aromáticos: $\nu_1=3100-3000\text{ cm}^{-1}$ (Estiramiento C-H en el anillo aromático), $\nu_2=2000-1660\text{ cm}^{-1}$ (sobretonos de las flexiones C-H), $\nu_3=1500-1490\text{ cm}^{-1}$ (núcleo bencénico). De igual forma, no se observaron señales típicas correspondiente a los hidrocarburos polares, a saber: $\nu_1 =3400-3200\text{ cm}^{-1}$ (estiramiento de los grupos carboxílicos (O-H), grupos hidroxilo (O-H) y grupos amina (N-H)), $\nu_2 =1600-1500\text{ cm}^{-1}$ (flexión N-H en grupos amida) ⁷³⁻⁷⁶.

Figura 28. Espectro IR de la fracción saturada de un extracto de roca sedimentaria obtenido.

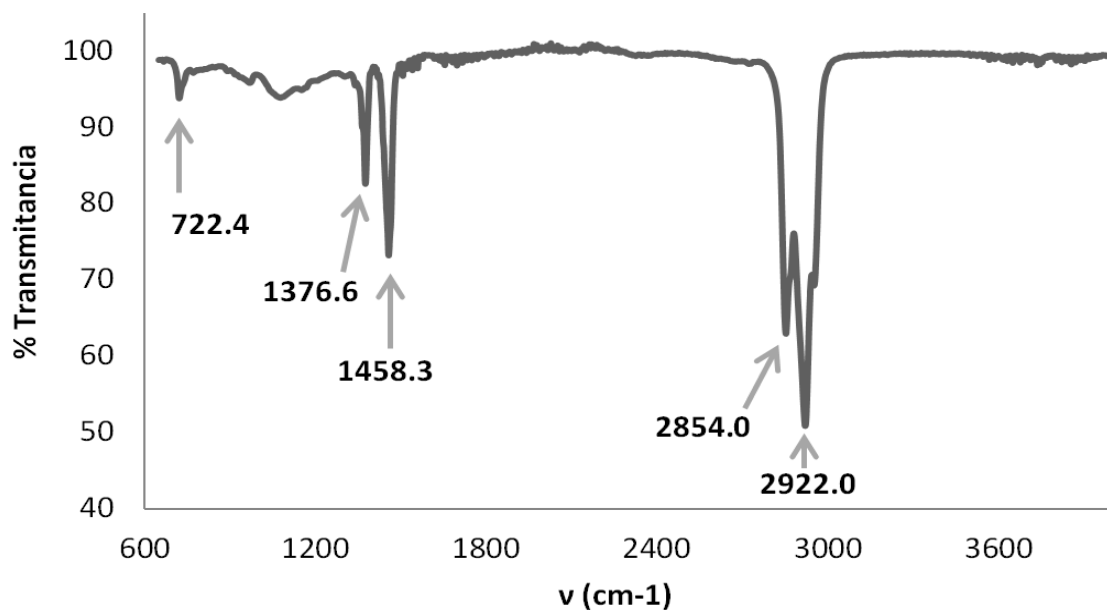
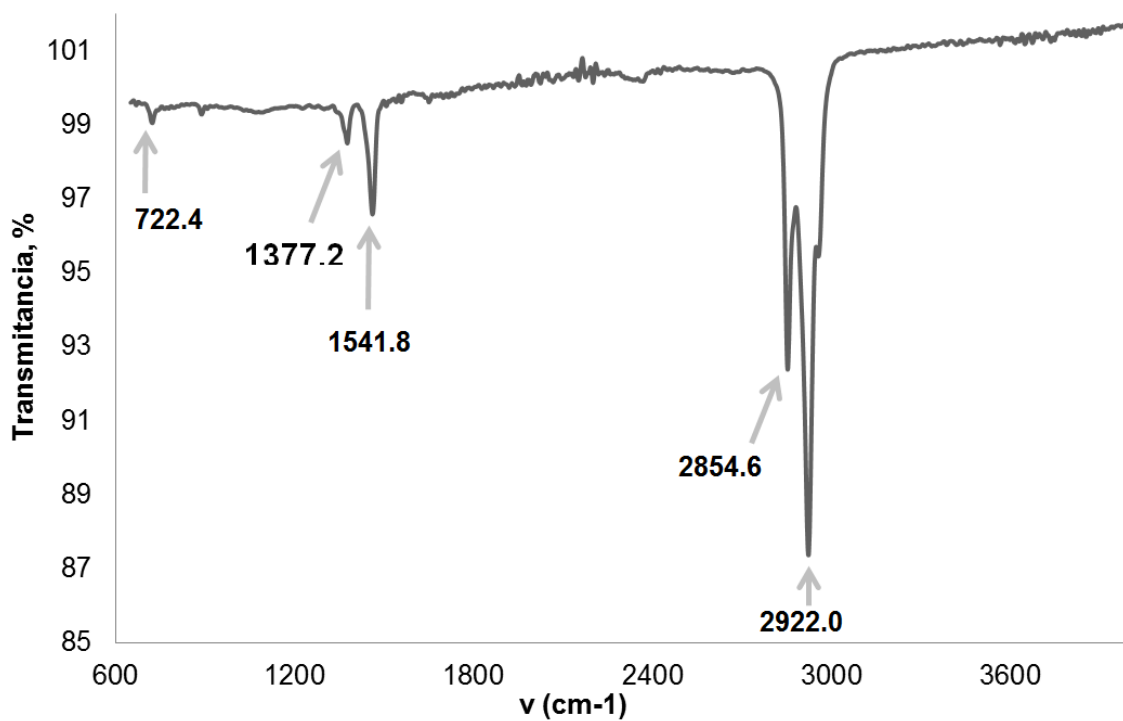


Figura 29. Espectro IR del 5 β (H)-colano.



Como se observa en las **Figuras 28-29**, el grupo de señales de patrones de biomarcadores saturados, concuerda con el obtenido para el extracto de fracción saturada de roca sedimentaria, posterior a la separación por cromatografía líquida en columna abierta, lo que permitió concluir, que efectivamente, se logró una correcta separación de los hidrocarburos saturados de los compuestos aromáticos y polares presentes en los extractos de roca. Tampoco se observaron señales típicas de sustancias aromáticas o polares.

En la **Tabla 5**, se presentan las asignaciones a las señales típicas observadas en los espectros IR para los hidrocarburos saturados (lineales, ramificados y cicloalcanos) ⁷³⁻⁷⁶.

Tabla 5. Asignación de las bandas IR de compuestos de la fracción saturada aislada de rocas sedimentarias.

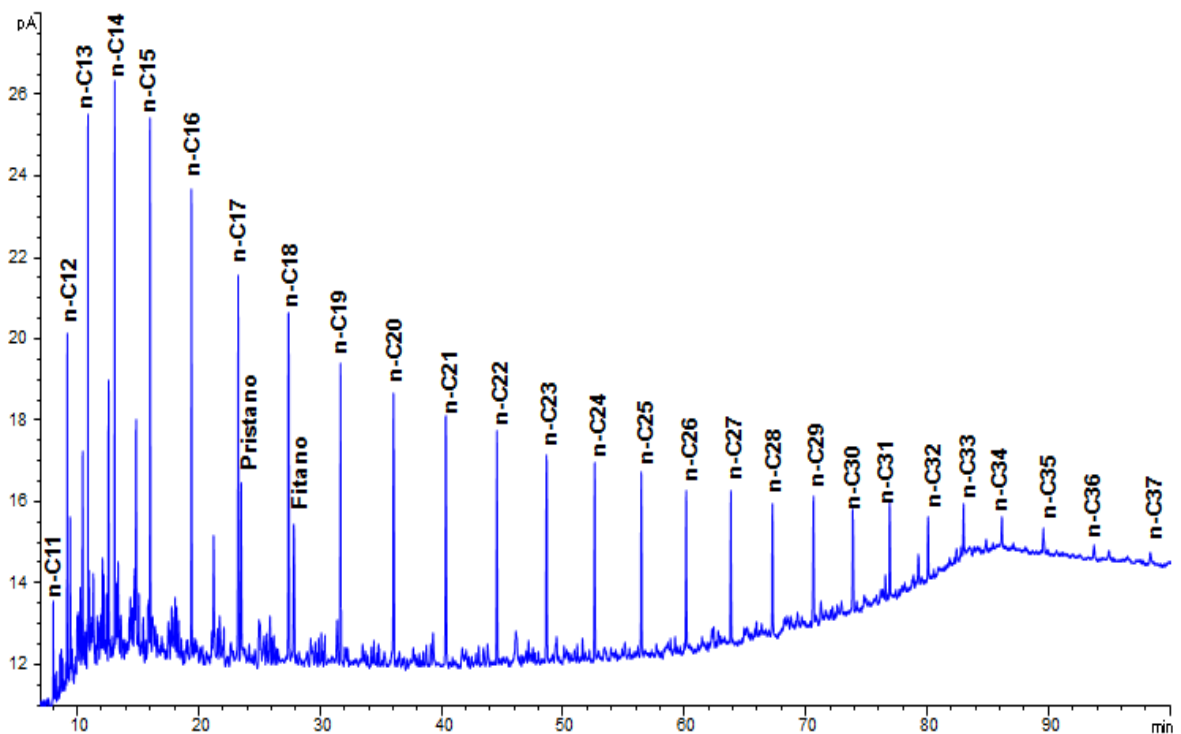
v, cm ⁻¹	Asignación
2922	Tensión asimétrica -CH ₃
2854	Tensión simétrica -CH ₃
1458	Flexión asimétrica -CH ₂
1377	Flexión simétrica -CH ₃
722	<i>Rocking</i> -(CH ₂) _n , n≥4

5.1.2.2 Tratamiento de la fracción saturada con zeolita: Una vez se verificó para un conjunto de extractos de bitumen la correcta separación de los hidrocarburos saturados, se efectuó el tratamiento de cada fracción con zeolita ZSM-5 activada, esto con el objetivo de eliminar las *n*-parafinas presentes en cada uno de los extractos, ya que estas, generalmente, están presentes en concentraciones mucho más altas (ppm) que los analitos de interés (ppb), ellos, para realizar luego su correcta identificación/cuantificación. Esta etapa de

tratamiento del tamiz molecular, funciona como un proceso de *clean-up* y de concentración de los biomarcadores saturados^{56,57,77}.

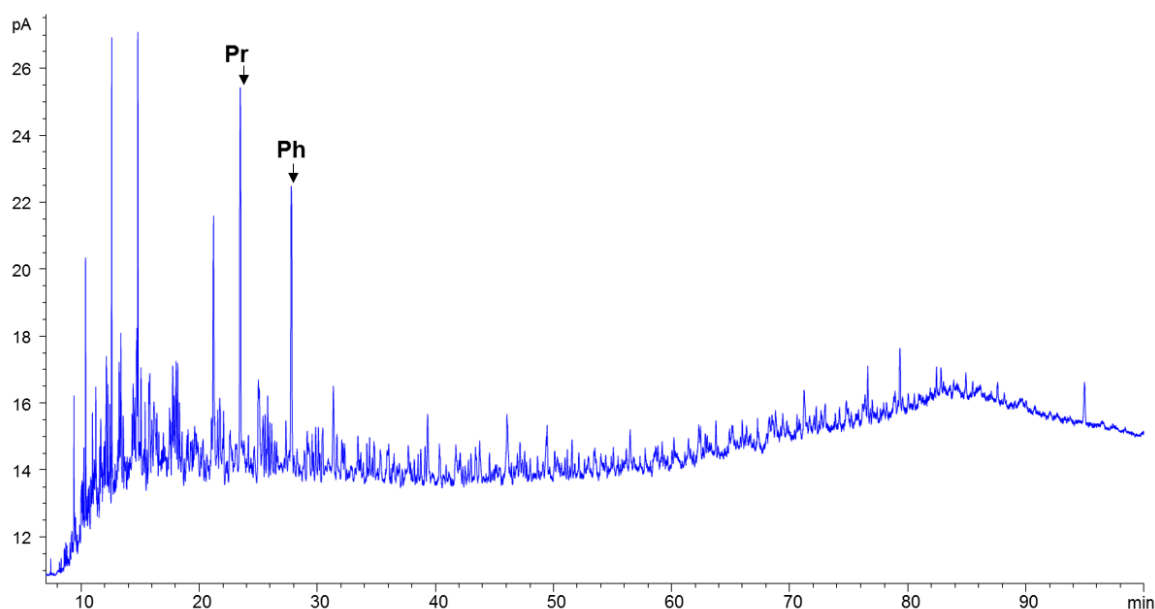
En la **Figura 30** se presenta el ejemplo de un cromatograma de fracción saturada obtenido por GC-FID, sin tratamiento con zeolita ZSM-5; se observa la presencia de las *n*-parafinas *n*-C₁₁- *n*-C₃₇ y dos biomarcadores ramificados, pristano y fitano. La asignación de picos se efectuó empleando los tiempos de retención una mezcla patrón de hidrocarburos lineales de *n*-C₉-*n*-C₄₀.

Figura 30. Perfil cromatográfico, obtenido por GC-FID, de la fracción saturada sin tratamiento con zeolita ZSM-5. Columna DB-5MS (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm), *split* 1:30.



Como se observa en la **Figura 31**, después de realizar el tratamiento de la fracción saturada con zeolita ZSM-5, las *n*-parafinas en los extractos no se encontraron en concentraciones detectables por el sistema empleado, también, lo que confirmó su remoción de la mezcla, tal como se reporta en la literatura^{56,57,77}. Por otra parte, los hidrocarburos ramificados y cíclicos (ciclohexano como solvente)⁷⁷ se preservan en el extracto, ya que no se absorben por la zeolita ZSM-5, sus tamaños son mayores que los de poros de este tamiz molecular.

Figura 31. Perfil cromatográfico, obtenido por GC-FID de la fracción saturada después de su tratamiento con zeolita ZSM-5. Columna DB-5MS (60 m x 0,25 mm x 0,25 μ m), *split* 1:30.



La concentración preparada a partir de la fracción saturada tratada con la zeolita estuvo entre 300 a 500 μ g/mL para todos los extractos y de 500 μ g/mL para el patrón de hidrocarburos. En el **ANEXO A**, se muestran otros perfiles

cromatográficos de las fracciones analizadas después de su tratamiento con zeolita ZSM-5.

5.1.2.3 Análisis por GC-QqQ-MS de biomarcadores saturados: Verificada la remoción de *n*-parafinas de los extractos de fracción saturada, se procedió a realizar la determinación de los biomarcadores saturados, empleando las transiciones reportadas en la **Tabla 2** para biomarcadores saturados de las familias de terpanos tricíclicos, hopanos, esteranos y diasteranos.

- **Selección de la energía de colisión en modo MRM**

Se seleccionó una muestra de roca rica en fracción saturada, en ella, previamente se identificaron los 59 biomarcadores saturados empleando GC-QqQ-MS, operado en modo MRM y SIM, distribuidos por las familias de la siguiente manera: 20 terpanos tricíclicos, 15 hopanos, 20 esteranos y cuatro diasteranos.

Una vez obtenido el extracto de fracción saturada tratada, se ensayaron valores de energía de colisiones activadas de 0, 5, 10 y 15 eV, con el fin de determinar el valor de relación señal/ruido más alto para cada uno de los analito de interés. En las **Figuras 32-34**, se presentan los valores de relación señal/ruido para algunos de los biomarcadores de las familias de hidrocarburos de estudio.

Figura 32. Respuesta obtenida con varias energías de colisiones activadas: 0, 5, 10 y 15 eV, para terpanos tricíclicos (C₁₉-C₂₅) en el análisis por GC-QqQ-MS (modo MRM, n=3) en un extracto aislado de una roca sedimentaria de la formación La Luna (fracción saturada).

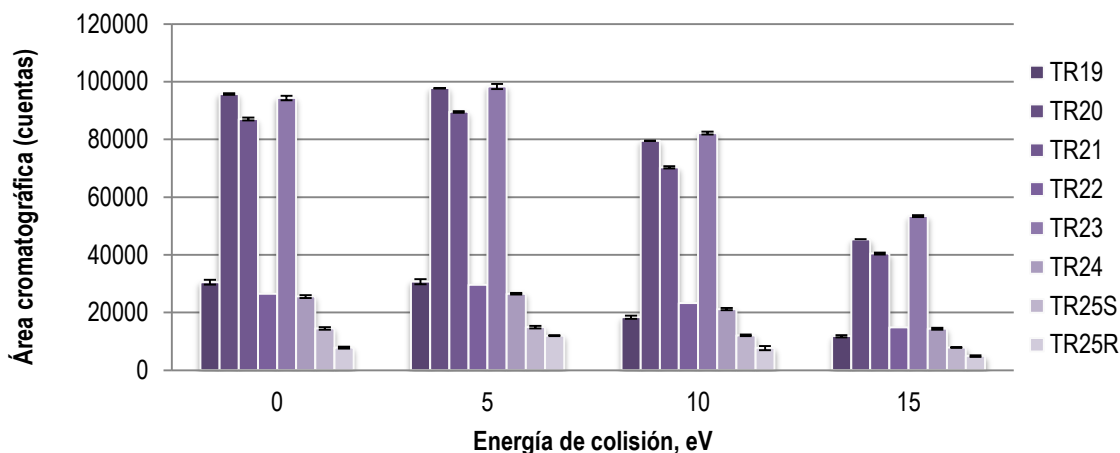


Figura 33. Respuesta obtenida con varias energías de colisiones activadas: 0, 5, 10 y 15 eV, para hopanos (C₂₇-C₃₁) en el análisis por GC-QqQ-MS (modo MRM, n=3) en un extracto aislado de una roca sedimentaria de la formación La Luna (fracción saturada).

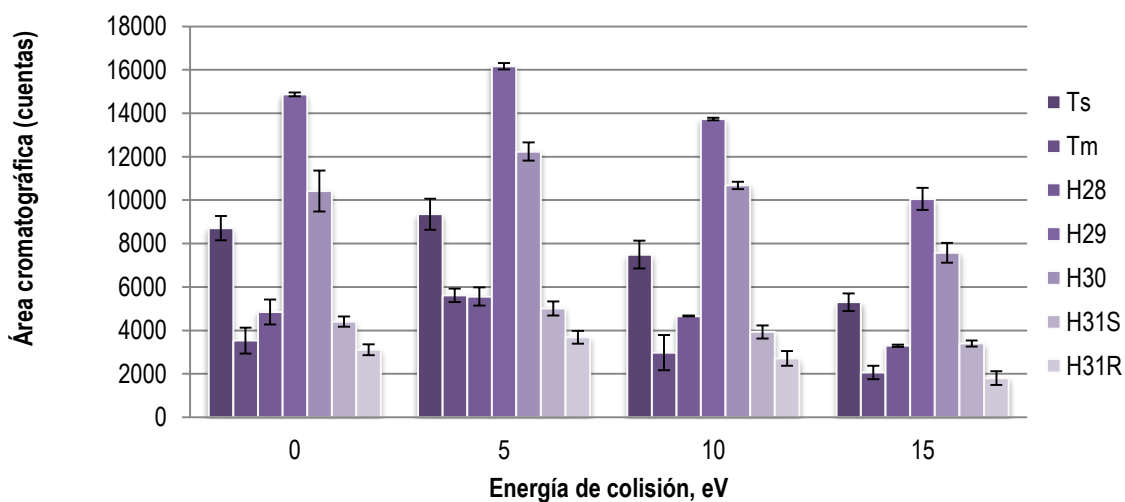
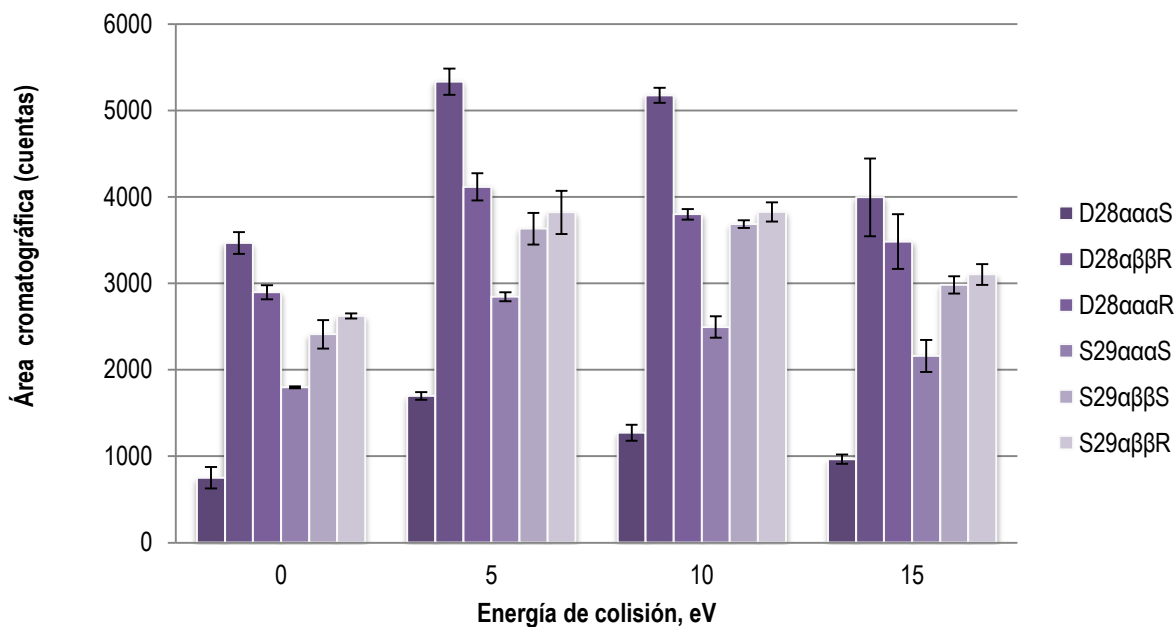


Figura 34. Respuesta obtenida con varias energías de colisiones activadas: 0, 5, 10 y 15 eV, para esteranos/ diasteranos (C_{28} - C_{29}) en el análisis por GC-QqQ-MS (modo MRM, n=3) en un extracto saturado aislada de una roca sedimentaria de la formación La Luna (fracción saturada).



Como se evidencia en las **Figuras 32-34**, para valores superiores a 10 eV, el ion molecular monitoreado (M^+) por el exceso de energía transferida en la cámara de colisiones se fragmentan internamente, por lo que con este tipo de moléculas se deben tomar valores de energía de colisión inferiores a 10 eV para lograr monitorear adecuadamente las transiciones características ($M^+ \rightarrow F^+$).

En general, la relación señal/ruido más alta se obtuvo para una energía de colisión activada de 5 eV para todas las moléculas bajo estudio, tal como se reporta en la literatura⁷⁷. Es importante señalar, que en algunos casos no hubo diferencias significativas entre 0 y 10 eV, teniendo en cuenta las desviaciones de los datos; sin embargo, los promedios más altos que se obtuvieron, fueron

predominantemente para 5 eV. Los datos de energía de colisión de otras moléculas estudiadas se reportan en el **ANEXO B**.

En las **Figuras 35-37**, se presentan algunos perfiles cromatográficos típicos de biomarcadores saturados en extractos de roca y crudos biodegradados, obtenidos por GC-QqQ-MS, operado en modo MRM, usando la energía de colisión de 5 eV.

Figura 35. Perfil cromatográfico de los triterpanos obtenido por GC-QqQ-MS operado en modo MRM (Energía de colisión de 5 eV) del extracto aislado de una muestra de estudio tipo *Shale* de la formación La Luna (fracción saturada).

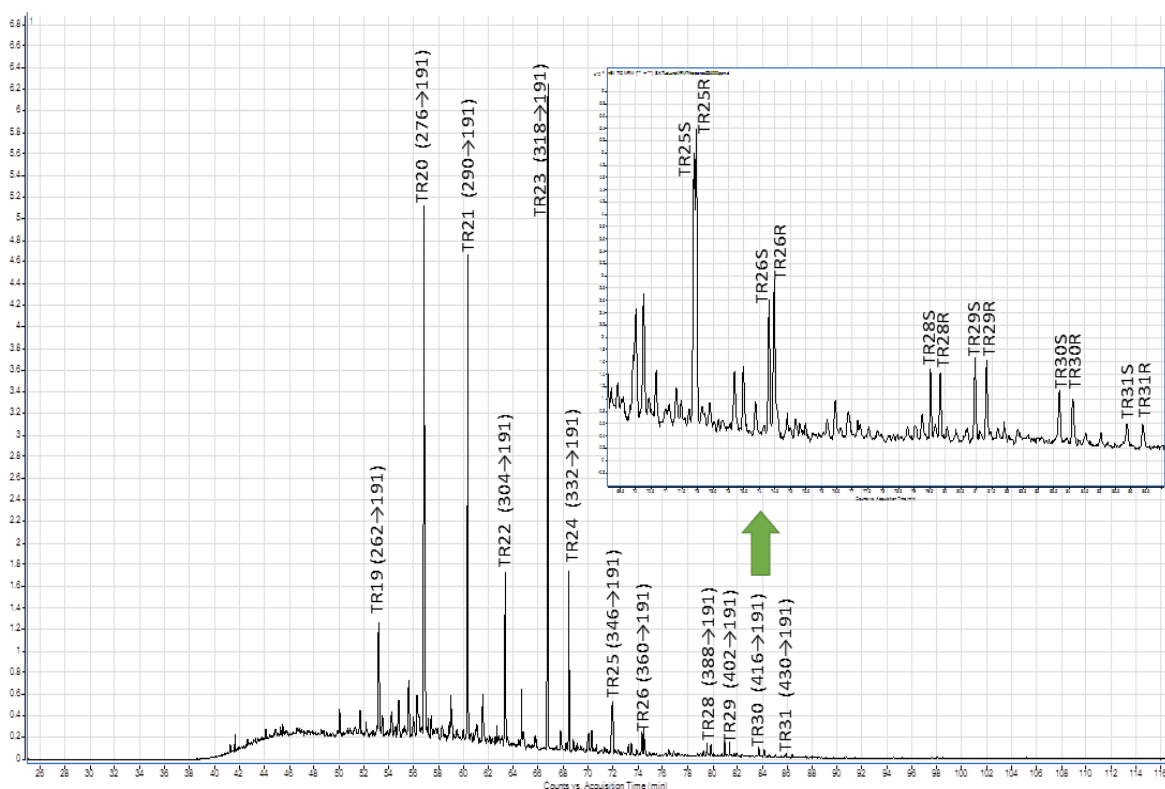


Figura 36. Perfil cromatográfico de hopanos, obtenido por GC-QqQ-MS operado en modo MRM (Energía de colisión de 5 eV) del extracto aislado de una muestra de estudio tipo *Shale* de la formación La Luna (fracción saturada).

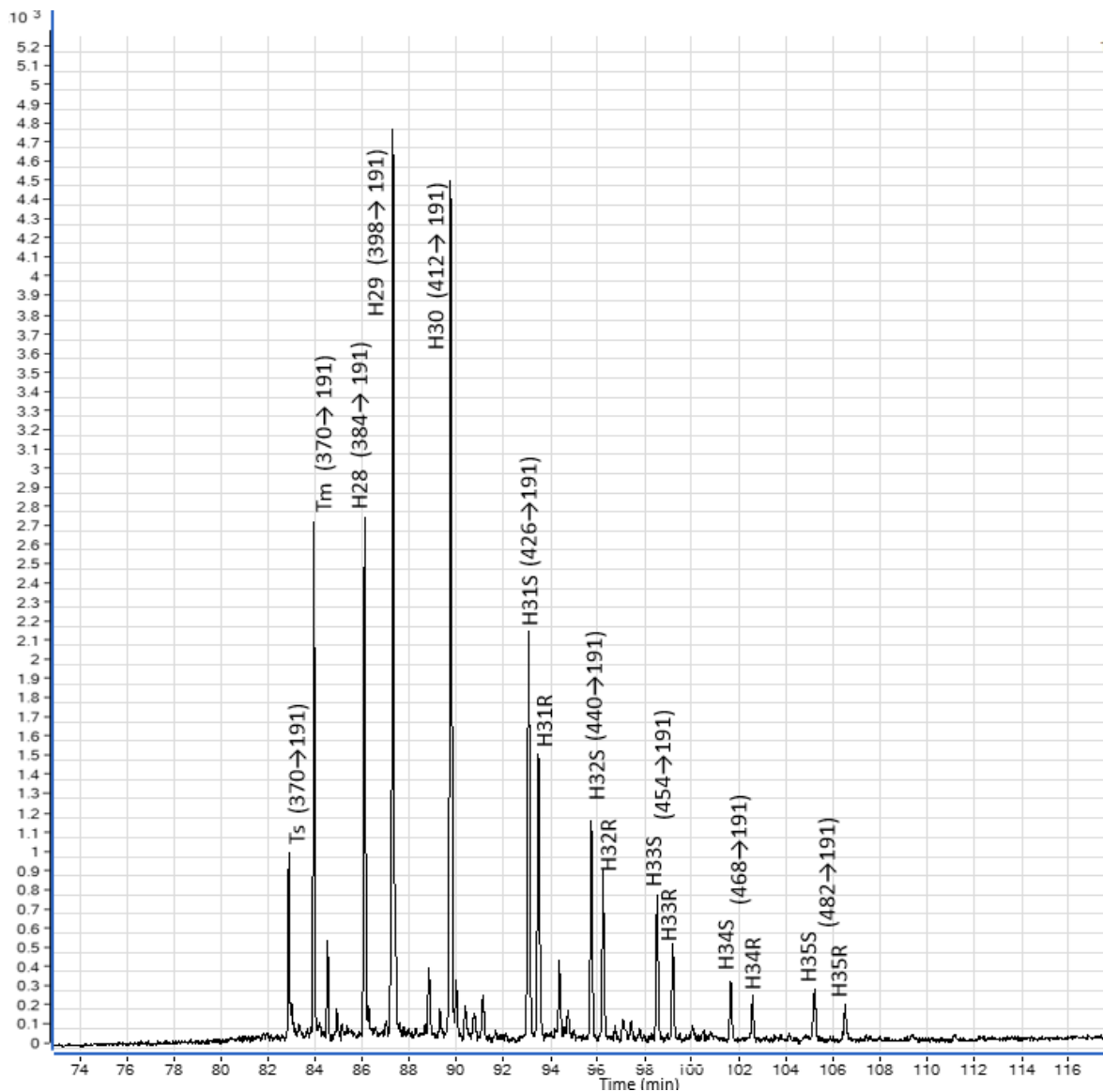
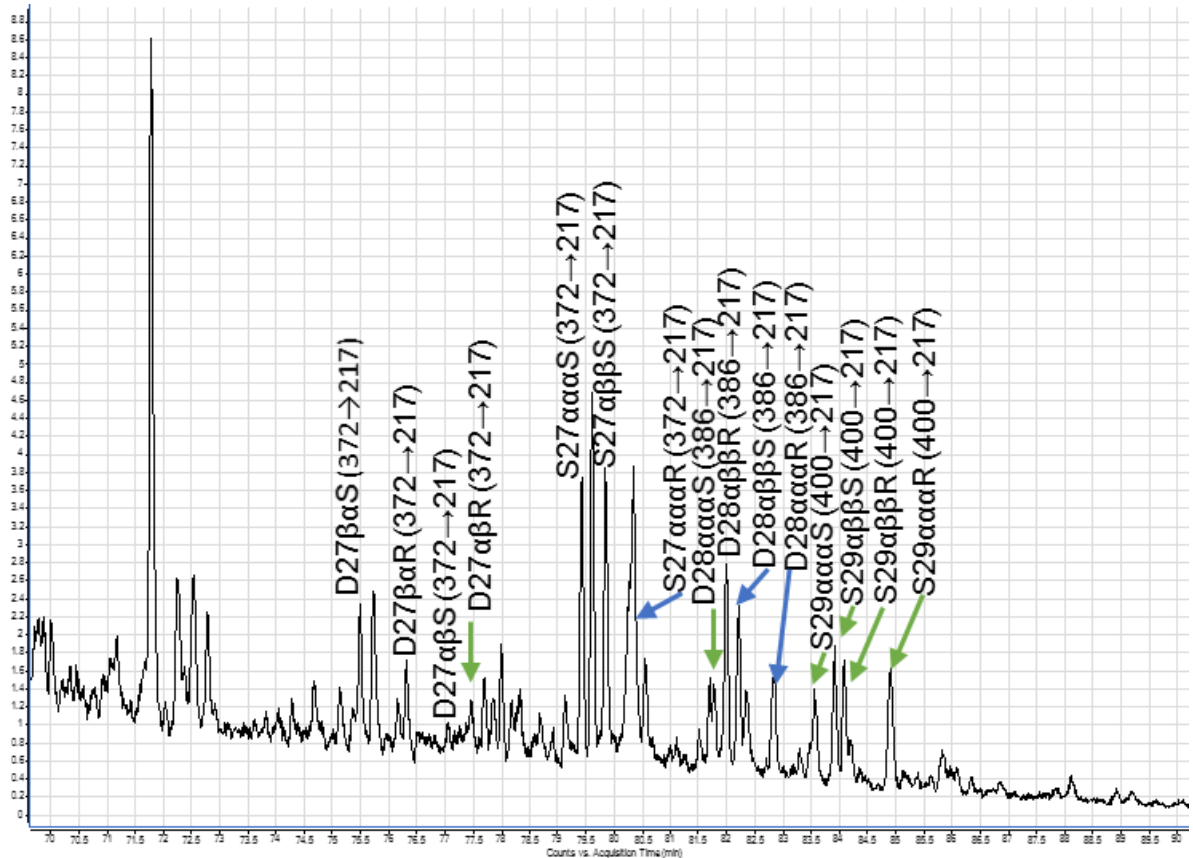


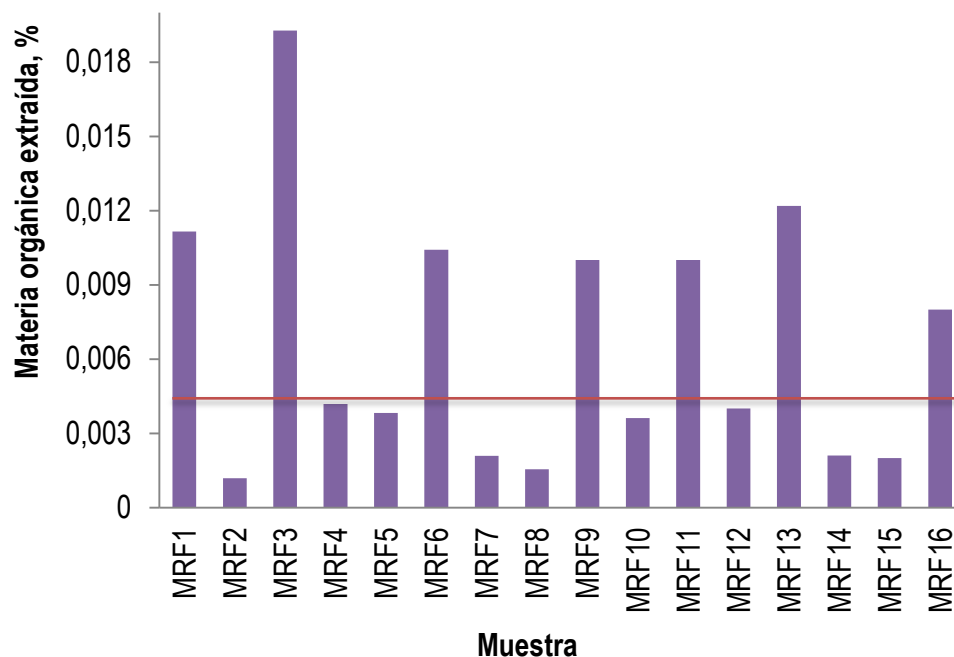
Figura 37. Perfil cromatográfico de esteranos, obtenido por GC-QqQ-MS operado en modo MRM (Energía de colisión de 5 eV) del extracto aislado de una muestra de estudio tipo *Shale* de la formación La Luna (fracción saturada).



5.1.2.4 Determinación de parámetros moleculares e interpretación geológica en rocas: Después de identificar los biomarcadores saturados en los extractos, usando las transiciones metaestables específicas, se hallaron las áreas cromatográficas de ellos para calcular los parámetros moleculares de interés en geoquímica orgánica (**ANEXO C**), y, a partir de ellos, se efectuó una interpretación del tipo de materia orgánica, ambientes de deposición y madurez térmica del bitumen en rocas sedimentarias.

En el proceso de determinación de los parámetros moleculares, se excluyeron aquellas muestras que presentaron porcentajes de materia orgánica inferiores a 0.003%, como se muestra en la **Figura 38**. La razón por la cual no se tomaron en cuenta estas muestras, fue la no detección de las moléculas de interés por GC-MS-QqQ, operado en modo MRM o SIM, ello debido al bajo contenido de fracción saturada en estas rocas. En las **Figuras 39-44**, se muestran los parámetros moleculares calculados.

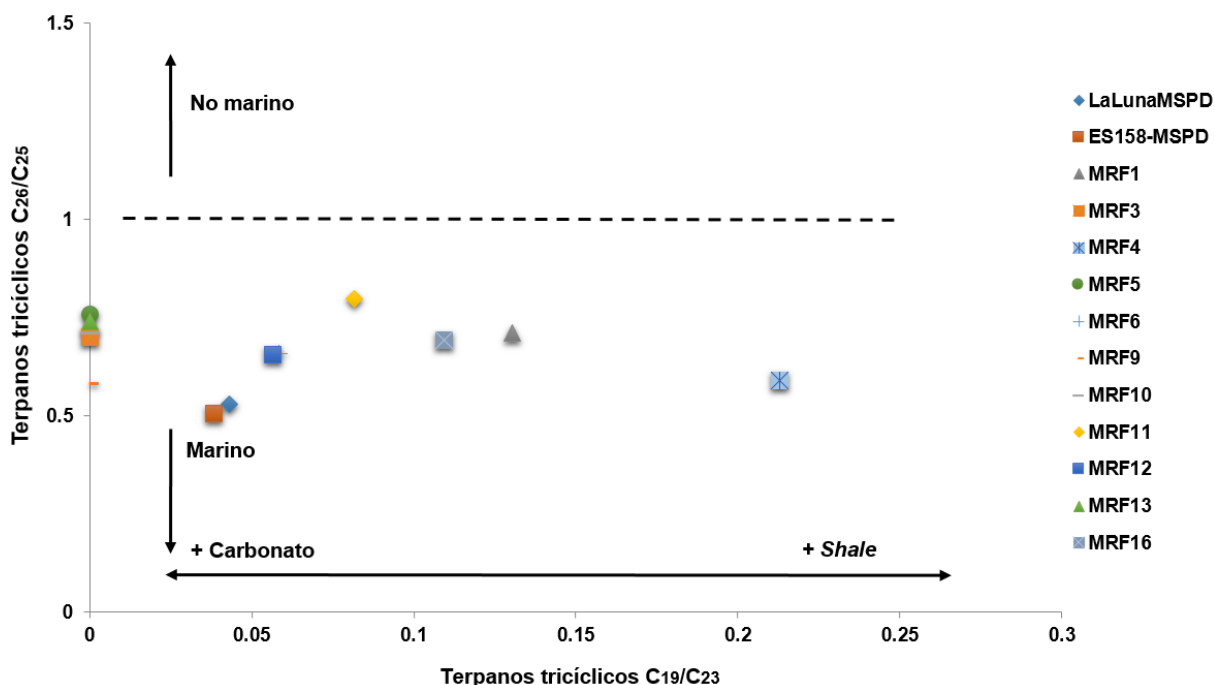
Figura 38. Porcentajes de materia orgánica extraída de rocas sedimentarias. Muestras por debajo de la línea roja se excluyeron del proceso de identificación y cuantificación de biomarcadores saturados.



En la **Figura 39**, se muestra la relación de terpanos tricíclicos C_{26}/C_{25} , que presenta valores <1 . Cuando los crudos y extractos de rocas carbonatadas, tienen bajas concentraciones de terpanos tricíclicos ($<C_{26}$) en comparación con los de

otros ambientes, esto puede indicar que la materia orgánica ha sido de origen marino^{6, 78-81}. Los valores de terpanos tricíclicos C_{19}/C_{23} bajos ubican estas muestras entre las procedentes de un ambiente marino más carbonatado que arcilloso^{6,78-81}; sin embargo, la muestra MRF16, según el análisis por GC-QqQ-MS presenta posiblemente, un aporte arcilloso mayor.

Figura 39. Terpanos tricíclicos C_{26}/C_{25} Vs terpanos tricíclicos C_{19}/C_{23} para rocas sedimentarias.

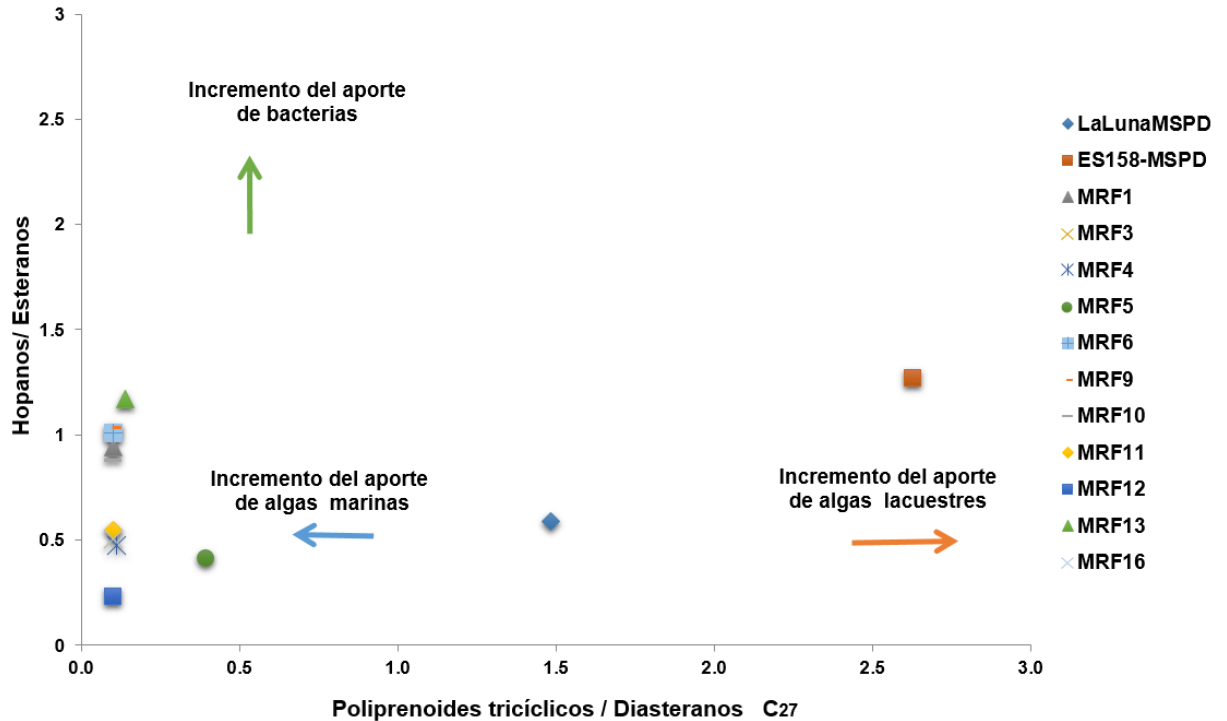


Fuente: PETERS, K., WALTERS, C., MOLDOWAN, M. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. 2005. Cambridge, *University Press*. Second Edition. Vol. 1: 18-69; AQUINO NETO, F.R., RESTLE, A., CONNAN, J., ALBRECHT, P., OURISSON, G. Novel tricyclic terpanes (C19, C20) in sediments and petroleum. *Tetrahedron Letters*. 1982; 23: 2027-2030; EKWEZER, C.M., STRAUSZ, O.P. Tricyclic terpanes in the Athabasca oil sands: their geochemistry. *Organic Geochemistry*. 1983: 746-768

Las relaciones evaluadas en la **Figura 40**, complementan la parte de la información obtenida en la **Figura 39**, y se corroboran el ambiente de tipo marino con fuente algal. En general, la materia orgánica proveniente de las rocas

sedimentarias ha sido de tipo algal marino, y dos de ellas, LaLunaMSPD y ES-158-MSPD, presentaron la contribución algal lacustre.

Figura 40. Hopanos/esteranos Vs poliprenoides tricíclicos/ diasteranos C₂₇, para rocas sedimentarias.

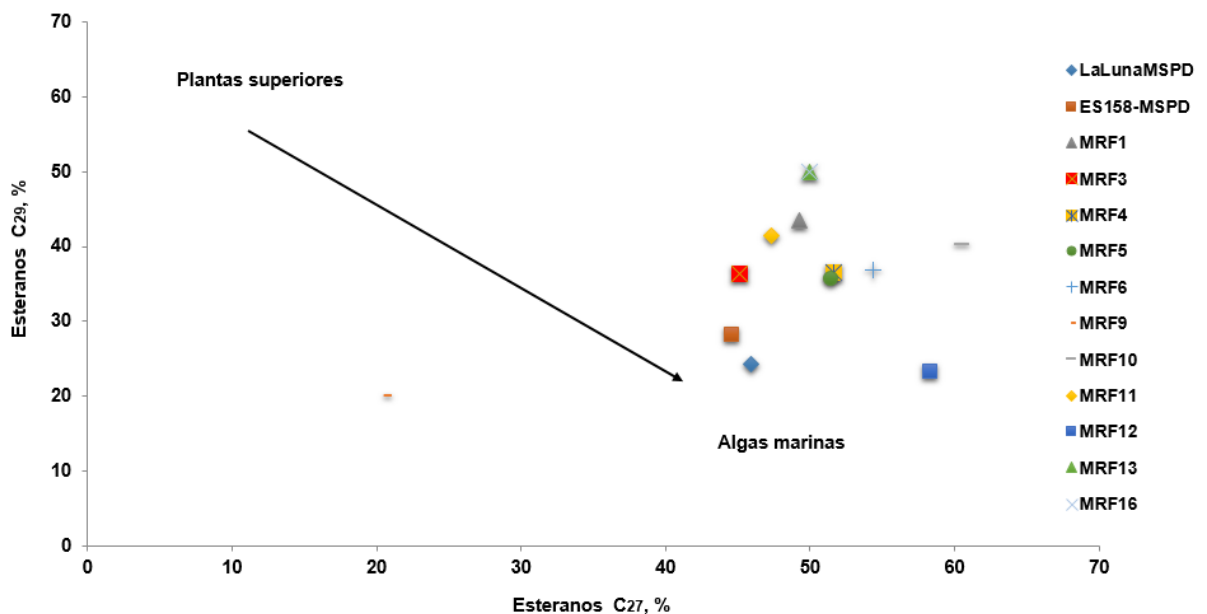


Fuente: PETERS, K., WALTERS, C., MOLDOWAN, M. The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. 2005. Cambridge, *University Press*. Second Edition. Vol. 1: 18-69

Las **Figuras 41-43** presentan relaciones entre diferentes biomarcadores que han permitido ubicar las muestras analizadas, según el origen de la materia orgánica y las condiciones de depositación.

La gráfica de porcentaje de esteranos C_{29} contra el porcentaje de esteranos C_{27} (**Figura 41**), permite ubicar la mayoría de las muestras de crudo en querógeno algal marino⁸², determinado por una mayor abundancia relativa de esteroano C_{27} , en comparación con las de los esteranos C_{28} y C_{29} ⁸².

Figura 41. Relación entre esteranos C_{29} (%) Vs esteranos C_{27} (%), para rocas sedimentarias.

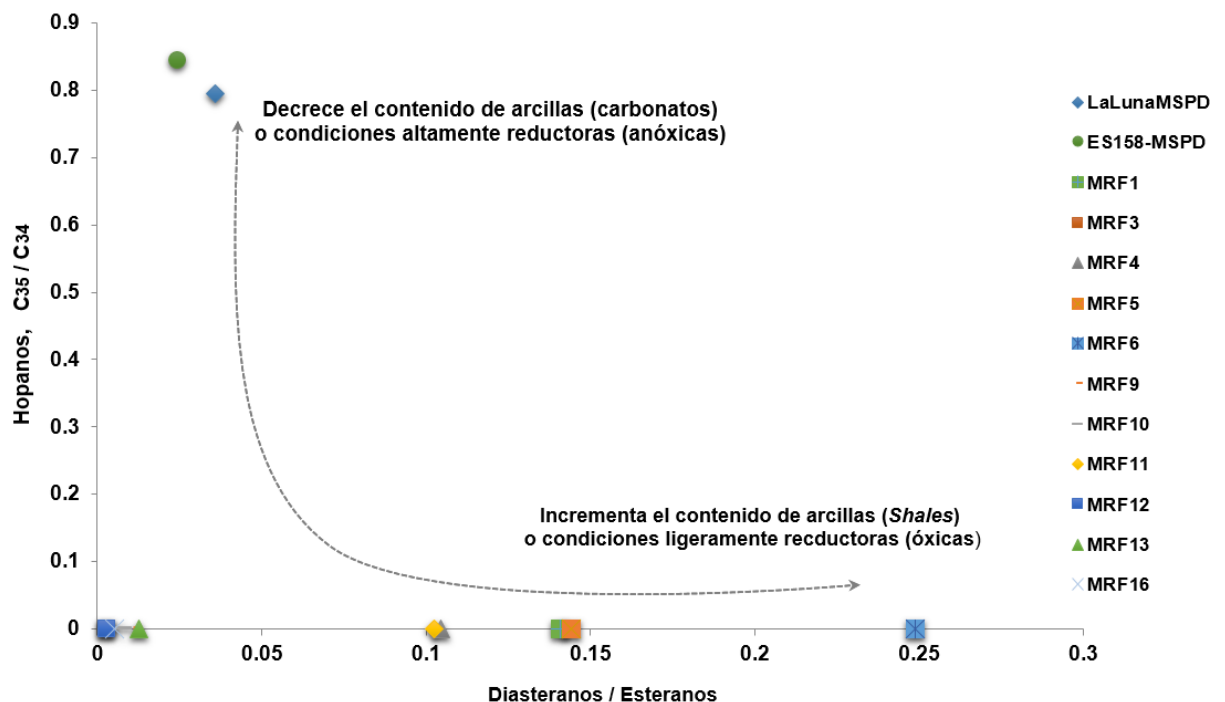


Fuente: PETERS, K., WALTERS, C., MOLDOWAN, M. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. 2005. Cambridge, *University Press*. Second Edition. Vol. 1: 18-69; HE, J.L., WANG, J., FU, X.G., SUN, T., SHEN, J.N. Geochemical characteristics and geological significance of Shengli River oil shale in Qiangtang Basin, Northern Tibet, China. *Acta Sedimentologica Sinica*. 2010; 28: 626–634

Altos valores de hopanos C_{35} se interpretan como un indicador general de condiciones marinas altamente reductoras durante la depositación¹³ y la mayoría de los crudos de roca generadora marina carbonatada muestra relación alta de C_{35}/C_{34} hopanos (>0.8)⁸³⁻⁸⁵. La relación de diasteranos/esteranos se usa comúnmente para distinguir crudo de roca generadora carbonatada Vs clástica. Por ende, las muestras de roca LaLunaMSPD y ES-158-MSPD, presentan un

origen de materia orgánica mixto con mayor aporte marino carbonatado (poco contenido de arcilla), depositadas en condiciones marinas anóxicas (**Figura 42**)⁸³⁻⁸⁵. Las muestras MRF 1-16 presentan mayor aporte marino carbonatado y condiciones más anóxicas.

Figura 42. Hopanos C_{35}/C_{34} Vs diasteranos/esteranos, para rocas sedimentarias.

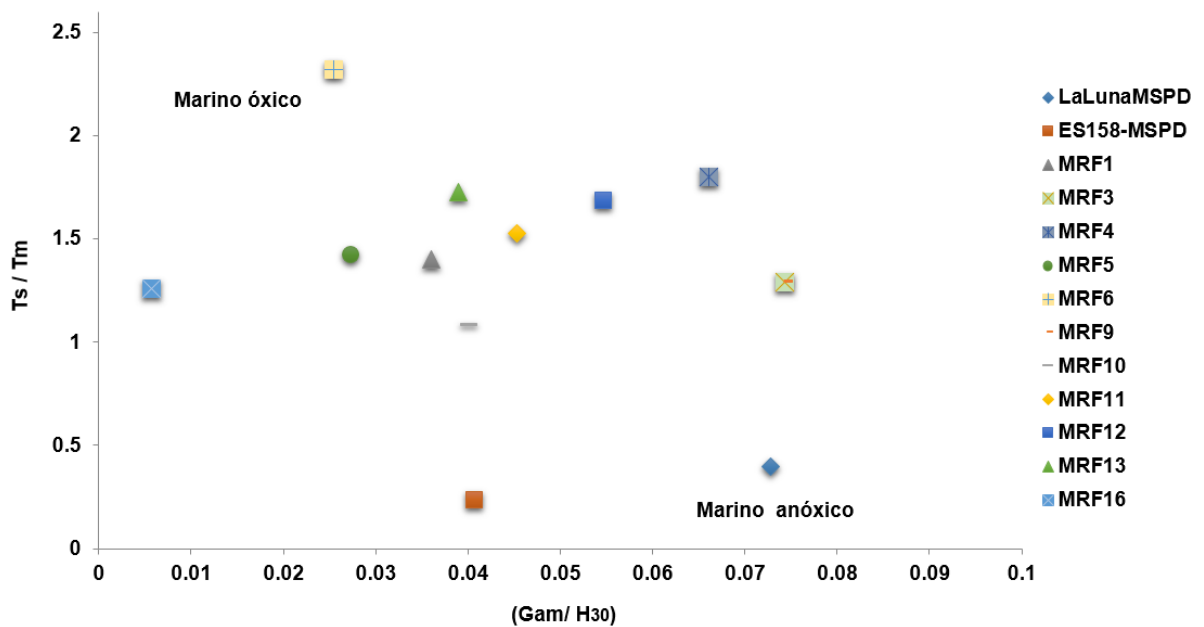


Fuente: PETERS, K., WALTERS, C., MOLDOWAN, M. The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. 2005. Cambridge, *University Press*. Second Edition. Vol. 1: 18-69; SUMMONS, R.E., POWELL, T.G, BORCHAM, C.J. Petroleum geology and geochemistry of the Middle Proterozoic McArthur Basin, Northern Australia. Composition of extractable hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1988; 52: 1747-1763; MELLO, MR., TELNAES, N., GAGLIANONE, P.C. Organic geochemical characterization of depositional paleoenvironments in Brazilian marginal basins. *Organic Geochemistry*. 1998; 13: 31-46

La ubicación y la coincidencia de las relaciones de biomarcadores mostradas en la **Figura 43**, clasifican las muestras de roca MRF 1-16 en condiciones de depositación marina óxica ($T_s/T_m > 1$), con excepción de las rocas LaLunaMSPD y

ES-158-MSPD, que presentan condiciones de depositación más óxica^{86,87}. Esta información concuerda con la obtenida en la **Figura 42**.

Figura 43. Ts/Tm Vs (Gam/H30), para rocas sedimentarias.



Fuente: PETERS, K., WALTERS, C., MOLDOWAN, M. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. 2005. Cambridge, *University Press*. Second Edition. Vol. 1: 18-69; SUMMONS, R.E., POWELL, T.G, BORCHAM, C.J. Petroleum geology and geochemistry of the Middle Proterozoic McArthur Basin, Northern Australia. Composition of extractable hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1988; 52: 1747-1763; MELLO, MR., TELNAES, N., GAGLIANONE, P.C. Organic geochemical characterization of depositional paleoenvironments in Brazilian marginal basins. *Organic Geochemistry*. 1998; 13: 31-46

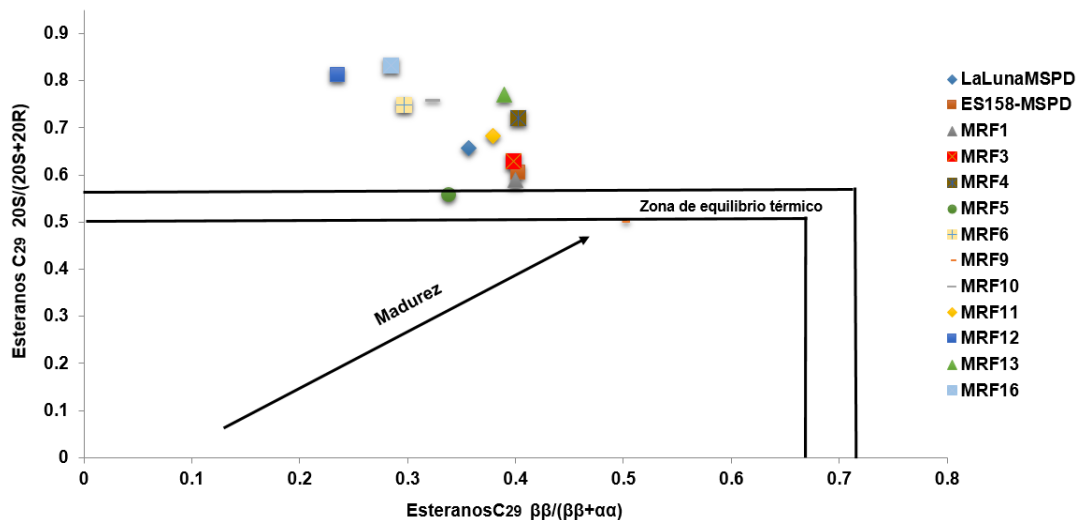
La información obtenida para las muestras de la región de Boyacá y de la Formación La Luna, concuerda con la reportada en la literatura^{71-72,88}, que clasifica este tipo de rocas sedimentarias como marinas (calizas negras, limolitas de colores negro/gris oscuros laminados y *shales* calcáceos).

La madurez térmica se estima con base en la isomerización del carbono C-20 en C_{29} $5\alpha,14\alpha,17\alpha(H)$ -esteranos, que causa el incremento de la relación $20S/(20S+20R)$ se incrementa de 0 a ~ 0.5 ($0.52-0.55 =$ equilibrio).

Con el aumento de la madurez térmica y la isomerización en los carbonos C-14 y C-17 de los C_{29} ($20S$ y $20R$) esteranos regulares, incrementa la relación $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ desde valores cercanos a cero a ~ 0.7 ($0.67-0.71 =$ equilibrio)^{6,89}.

La muestra MRF9 es la única, que aún no está en su zona de generación, mientras que la MRF5 se encuentra en la zona de equilibrio (Figura 44).

Figura 44. Esteranos C_{29} $20S/(20S+20R)$ Vs esteranos C_{29} $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$, para rocas sedimentarias.



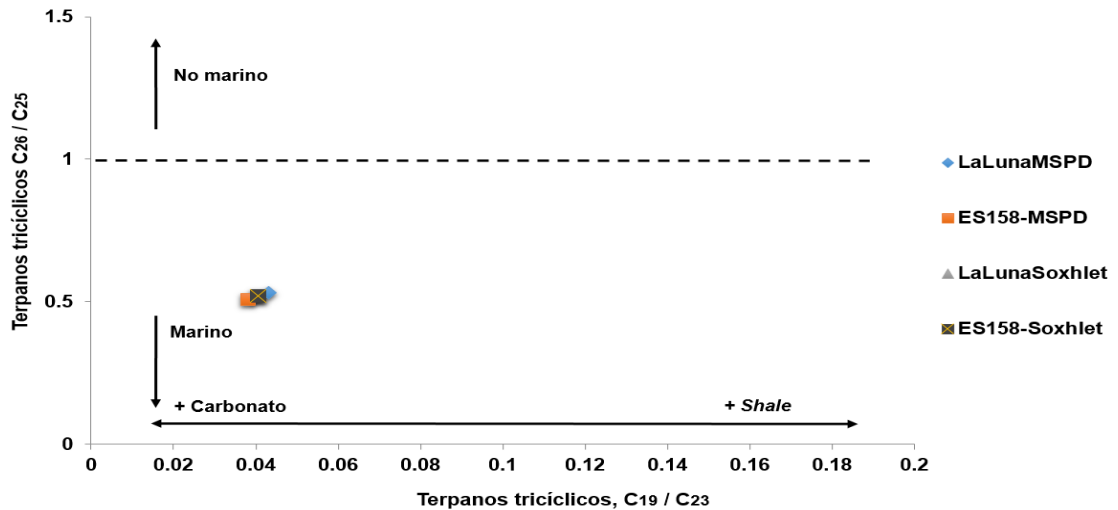
Fuente: PETERS, K., WALTERS, C., MOLDOWAN, M. The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. 2005. Cambridge, *University Press*. Second Edition. Vol. 1: 18-69; BACHU, S., RAMON, J.C., VILLEGAS, M.E., UNDERSCHULTZ, J.R. Geothermal regime and thermal history of the Llanos Basin, Colombia. *American Association of Petroleum Geologists*. 1995; 79 (1):116–129

5.1.2.5 Comparación de parámetros moleculares obtenidos con base en los extractos aislados por MSPD en continuo y por Soxhlet: En la **Sección 1.13** se compararon los tres métodos de extracción de bitumen en rocas sedimentarias, siendo la cantidad de materia orgánica extraída, el observable de interés, que puede tener efectos económicos importantes para la extracción de hidrocarburos. Se presenta en esta sección una comparación con mayor detalle, para determinar, si existe o no, el efecto del método de extracción (MSPD en continuo o Soxhlet), sobre la interpretación geológica usada durante la exploración de hidrocarburos.

Para esta comparación, se usaron dos muestras de rocas bituminosas provenientes de la formación La Luna. Las **Figuras 45-46** muestran los parámetros moleculares empleados para esta comparación.

En la **Figura 45**, se muestra la relación de terpanos tricíclicos C_{26}/C_{25} , que presentó valores <1 , para las muestras analizadas, sin importar el método de extracción. De igual forma, la relación de terpanos tricíclicos C_{19}/C_{23} no se vio afectada por el método de extracción empleado.

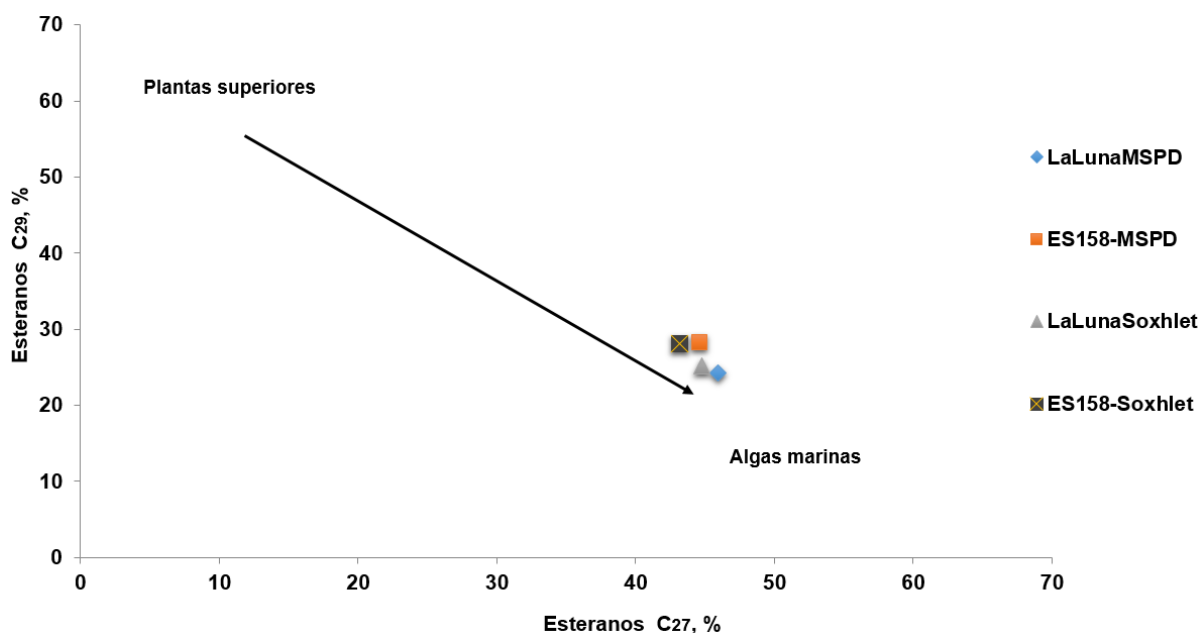
Figura 45. Terpanos tricíclicos C_{26}/C_{25} Vs terpanos tricíclicos C_{19}/C_{23} . Comparación de resultados obtenidos con los métodos de extracción MSPD en continuo y Soxhlet en rocas bituminosas.



Fuente: PETERS, K., WALTERS, C., MOLDOWAN, M. The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. 2005. Cambridge, *University Press*. Second Edition. Vol. 1: 18-69; AQUINO NETO, F.R., RESTLE, A., CONNAN, J., ALBRECHT, P., OURISSON, G. Novel tricyclic terpanes (C_{19} , C_{20}) in sediments and petroleum. *Tetrahedron Letters*. 1982; 23: 2027-2030; EKWEOZER, C.M., STRAUSZ, O.P. Tricyclic terpanes in the Athabasca oil sands: their geochemistry. *Organic Geochemistry*. 1983: 746-768

Cuando se comparan los porcentajes de esteranos C_{29} contra los porcentajes de esteranos C_{27} presentes en cada muestra (**Figura 46**), se observa que las dos muestras se separaron ligeramente entre sí, pero los parámetros calculados por muestra, presentaron una proximidad alta, sin ser influenciados por el método de extracción inicialmente empleados para la obtención del bitumen.

Figura 46. Esteranos C₂₉,% Vs esteranos C₂₇,%. Comparación entre MSPD en continuo y Soxhlet en rocas bituminosas.



Fuente: PETERS, K., WALTERS, C., MOLDOWAN, M. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. 2005. Cambridge, *University Press*. Second Edition. Vol. 1: 18-69; HE, J.L., WANG, J., FU, X.G., SUN, T., SHEN, J.N. Geochemical characteristics and geological significance of Shengli River oil shale in Qiangtang Basin, Northern Tibet, China. *Acta Sedimentologica Sinica*. 2010; 28: 626–634

En general, se observó que, a pesar de las variaciones presentadas en la velocidad de liberación de los hidrocarburos encontrados en cada una de las rocas, reflejadas en los tiempos de extracción por las técnicas MSPD en continuo y por Soxhlet, la relación de biomarcadores saturados no se alteró por el proceso de obtención del bitumen, lo que condujo a valores cercanos en los parámetros moleculares calculados y a una interpretación geológica idéntica.

En el **ANEXO D**, se presenta la comparación de otros parámetros moleculares calculados, cuando se compararon los métodos Soxhlet y MSPD en continuo, que confirman la tendencia ya descrita.

5.2 CRUDOS BIODEGRADADOS

En la presente investigación se emplearon tres muestras de crudos biodegradados: (1) Llanos 1, (2) Llanos 2 y, (3) VMM, suministrados por el ICP-Ecopetrol.

5.2.1 Resultados del método SARA para crudos biodegradados. En la Tabla 6, se reportan los porcentajes de hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, presentes en los crudos biodegradados.

Tabla 6. Resultados del método SARA para muestras de crudos biodegradados (n=2).

Muestra	Saturados, % (p/p)	Aromáticos, % (p/p)	Resinas, % (p/p)	Asfaltenos, % (p/p)
Llanos 1	48 ± 4	25 ± 3	11 ± 1	16.0 ± 0.1
Llanos 2	21 ± 1	25 ± 1	33 ± 2	20.8 ± 0.3
VMM	14 ± 2	21 ± 2	13 ± 1	52 ± 2

Como se observa, en la **Tabla 6**, el contenido de asfaltenos en las muestras seleccionadas fue superior al 13% en peso, lo que los hace adecuados para el estudio posterior de biomarcadores saturados ocluidos, por la cantidad de muestra que se requiere.

La correcta separación de los hidrocarburos saturados de los hidrocarburos aromáticos y polares se verificó usando los espectros IR, después del fraccionamiento por cromatografía líquida en columna, tal como se hizo con los extractos de las rocas (**Sección 6.1.2**).

5.2.2 Análisis Instrumental de hidrocarburos saturados en crudos biodegradados.

5.2.2.1 Análisis por espectroscopia FT-IR de la fracción saturada: La correcta separación por cromatografía líquida en columna abierta de los hidrocarburos saturados, se verificó por espectroscopia infrarroja. En esta etapa, se compararon el espectro IR de uno de los extracto de fracción saturada de crudos biodegradados (**Figura 47**) con el espectro IR del patrón certificado $\alpha\alpha(20S,24R/S)$ -etilcolestano (**Figura 48**).

Figura 47. Espectro IR de la fracción saturada de un crudo biodegradado Llanos 2.

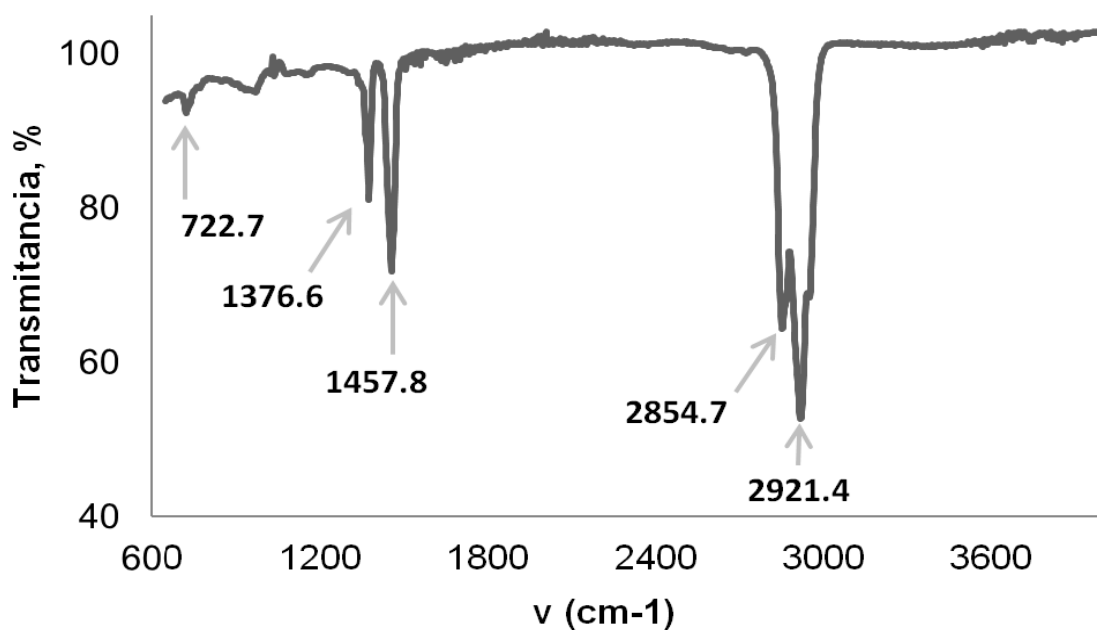
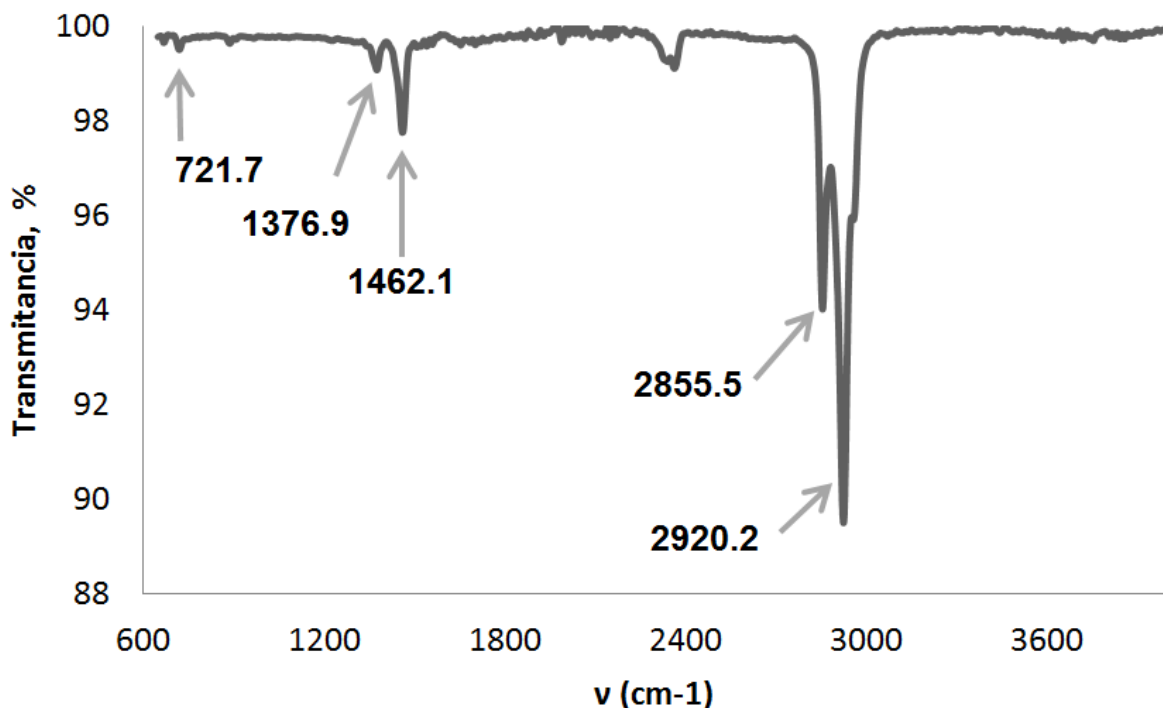


Figura 48. Espectro IR del $\alpha\alpha(20S,24R/S)$ -etilcolestano.



Como se observa en las **Figuras 47-48**, el conjunto de señales de uno de los patrones de biomarcadores saturados concordó con el obtenido para el extracto de fracción saturada del crudo biodegradado, posterior a la separación por cromatografía líquida en columna abierta, lo que permitió concluir, que efectivamente, se logró una separación completa de los hidrocarburos saturados, de los compuestos aromáticos y polares presentes en los extractos de crudo, cuyas señales características no se registran en el espectro (**Figura 47**).

5.2.2.2 Análisis por GC-QqQ-MS de biomarcadores saturados: El análisis de biomarcadores saturados en crudos biodegradados se llevó a cabo de dos formas, a saber:

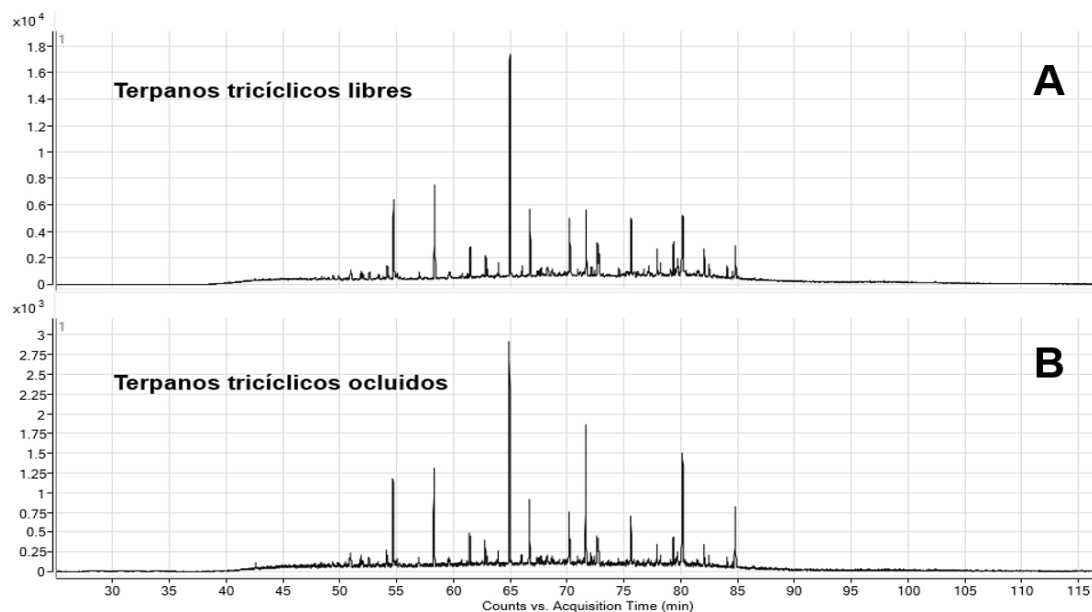
Método 1: Biomarcadores saturados presentes en los maltenos (libres).

Método 2: Biomarcadores saturados ocluidos en los asfaltenos^{19,20}.

A continuación, se describen los resultados obtenidos en cada caso y su respectiva correlación. Al igual que en el estudio de rocas, la energía de colisión seleccionada para la obtención de los fragmentogramas de masas para cada transición metaestable definida, fue 5 eV en modo MRM.

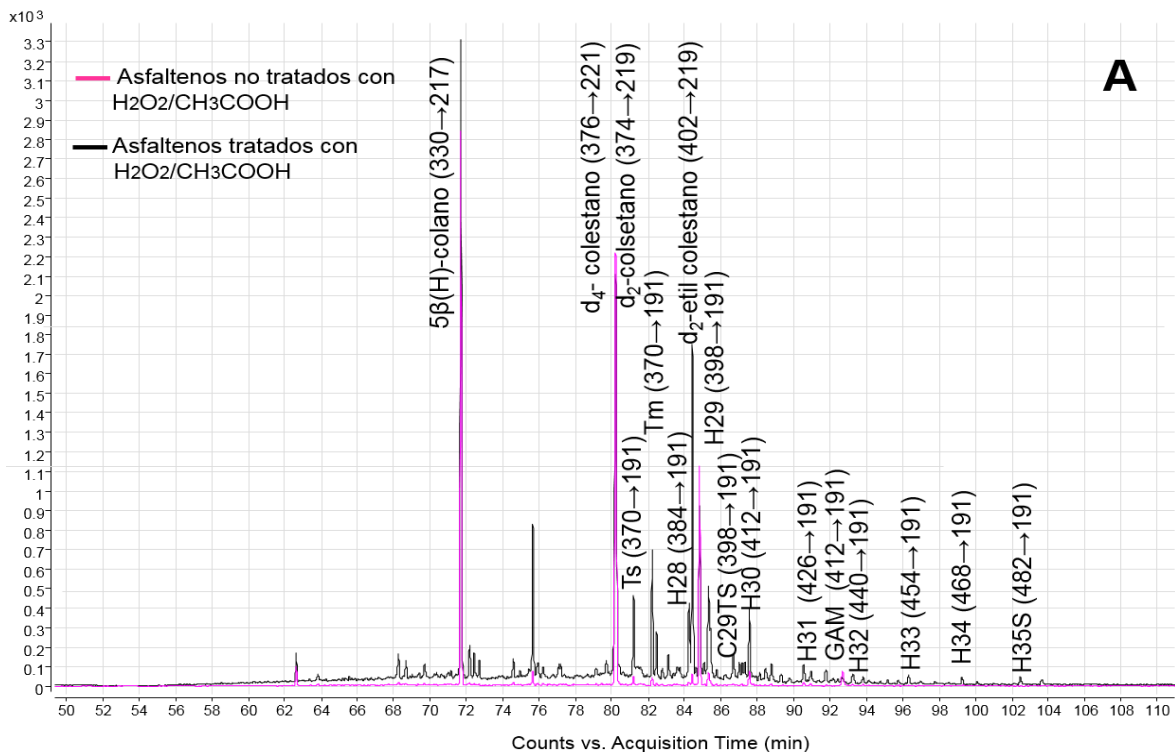
En la **Figura 49**, se comparan dos perfiles cromatográficos correspondientes a los terpanos tricíclicos provenientes de la fracción saturada libre y la ocluida en los asfaltenos. Como se observa, la distribución de los picos cromatográficos tiene una gran similitud en los dos casos. En general, se logró determinar todos los biomarcadores monitoreados, tanto libres como ocluidos.

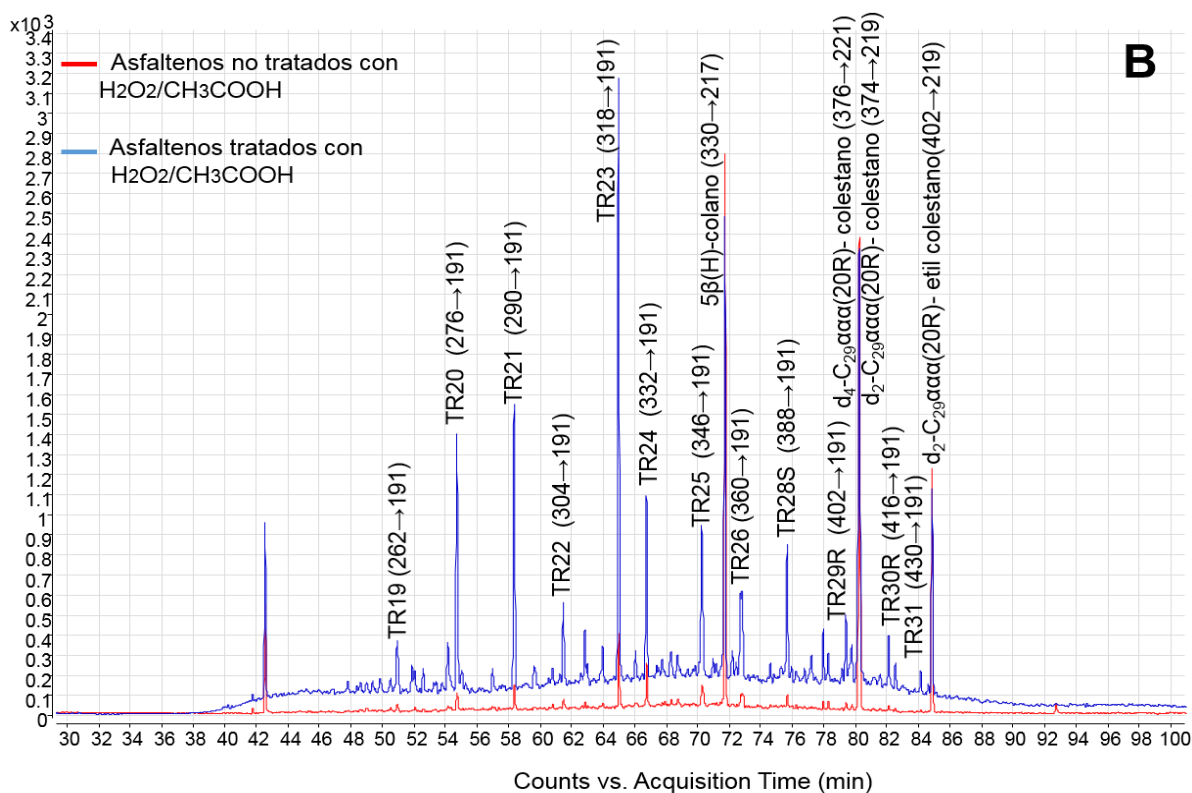
Figura 49. Perfiles cromatográficos obtenidos por GC-QqQ-MS en modo MRM ($M^+ \rightarrow 191$) a 5 eV, de terpanos tricíclicos: A. Libres y B. Ocluidos. Las muestras fueron enriquecidas la con mezcla de estándares internos [$5\beta(H)$ -colano, d_2 - C_{27} $\alpha\alpha(20R)$ -colestano, d_4 - C_{27} $\alpha\alpha(20R)$ -colestano y d_2 - C_{29} $\alpha\alpha(20R)$ -etilcolestano].



En la **Figura 50**, se muestran dos perfiles cromatográficos correspondientes a dos familias de biomarcadores saturados ocluidos, superpuestos con un control de procedimiento (posible “fracción saturada” resultante de la elución por cromatografía líquida en columna de los asfaltenos no tratados con la mezcla $H_2O_2:CH_3COOH$)^{19,20}. En general, se logró extraer la fracción saturada ocluida en los asfaltenos, lo que se reflejó en la detección de los biomarcadores saturados de interés.

Figura 50. Perfiles cromatográficos obtenidos por GC-QqQ-MS en modo MRM a 5 eV, de: A. Hopanos y B. Triterpanos ocluidos en asfaltenos (crudo VMM), superpuestos con un blanco de asfaltenos (fracción no tratada con H₂O₂:CH₃COOH). Muestras enriquecidas con mezcla de estándares internos [5β(H)-colano, d₂-C₂₇ αα(20R)-colestano, d₄-C₂₇ αα(20R)-colestano y d₂-C₂₉ αα(20R)-etil colestano].





5.2.2.3 Biomarcadores saturados libres y ocluidos en asfaltenos: Empleando las áreas cromatográficas, se calcularon los parámetros moleculares de interés en geoquímica orgánica (**ANEXO E**), a partir de los cuales se efectuó una interpretación del tipo de materia orgánica, ambientes de deposición y madurez térmica del bitumen, según los biomarcadores saturados libres y ocluidos en cada crudo biodegradado.

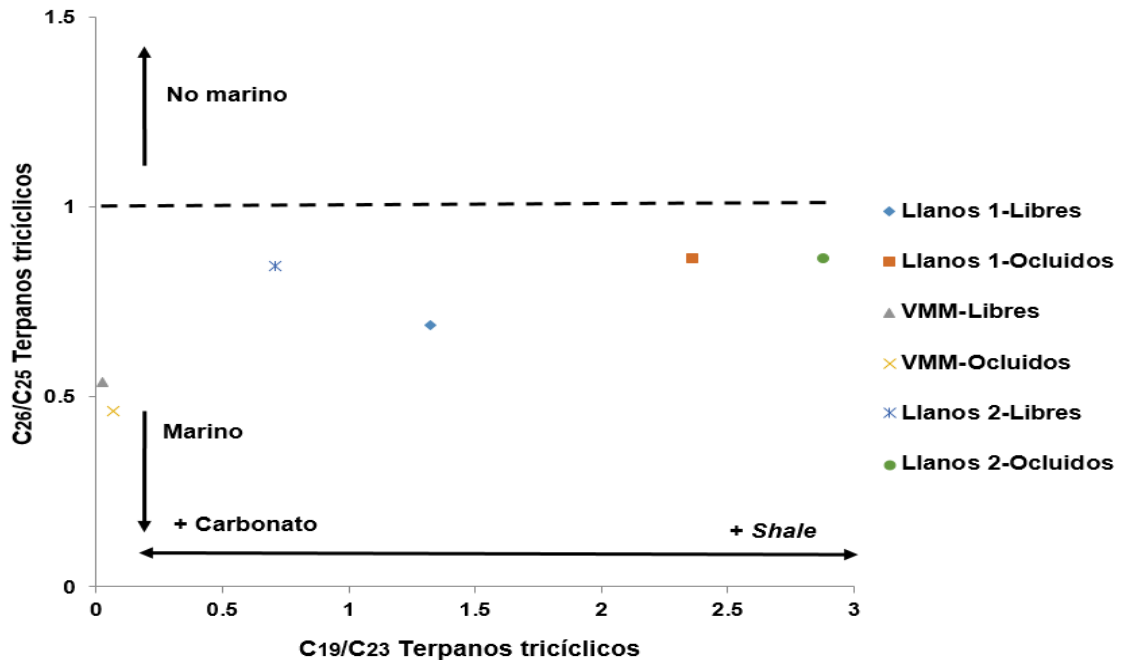
Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se determinó si existía o no, concordancia entre la información e interpretación geológica obtenida, según los hidrocarburos libres y ocluidos, empleando el mismo método de análisis (GC-QqQ-MS operado en modo MRM).

- **Determinación de parámetros moleculares e interpretación geológica en crudos biodegradados.**

En la **Figura 51**, se muestra la relación de terpanos tricíclicos C_{26}/C_{25} , que presentó valores <1 , lo que indica que la materia orgánica libre y la ocluida, ha sido de tipo marino^{13, 78-81}.

La relación de los parámetros terpanos tricíclicos C_{26}/C_{25} Vs terpanos tricíclicos C_{19}/C_{23} , mostró que el crudo VMM fue altamente carbonatado, con respecto a los crudos analizados de la región de los Llanos Orientales, concordante con la literatura^{13,78-81}.

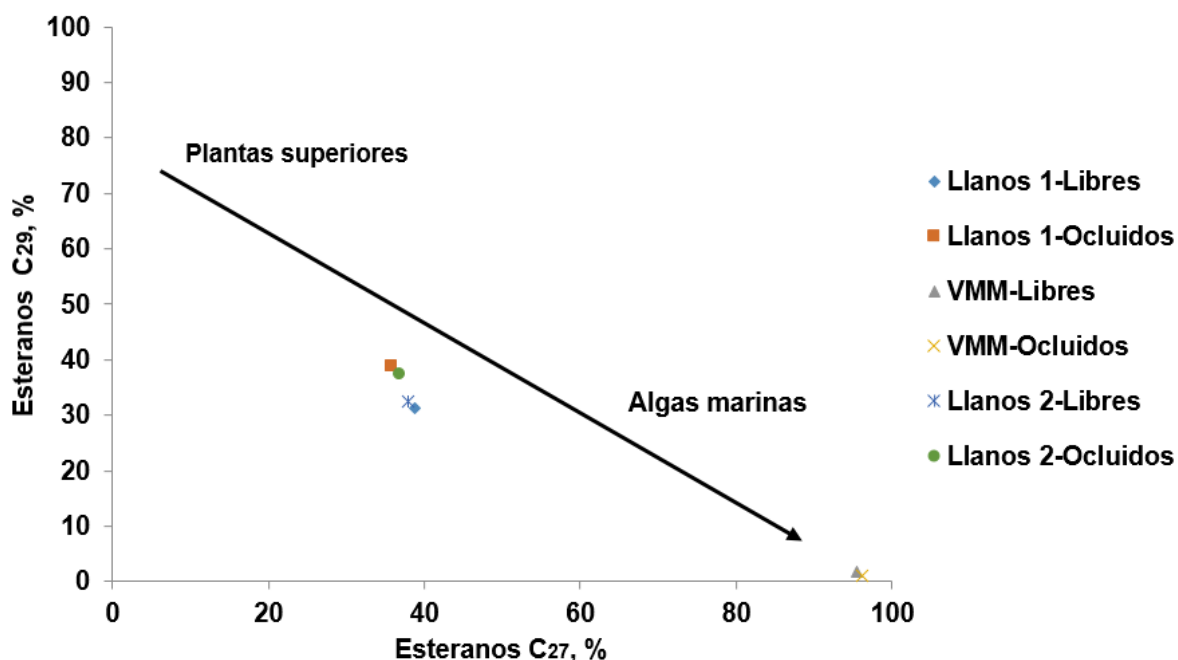
Figura 51. Terpanos tricíclicos C_{26}/C_{25} Vs Terpanos tricíclicos C_{19}/C_{23} , en crudos biodegradados.



Fuente: PETERS, K., WALTERS, C., MOLDOWAN, M. The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. 2005. Cambridge, *University Press*. Second Edition. Vol. 1: 18-69; AQUINO NETO, F.R., RESTLE, A., CONNAN, J., ALBRECHT, P., OURISSON, G. Novel tricyclic terpanes (C_{19} , C_{20}) in sediments and petroleum. *Tetrahedron Letters*. 1982; 23: 2027-2030; EKWEZER, C.M., STRAUSZ, O.P. Tricyclic terpanes in the Athabasca oil sands: their geochemistry. *Organic Geochemistry*. 1983: 746-768

La materia orgánica ocluida de los crudos Llanos 1 y Llanos 2, mostró un mayor aporte arcilloso (*Shale*)⁷⁸⁻⁸⁰, con respecto a la fracción libre. Esta información se corroboró con los parámetros evaluados en la **Figura 52**, donde la materia orgánica del crudo VMM, presentó un porcentaje de esteranos C₂₇ superior al 90%, característico de bitumen algal marino.

Figura 52. Esteranos C₂₉ Vs esteranos C₂₇ en crudos biodegradados.



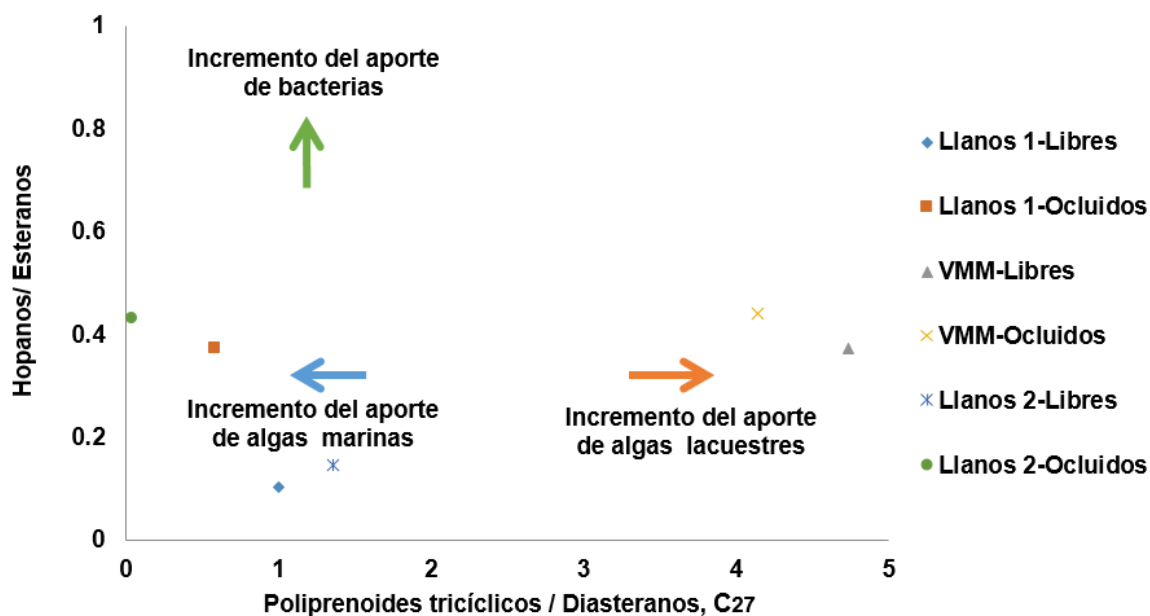
Fuente: PETERS, K., WALTERS, C., MOLDOWAN, M. The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. 2005. Cambridge, *University Press*. Second Edition. Vol. 1: 18-69; HE, J.L., WANG, J., FU, X.G., SUN, T., SHEN, J.N. Geochemical characteristics and geological significance of Shengli River oil shale in Qiangtang Basin, Northern Tibet, China. *Acta Sedimentologica Sinica*. 2010; 28: 626–634

En el caso de los crudos de la región de los Llanos Orientales, el aporte fue ligeramente más marino, aunque se presume que hubo contribución terrestre, expresada en los porcentajes equivalentes de esteranos C₂₇ y C₂₉ (cerca al 40%). Tal como se evidenció en los parámetros moleculares comparados en la **Figura 51**, las fracciones de Llanos 1 y 2, limitan la región marino-terrestre

(relación de terpanos tricíclicos C_{26}/C_{25} superior a 0.7), según la tendencia descrita para la relación de esteranos C_{27} y C_{29} . Esto se soporta con lo reportado en la literatura⁸⁸⁻¹⁰⁷, donde, se ha evidenciado que los crudos de la región de los Llanos, presentaron materia orgánica proviene principalmente de origen algal con menor aporte de materia orgánica terrestre.

Con base en las relaciones evaluadas en la **Figura 53**, se complementó la parte de la información obtenida en la **Figura 52**, y se corroboró el ambiente de tipo marino con fuente algal marino (Llanos 1 y 2) y lacustre (VMM), según los resultados que se obtuvieron con el análisis de los biomarcadores saturados libres y ocluidos.

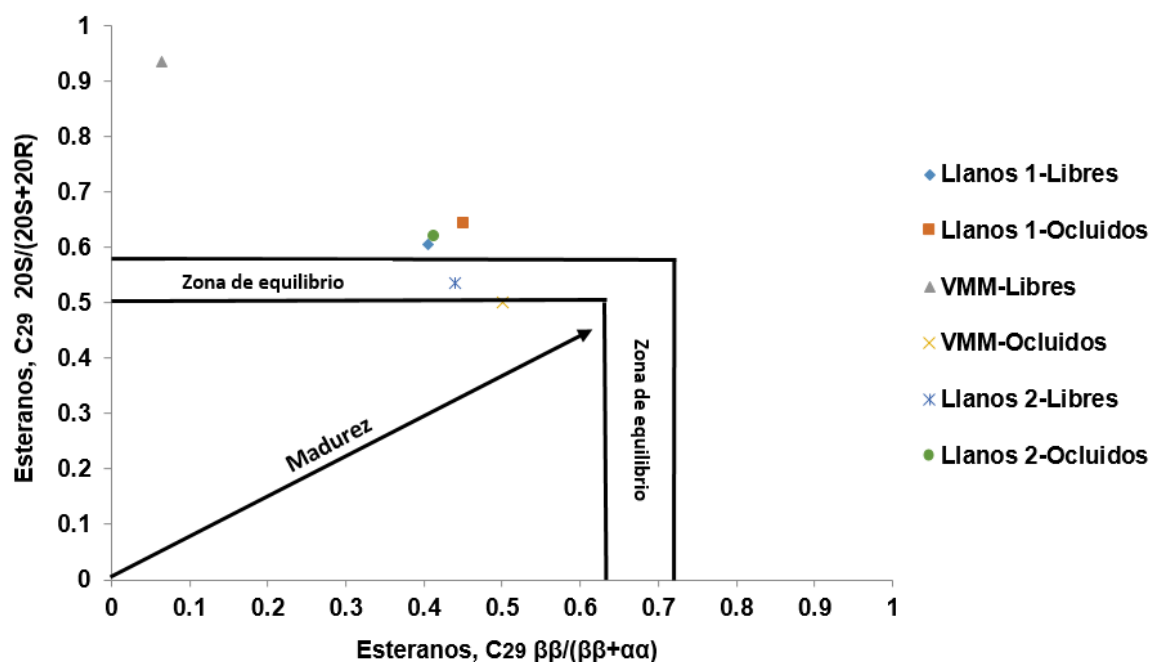
Figura 53. Hopanos/esteranos Vs poliprenoides tricíclicos/diasteranos C_{27} , en crudos biodegradados.



Fuente: PETERS, K., WALTERS, C., MOLDOWAN, M. The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. 2005. Cambridge, *University Press*. Second Edition. Vol. 1: 18-69

En la **Figura 54**, se presentan las relaciones de esteranos $C_{29} 20S/(20S+20R)$ Vs esteranos $C_{29} \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$. Estos parámetros muestran una discrepancia en la interpretación geológica obtenida, pues para los crudos VMM y Llanos 2, los datos mostraron que la materia orgánica fue sobremadura térmicamente (HCs libres en VMM e HCs ocluidos en Llanos 2); sin embargo, la tendencia indica que la materia orgánica fue en zona de equilibrio para los dos crudos (HCs ocluidos en VMM e HCs libres en Llanos 2). Esta información muestra, que la relación de esteranos C_{29} puede presentar interpretaciones diferentes, dependiendo del tipo de materia orgánica empleada (libre u ocluida) en el análisis.

Figura 54. Esteranos, $C_{29} 20S/(20S+20R)$ Vs Esteranos, $C_{29} \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$, en crudos biodegradados.



Fuente: PETERS, K., WALTERS, C., MOLDOWAN, M. The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. 2005. Cambridge, *University Press*. Second Edition. Vol. 1: 18-69; CHEN, J.Y., BI, Y.P., ZHANG, J.G., LI, S.F. Oil-source correlation in the Fulin Basin, Shengli petroleum province, East China. *Organic Geochemistry*. 1996; 24: 931–940

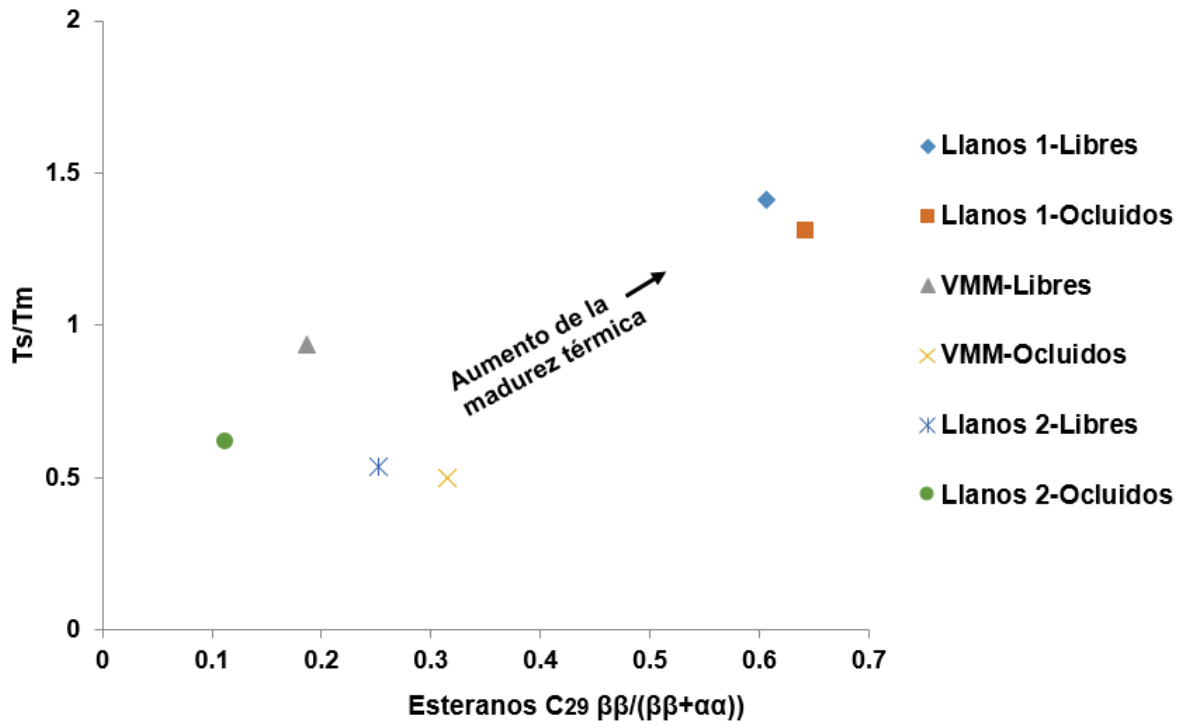
La muestra Llanos 1 corresponde al único crudo biodegradado de estudio, para cual la información concordó, tanto para los esteranos C_{29} libres, como para ocluidos, lo que ubicó la materia orgánica en zona de sobre maduración.

La posible explicación por la que pueden obtenerse interpretaciones diferentes en los parámetros de esteranos C_{29} $20S/(20S+20R)$ Vs esteranos C_{29} $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$, es la influencia del medio de deposición. El isómero del esterano C_{29} proveniente de la fuente biológica es ($\beta\beta$), y cambia a ($\alpha\alpha$) en la etapa de enterramiento, por las condiciones del medio de deposición. Sin embargo, es posible, que la materia orgánica ocluida, no haya sufrido la misma conversión respecto a los esteranos C_{29} , lo que varía la relación $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$, y de estereoquímica ($S/(S+R)$), y afecta la interpretación geológica⁶.

Esta hipótesis, puede soportarse a partir del porcentaje de asfaltenos para los crudos de estudio (**Tabla 6**), en ellos, el contenido aumenta en el siguiente orden: VMM>Llanos 2>Llanos 1. Esto podría deberse, a que a mayor contenido de asfaltenos, los biomarcadores ocluidos, han estado “menos expuestos a las condiciones del medio de deposición” y, por tanto, presentan menos variaciones estructurales. Esto explicaría, por qué el crudo Llanos 1, ha sido afectado en menor grado en la interpretación geológica, respecto a la relación de los parámetros de esteranos C_{29} $20S/(20S+20R)$ Vs esteranos C_{29} $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$.

Con el fin de soportar la hipótesis planteada anteriormente para los crudos de estudio, se empleó el parámetro Ts/Tm (hopanos C_{27}), teniendo en cuenta que la estabilidad térmica del 17(α)-trisorhopano (Tm) es menor que la del 18(α)-trisorhopano (Ts) y la relación (Ts/Tm) depende específicamente del tipo de roca como de su madurez^{12,13}. En la **Figura 55** se presentan los parámetros (Ts/Tm) Vs esteranos C_{29} $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$.

Figura 55. Ts/Tm Vs esteranos C₂₉ $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$, en crudos biodegradados.



Fuente: PETERS, K., WALTERS, C., MOLDOWAN, M. The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. 2005. Cambridge, *University Press*. Second Edition. Vol. 1: 18-69; FU, J.M., SHENG, G.Y., PENG, P.A., SIMON, C.B., GEOFFREY, E., JIANG, J.G. Peculiarities of salt lake sediments as potential source rocks in China. *Organic Geochemistry*. 1986; 10: 119–12; SINNINGHE DAMSTÉ, J.S., KENIG, F., KOOPMANS, M.P., KÖSTER, J., SCHOUTEN, S., HAYES, J., DE LEEUW, J.W. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1995; 59: 1895–1900

Como se observa en la **Figura 55**, el crudo Rubiales, presenta un mayor grado de madurez térmica, respecto a las muestras de VMM y Llanos 2. La relación Ts/Tm (ocluida y libre), para los crudos VMM y Llanos 2, está por debajo de 1, lo que indica que la materia orgánica está en zona de equilibrio o inmadura. Esta información permite finalmente generar una conclusión concordante sobre el grado de madurez térmica de los crudos biodegradados Llanos 2 y VMM, a partir de los biomarcadores saturados ocluidos y libres. Sin embargo, para verificar la hipótesis planteada sobre los esteranos C₂₉ (**Figura 54**), se requiere ampliar el número de muestras de estudio (datos).

En general, el grado de madurez de los crudos puede variar dependiendo del pozo o zona de muestreo⁸⁸⁻¹⁰⁷.

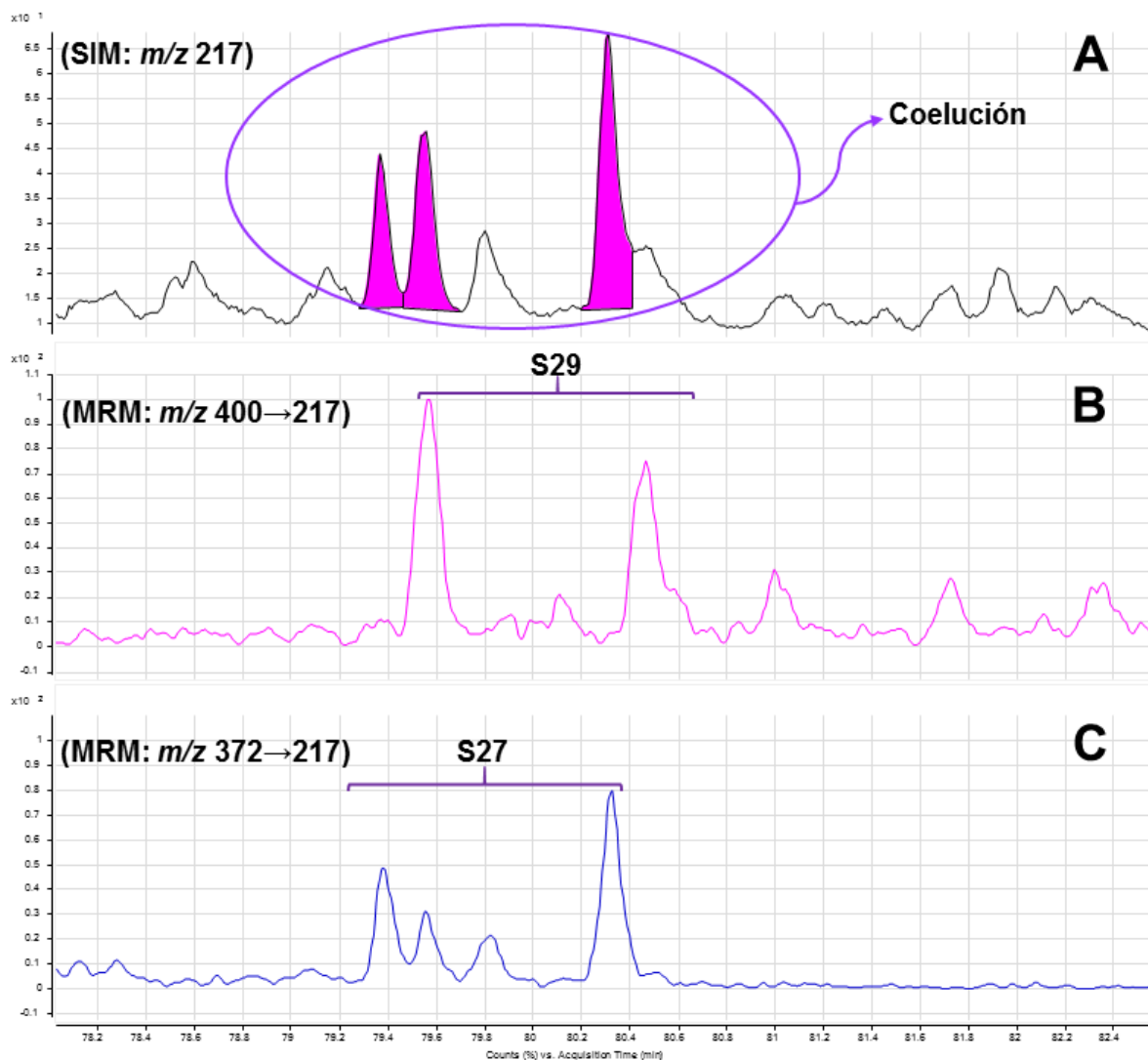
5.2.3 Comparación de resultados obtenidos por técnicas de monitoreo de ion(es) seleccionado(s) Vs el monitoreo de reacciones múltiples en GC-MS.

5.2.3.1 La especificidad en el estudio de biomarcadores saturados: Los modos SIM y MRM son dos maneras de realizar la adquisición de las corrientes iónicas en GC-MS. Cuando se cuenta con un detector QqQ-MS operado en modo SIM, el detector de masas se clasifica como selectivo, y como ocurre en el análisis de biomarcadores saturados en crudos y rocas sedimentarias, se evidencia la coelución de algunos compuestos. Por ejemplo, para los esteranos, cuando se realiza la adquisición de datos en modo SIM, monitoreando el ion-fragmento en m/z 217, como se observa en la **Figura 56A**, ocurre la coelución de los esteranos C_{27} y C_{29} .

El problema de las coeluciones se resuelve cuando la adquisición de las corrientes iónicas se efectúa con un sistema GC-QqQ-MS, operado en modo MRM, cuando el detector de masas se convierte en un detector de masas **específico**, altamente selectivo y sensible²¹⁻²⁹.

En las **Figuras 56B y 56C**, se muestra la separación de las señales de los esteranos C_{27} y C_{29} , a través del monitoreo de las reacciones de transición seleccionadas. Con el uso del método MRM, se logra aumentar la especificidad en la identificación de los biomarcadores saturados, resolviéndose el problema de coelución entre los compuestos que presenten el mismo ion-producto, que se registra en modo SIM²¹⁻²⁹.

Figura 56. Perfil cromatográfico de los esteranos C₂₇ y C₂₉. A. Modo SIM (*m/z* 217); B. Transición MRM (*m/z* 400→217) correspondiente a los esteranos C₂₉; C. Transición MRM (*m/z* 372→217) correspondiente a los esteranos C₂₇.



Los problemas de superposición de las señales en los esteranos, analizados en el modo SIM, se han reportado en la literatura¹⁰⁹, ha descrito la coelución de los metil esteranos con los esteranos regulares, y la posterior “resolución” de estos compuestos al usar GC-QqQ-MS.

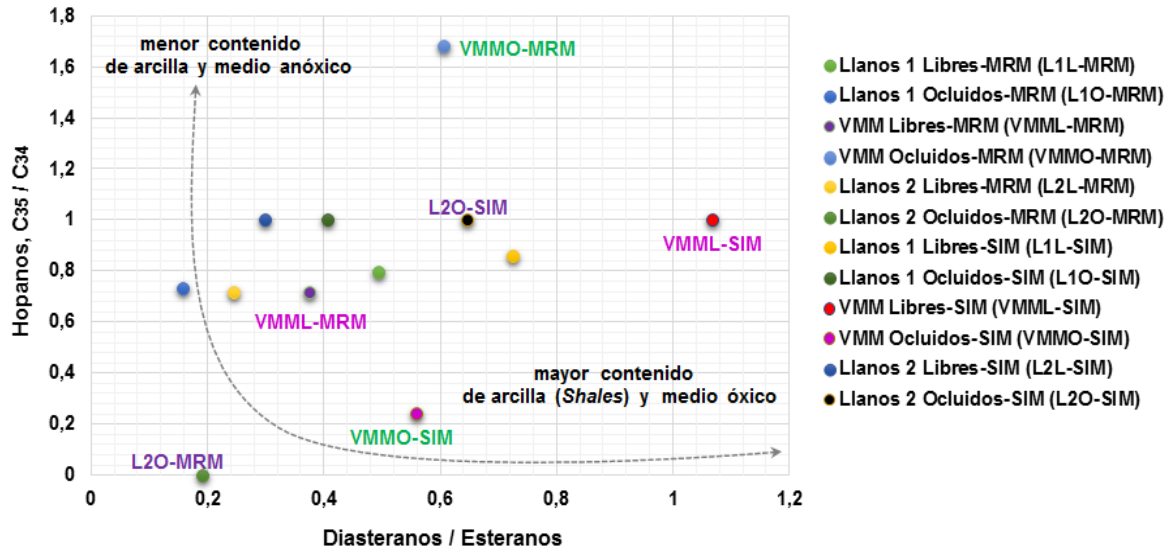
La posibilidad de ejemplos de superposiciones de señales, observadas por el modo SIM y resueltas por MRM, en el estudio de estos fósiles moleculares es diversa. En el **ANEXO F**, se muestran otros ejemplos, adicionales a los ya mencionados y encontrados en los extractos de fracción saturada de las muestras analizadas.

5.2.3.2 Comparación de los parámetros moleculares e interpretación geológica basada en los resultados de análisis por GC-MS(SIM) y GC-QqQ-MS (MRM): Empleando las áreas cromatográficas obtenidas por los modos de adquisición GC-MS operado en modos SIM y MRM para tres muestras de crudos biodegradados, se calcularon los parámetros moleculares de interés en geoquímica orgánica (**ANEXO F**), a partir de los cuales se efectuó una interpretación del tipo de materia orgánica, ambientes de deposición y madurez térmica del bitumen, según los biomarcadores saturados libres y ocluidos en cada muestra de crudo biodegradado.

Lo que se buscó en esta etapa de la investigación, fue verificar, si la interpretación geológica obtenida cuando la adquisición de los datos se efectúa por GC-MS operado en el modo SIM tenía concordancia con la interpretación, basada en los datos obtenidos por GC-QqQ-MS operado en modo MRM.

En la **Figura 57** se presenta la comparación de los parámetros de hopanos C_{35}/C_{34} y de diasteranos/esteranos. En ella, se resaltan tres pares de datos (uno de cada extracto) correspondientes a la relación de los parámetros evaluados, que conduce al cambio de la interpretación geológica sobre el ambiente de deposición, dependiendo del método de la adquisición de datos (GC-MS operado en modo SIM o GC-QqQ-MS operado en modo MRM), y empleado a partir del cual se calcularon los valores de cada parámetro.

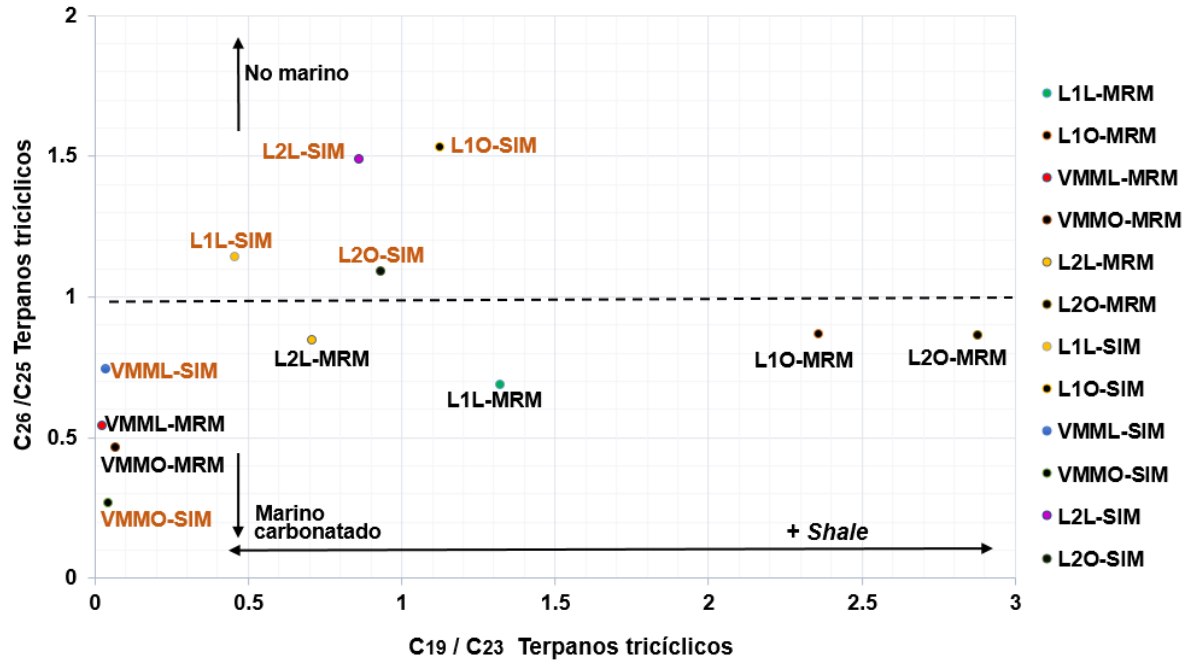
Figura 57. Hopanos, C_{35}/C_{34} Vs diasteranos/ esteranos.



Fuente: Parámetros calculados a partir de datos adquiridos por GC-MS(SIM) y GC-QqQ(MS-MRM).

Otro caso de importancia se observó al comparar los parámetros de terpanos tricíclicos C_{26}/C_{25} Vs los terpanos tricíclicos C_{19}/C_{23} (Figura 58). La interpretación geológica cambia para los crudos Llanos 1 y Llanos 2, dependiendo de métodos empleados para la adquisición de datos *i.e.*, GC-MS(SIM) o GC-QqQ-MS (MRM), a partir de los cuales se calcularon los respectivos parámetros moleculares.

Figura 58. Terpanos tricíclicos C_{26}/C_{25} Vs terpanos tricíclicos C_{19}/C_{23} .



Fuente: Parámetros calculados a partir de datos adquiridos por GC-MS(SIM) y GC-QqQ-MS(MRM).

En el **ANEXO G**, se presentan las variaciones de otros parámetros moleculares calculados a partir de datos cromatográficos obtenidos por GC-MS(SIM) o GC-QqQ-MS(MRM).

5.3 CUANTIFICACIÓN POR EL MÉTODO DE ESTÁNDAR INTERNO

A través del método de estándar interno, se determinó la concentración de terpanos tricíclicos, esteranos, hopanos y diasteranos en las rocas sedimentarias (en μg analito /kg roca) y en los crudos biodegradados (en μg analito /kg crudo). Para la cuantificación se empleó una mezcla de cuatro patrones de biomarcadores certificados [5β (H)-colano, d_2 - C_{27} $\alpha\alpha$ (20R)-colestano, d_4 - C_{27} $\alpha\alpha$ (20R)-colestano

y d₂-C₂₉ ααα(20R)-etil colestano]. La cuantificación se realizó a través de datos cromatográficos obtenidos por GC-QqQ-MS, operado en modo MRM a 5 eV.

En las **Tablas 7 y 8** se reportan los valores calculados para dos extractos de fracción saturada de muestras de crudos biodegradados.

Tabla 7. Cuantificación de biomarcadores saturados en extractos de fracción saturada del crudo Llanos 2, empleando el método de estándar interno (n=2).

Transición	Concentración (µg de analito / kg de crudo)			
	5β(H)-colano	C ₂₇ ααα(20R)-colestano-d2	C ₂₇ ααα(20R)-colestano-d4	C ₂₉ ααα(20R)-etil colestano-d2
	$\bar{x} \pm s$	$\bar{x} \pm s$	$\bar{x} \pm s$	$\bar{x} \pm s$
262→191	0.3 ± 0.1	0.5 ± 0.3	0.5 ± 0.2	0.6 ± 0.3
276→191	0.13 ± 0.02	0.24 ± 0.03	0.22 ± 0.03	0.26 ± 0.04
290→191	0.12 ± 0.02	0.23 ± 0.03	0.22 ± 0.03	0.26 ± 0.04
304→191	0.03 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.07 ± 0.01
318→191	0.2 ± 0.1	0.4 ± 0.2	0.4 ± 0.2	0.5 ± 0.3
332→191	0.11 ± 0.04	0.2 ± 0.1	0.2 ± 0.1	0.24 ± 0.01
346→191	0.05 ± 0.03	0.1 ± 0.1	0.10 ± 0.04	0.10 ± 0.01
346→191	0.05 ± 0.02	0.10 ± 0.04	0.10 ± 0.04	0.10 ± 0.04
360→191	0.03 ± 0.02	0.10 ± 0.04	0.10 ± 0.03	0.07 ± 0.04
360→191	0.03 ± 0.02	0.10 ± 0.04	0.10 ± 0.03	0.07 ± 0.04
370→191	0.052 ± 0.003	0.010 ± 0.005	0.100 ± 0.004	0.112 ± 0.002
370→191	0.04 ± 0.01	0.1 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.10 ± 0.01
398→191	0.08 ± 0.02	0.20 ± 0.03	0.20 ± 0.03	0.20 ± 0.03
412→191	0.10 ± 0.01	0.20 ± 0.01	0.20 ± 0.01	0.200 ± 0.002
426→191	0.024 ± 0.002	0.045 ± 0.002	0.043 ± 0.002	0.051 ± 0.001
426→191	0.020 ± 0.001	0.040 ± 0.001	0.040 ± 0.0004	0.043 ± 0.001
440→191	0.014 ± 0.002	0.030 ± 0.004	0.030 ± 0.004	0.03 ± 0.01
440→191	0.0080 ± 0.0004	0.020 ± 0.001	0.0140 ± 0.0004	0.020 ± 0.002
288→217	0.13 ± 0.01	0.3 ± 0.1	0.2 ± 0.1	0.3 ± 0.1
302→217	0.07 ± 0.03	0.14 ± 0.04	0.13 ± 0.04	0.2 ± 0.1
372→217	0.10 ± 0.04	0.2 ± 0.1	0.2 ± 0.1	0.2 ± 0.1
372→217	0.10 ± 0.02	0.12 ± 0.04	0.12 ± 0.04	0.1 ± 0.1
372→217	0.02 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.05 ± 0.01
372→217	0.02 ± 0.01	0.04 ± 0.02	0.04 ± 0.02	0.04 ± 0.03
372→217	0.04 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.08 ± 0.02
372→217	0.03 ± 0.01	0.05 ± 0.03	0.05 ± 0.03	0.06 ± 0.03
372→217	0.0594 ± 0.0002	0.113 ± 0.001	0.100 ± 0.001	0.100 ± 0.004
400→217	0.04 ± 0.02	0.07 ± 0.04	0.07 ± 0.04	0.10 ± 0.05
400→217	0.03 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.07 ± 0.01

Tabla 8. Cuantificación de biomarcadores saturados en extractos de fracción saturada del crudo VMM, empleando el método de estándar interno (n=2).

Compuesto	Transición	Concentración (μg de analito / kg de crudo)			
		5 β (H)-colano	C27 $\alpha\alpha\alpha$ (20R)-colestano-d2	C27 $\alpha\alpha\alpha$ (20R)-colestano-d4	C29 $\alpha\alpha\alpha$ (20R)-etil colestano-d2
		$\bar{x} \pm s$	$\bar{x} \pm s$	$\bar{x} \pm s$	$\bar{x} \pm s$
TR19	262→191	2 ± 1	4 ± 2	4 ± 2	5 ± 2
TR20	276→191	20 ± 11	38 ± 18	36 ± 17	42 ± 20
TR21	290→191	23 ± 10	44 ± 13	43 ± 13	50 ± 15
TR22	304→191	6 ± 1	11 ± 3	11 ± 3	12 ± 4
TR23	318→191	56 ± 7	107 ± 1	104 ± 1	121 ± 1
TR24	332→191	18 ± 1	35 ± 6	34 ± 6	40 ± 7
TR25	346→191	21 ± 2	41 ± 8	39 ± 8	46 ± 9
TR26S	360→191	8 ± 1	15 ± 4	14 ± 4	17 ± 4
TR26R	360→191	3 ± 1	6 ± 2	6 ± 2	6 ± 2
TR28S	388→191	7 ± 2	15 ± 6	14 ± 6	16 ± 6
TR28R	388→191	2.9 ± 0.5	6 ± 2	6 ± 1	6 ± 2
TR29S	402→191	9 ± 3	18 ± 7	18 ± 7	20 ± 8
TR29R	402→191	4 ± 1	8 ± 3	8 ± 3	9 ± 3
TR30S	416→191	7 ± 2	14 ± 5	14 ± 5	16 ± 5
TR30R	416→191	3 ± 1	6 ± 2	6 ± 2	7 ± 2
TR31S	430→191	3 ± 1	7 ± 2	7 ± 2	8 ± 2
TR31R	430→191	1.8 ± 0.2	4 ± 1	3 ± 1	4 ± 1
TS	370→191	11 ± 2	19 ± 3	20 ± 6	23 ± 2
TM	370→191	17 ± 2	26 ± 15	31 ± 7	30 ± 17
H28	384→191	13 ± 3	29 ± 3	25 ± 8	33 ± 3
H29	398→191	17 ± 6	32 ± 17	32 ± 15	36 ± 19
H30	412→191	16 ± 5	30 ± 12	29 ± 12	34 ± 13
H31S	426→191	4 ± 2	17 ± 7	8 ± 5	19 ± 8
H31R	426→191	2 ± 1	6 ± 1	4 ± 2	6 ± 1
H32S	440→191	3 ± 1	5 ± 3	5 ± 3	6 ± 4
H32R	440→191	1.7 ± 0.4	3.6 ± 0.4	3 ± 1	4 ± 1
H33S	454→191	3 ± 1	5 ± 3	5 ± 2	5 ± 4
H33R	454→191	1.1 ± 0.3	3 ± 1	2 ± 1	4 ± 1
H34S	468→191	3 ± 1	4 ± 4	5.0 ± 3.1	5 ± 5
H34R	468→191	0.7 ± 0.3	2 ± 1	1.3 ± 0.7	3 ± 1
H35S	482→191	2.3 ± 0.2	3 ± 2	4.2 ± 0.1	3 ± 3
H35R	482→191	1.4 ± 0.2	3 ± 1	2.5 ± 0.1	4 ± 1
S22	302→217	9 ± 6	28 ± 25	17 ± 9	32 ± 28
D27 $\beta\alpha$ S	372→217	8.9 ± 0.2	20 ± 4	16 ± 2	23 ± 4
D27 $\beta\alpha$ R	372→217	6 ± 1	13 ± 3	10.6 ± 0.3	15 ± 4
D27 $\alpha\beta$ S	372→217	2 ± 1	7 ± 5	4 ± 1	8 ± 6
D27 $\alpha\beta$ R	372→217	6 ± 1	8 ± 4	10.07 ± 0.04	9 ± 4
S27 $\alpha\alpha\alpha$ S	372→217	1 ± 1	7 ± 5	3 ± 1	8 ± 5
S27 $\alpha\beta\beta$ S	372→217	0.7 ± 0.1	1.6 ± 0.1	1.3 ± 0.3	1.9 ± 0.1
S27 $\alpha\alpha\alpha$ R	372→217	3 ± 1	4 ± 4	5 ± 2	4 ± 4
D27 $\beta\alpha$ S	372→259	1.2 ± 0.1	2.2 ± 0.3	2 ± 1	3 ± 1
D27 $\beta\alpha$ R	372→259	0.8 ± 0.1	1.9 ± 0.1	1.5 ± 0.3	1.8 ± 0.4
C30TP1	414→259	4.6 ± 0.4	6 ± 1	9 ± 2	10 ± 2
C30TP2	414→259	4 ± 1	7.6 ± 0.5	7 ± 1	8 ± 1

Se cuantificaron algunos compuestos, por debajo de 0.1 μg analito/kg de crudo. En el **ANEXO H**, se presentan las concentraciones calculadas para las muestras de rocas sedimentarias y las del crudo Llanos 1.

5.4 EFECTO MATRIZ EN LA CUANTIFICACIÓN DE BIOMARCADORES SATURADOS

En esta etapa, se evaluó la importancia de los de los métodos de extracción empleados en la respuesta cromatográfica, donde se evidenció una marcada influencia del efecto matriz dependiente del método de preparación de la muestra, a la hora de cuantificar los analitos de interés. La cuantificación se realizó a través de datos cromatográficos obtenidos por GC-QqQ-MS (en modo MRM) a 5 eV, por el método de adición de estándar interno.

Como se observa en las **Tablas 9-10**, para dos familias de biomarcadores saturados (terpanos tricíclicos y hopanos), las concentraciones de biomarcadores saturados calculadas para extractos previamente obtenidos por MSPD en continuo en relación a las reportadas para los extractos que se obtuvieron por Soxhlet, varían desde 1.2 a 3 unidades de concentración (en μg analito/kg de roca) respectivamente. Es importan señalar, que esta tendencia se observó igualmente en la familia de los esteranos y diasteranos.

Tabla 9. Cuantificación de terpanos tricíclicos por estandarización interna en extractos de rocas obtenidos por MSPD en continuo y por Soxhlet, usando GC-QqQ-MS en modo MRM (CE 5 eV).

Compuesto	Transición (M+. →191)	Concentración (µg analito/ kg roca)							
		5β(H)-colano		C ₂₇ ααα(20R)-colestano-d2		C ₂₇ ααα(20R)-colestano-d4		C ₂₉ ααα(20R)-etil colestano-d2	
		Soxhlet	MSPD en continuo	Soxhlet	MSPD continuo	Soxhlet	MSPD continuo	Soxhlet	MSPD continuo
TR19	262→191	24	37	68	115	73	121	122	188
TR20	276→191	152	232	440	720	472	757	785	1174
TR21	290→191	177	258	513	799	551	840	915	1304
TR22	304→191	77	115	222	357	238	375	396	582
TR23	318→191	407	615	1178	1909	1265	2007	2103	3114
TR24	332→191	125	181	362	560	389	589	646	914
TR25S	346→191	43	73	123	227	133	238	220	370
TR25R	346→191	44	62	129	192	138	202	230	313
TR26S	360→191	23	36	66	112	71	118	118	183
TR26R	360→191	22	35	65	110	70	115	116	179
TR28S	388→191	10	17	30	52	32	55	54	85
TR28R	388→191	10	16	29	50	31	53	52	82
TR29S	402→191	10	17	30	53	32	56	54	87
TR29R	402→191	10	17	29	54	31	56	52	87
TR30S	416→191	6	10	17	32	19	33	31	52
TR30R	416→191	6	10	16	30	18	31	29	49
TR31S	430→191	3	5	8	14	8	15	14	23
TR31R	430→191	2	4	6	14	7	14	11	22

CE= Energía de colisiones (CE, Collision Energy, por sus siglas en inglés)

Tabla 10. Cuantificación de hopanos por estandarización interna de extractos de rocas obtenidos por MSPD en continuo y Soxhlet, usando GC-QqQ-MS en modo MRM a 5 eV.

Compuesto	Transición (M+. →191)	Concentración (µg analito/ kg roca)							
		5β(H)-colano		C ₂₇ ααα(20R)-colestano-d2		C ₂₇ ααα(20R)-colestano-d4		C ₂₉ ααα(20R)-etil colestano-d2	
		Soxhlet	MSPD en continuo	Soxhlet	MSPD continuo	Soxhlet	MSPD continuo	Soxhlet	MSPD continuo
H28	384→191	30	39	76	120	81	126	129	195
H29	398→191	50	61	125	191	134	201	214	311
H30	412→191	40	50	99	155	106	163	168	253
H31S	426→191	17	23	42	72	45	76	72	117
H31R	426→191	12	16	30	49	32	52	51	80
H32S	440→191	7	11	17	33	19	35	30	54
H32R	440→191	4	7	11	21	11	22	18	34
H33S	454→191	3	5	8	16	9	17	14	26
H33R	454→191	2	3	5	10	6	10	9	16
H34S	468→191	1	2	3	6	3	6	5	9
H34R	468→191	1	1	2	4	2	4	3	6
H35S	482→191	1	2	2	5	2	5	4	8
H35R	482→191	1	1	1	3	2	3	2	4

En general, el análisis de biomarcadores saturados obtenidos por los métodos Soxhlet y MSPD en continuo, presentó un efecto matriz notorio, según la técnica de extracción que se seleccione para aislar el bitumen de la roca sedimentaria. Esto se confirmó por el incremento en las concentraciones de los biomarcadores

saturados presentes en los extractos aislados por MSPD en continuo, respecto a concentraciones menores obtenidas por el método Soxhlet para los hidrocarburos bajo estudio.

En la literatura^{1,77} se ha efectuado la comparación del porcentaje de materia orgánica por los dos métodos de extracción Soxhlet y en MSPD por lotes. Igualmente se ha evaluado el efecto de usar tamices moleculares como agente dispersante en MSPD en continuo aplicado a muestras de rocas bituminosas; sin embargo, no hay reportes sobre el efecto matriz en la cuantificación de los biomarcadores saturados entre los métodos por Soxhlet y MSPD en continuo, con diferentes estándares, que se usaron en la presente investigación.

5.5 PRUEBA DE INTERLABORATORIO

En esta última etapa del proyecto, se realizó una prueba interlaboratorio CROM-MASS e ICP-Ecopetrol, para una misma muestra de crudo, suministrada por el ICP. La muestra se procesó bajo la misma metodología empleada en esta investigación. En la **Tabla 11** se reportan los resultados obtenidos por los dos laboratorios.

Tabla 11. Parámetros moleculares calculados en las pruebas interlaboratorio CROM-MASS e ICP-Ecopetrol, para una muestra de crudo (n=5, para el ensayo de la UIS).

Parámetro calculado	CROM-MASS (n=5)		ICP-Ecopetrol (n=1)
Hopanos/Esteranos	3.25	± 0.05	4.39
Tricíclicos/Hopanos	1.4	± 0.2	1.08
TR19/TR23	0.09	± 0.02	0.07
H29/H30	0.74	± 0.01	0.68
OL/H30	0.086	± 0.005	0.07
GAM/H30	0.07	± 0.01	0.04
H35/H34	0.522	± 0.004	0.63
TR26/TR25	0.75	± 0.03	0.84
H31/H30	0.60	± 0.03	0.64
S/(S+R) H31	0.592	± 0.004	0.59
Ts/Tm	0.48	± 0.01	0.58
Diasteranos / esteranos C ₂₇	1.6	± 0.2	1.26
ββ/(ββ+αα) esteranos C ₂₉	0.548	± 0.004	0.52
S/S+R esteranos C ₂₉	0.42	± 0.01	0.5
(ββ/αα) esteranos C ₂₉	1.21	± 0.02	1.09
TPP	2.8	± 0.2	2.51

La metodología implementada, mostró que es repetible y reproducible, bajo las condiciones de trabajo determinadas en esta investigación.

6. CONCLUSIONES

1. Al comparar los métodos de extracción Soxhlet y MSPD (por lotes y en continuo), se determinó que las condiciones adecuadas, a las que se realizó la extracción de materia orgánica en las rocas estudiadas en esta investigación, a saber son: MSPD en continuo durante 6 h de extracción, para un tamaño de grano de 250-1000 μm , empleando como solvente de extracción 250 mL de una mezcla de DCM:MeOH (9:1, v/v), como agente dispersante arena de mar (relación 1:1 en volumen) para 50 o 100 gramos de muestra.
2. Usando el análisis de los biomarcadores saturados en rocas sedimentarias, y parámetros moleculares, se mostró que la materia orgánica en las muestras de Cúitiva-Boyacá ha sido de origen algal marino (depositadas en condiciones óxicas), y algal lacustre (depositadas en condiciones anóxicas), para las rocas de la formación La Luna. En cuanto al grado de maduración térmica, se distinguieron tres regiones, la primera de ellas correspondió a la muestra MRF 9, la cual estaba en el proceso de maduración. En la región de equilibrio térmico, sólo se ubicó la muestra MRF 5; otras rocas se encontraban térmicamente sobre-maduras.
3. Analizando los biomarcadores saturados y usando parámetros moleculares, no se encontraron diferencias apreciables en la interpretación geológica de rocas sometidas a diferentes técnicas de extracción, *i.e.*, por Soxhlet o por MSPD por lotes o en continuo.
4. La interpretación de los parámetros moleculares basados en los biomarcadores saturados, en las muestras de crudos biodegradados, mostró que la materia orgánica es de origen algal marino para los crudos de los Llanos orientales y algal lacustre carbonatada para el crudo del VMM. Por otra parte, el grado de

maduración termal de la materia orgánica incrementó en el siguiente orden según la relación T_s/T_m vs esteranos $C_{29} \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$: Llanos 1 > VMM > Llanos 2.

5. El problema de la superposición de las señales observadas por GC-MS (SIM) para los biomarcadores saturados, se resolvió cuando la adquisición de las corrientes iónicas se hizo con un sistema GC-QqQ-MS, operado en modo MRM, lo que cambió los valores de los parámetros moleculares, y la interpretación geológica.
6. El análisis de biomarcadores saturados obtenidos por los métodos Soxhlet y MSPD en continuo, presentó un efecto matriz notorio, según la técnica de extracción que se seleccionó para aislar el bitumen. Las concentraciones determinadas para los biomarcadores fue mayor a 0.1 μg analito/ kg de muestra, en rocas sedimentarias y crudos biodegradados.

7. RECOMENDACIONES

Ampliar el estudio de biomarcadores a la familia de hidrocarburos aromáticos ocluidos en asfaltenos de crudos biodegradados y rocas sedimentarias, para verificar si en este caso hay variaciones en la interpretación geológica determinada a partir de los biomarcadores libres (maltenos) por GC-QqQ-MS (en modo MRM).

Determinar la cantidad de hidrocarburos no polares ocluidos en los asfaltenos, como una posible fuente de explotación económica de este material por parte de las industrias petroleras.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. STASHENKO, E.; MARTÍNEZ, J.R.; CASTRILLÓN, J. Aplicación del método de dispersión de matriz en fase sólida al aislamiento de hidrocarburos de rocas bituminosas. *Boletín de Geología*. 2014; 36(1): 29-35.
2. KINGHORN, R.; MARRIOTT, P.; DAWES, P. Design and implementation of comprehensive gas chromatography with cryogenic modulation. *Journal of Separation Science*. 2000; 23(3): 245-252.
3. TRAN, T.; LOGAN, G.; GROSJEAN, E.; RYAN, D.; MARRIOTT, P. Use of comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry for the characterization of biodegradation and unresolved complex mixtures in petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2010; 74: 6468-6484.
4. AGUILAR, A.; SILVA, A.; AZEVEDO, D.; AQUINO, F. Application of comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry to biomarker characterization in Brazilian oils. *Fuel*. 2010; 89: 2760-2768.
5. OLIVEIRA, C.; FERREIRA, A.; OLIVEIRA, C.; AZEVEDO, D.; SANTOS NETO, EV.; AQUINO, NETO. Biomarkers in crude oil revealed by comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry: Depositional paleoenvironment proxies. *Organic Geochemistry*. 2012; 46:154-164.
6. PETERS, K.; WALTERS, C.; MOLDOWAN, M. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. 2005. Cambridge, University Press. Second Edition. Vol. 1: 18-69.

7. CAI, M.; YAO, J.; YANG, H.; WANG, R.; MASAKORALA, K. Aerobic biodegradation process of petroleum and pathway of main compounds in water flooding well of Dagang oil field. *Bioresource Technology*. 2013; 144:100-106.
8. JACQUOT, F.; DOUMENQ, P.; GUILIANO, M.; MUNOZ, D.; GUICHARD, JR.; MILLE, G. Biodegradation of the (aliphatic + aromatic) fraction of Oural crude oil. Biomarker identification using GC/MS SIM and GC/MS/MS. *Talanta*. 1996; 43: 319-330.
9. McCARTHY, K.; NIEMAN, K.; PETERS, K.; STANKIEWICK, A. The basic geochemical Oil for evaluation of source rocks. *Oilfield Review*. 2011; 23: 36-47.
10. BROCKS, J.; SUMMONS, R.E. *Treatise on Geochemistry*. Elsevier. Amsterdam: 2003; 8: 63-115.
11. JING, Z.; ZEWEN, L.; LÜHUI, Z.; PATRICE, C.; CHUPENG, Y.; ANNA, C.; HAIZU, Z.; ALAIN, G. Comparative studies on compounds occluded inside asphaltenes hierarchically released by increasing amounts of H₂O₂/CH₃COOH. *Applied Geochemistry*. 2010; 25: 1330–1338.
12. CHEN, J.; DENG, C.; LIANG, D.; WANG, X.; ZHONG, N.; SONG, F.; SHI, X.; JIN, T.; XIANG, S. Mixed oils derived from multiple source rocks in the Cainan oilfield, Junggar Basin, Northwest China. Part II: artificial mixing experiments on typical crude oils and quantitative oil-source correlation. *Organic Geochemistry*. 2003; 34(7): 911-930.
13. RANGEL, A.; PARRA, P.; NIÑO, C. The La Luna formation: Chemostratigraphy and organic facies in the Middle Magdalena Basin. *Organic Geochemistry*. 2000; 31(12): 1267-1284.

14. JAURO, A.; OBAJE, N.G.; AGHO, M.O.; ABUBAKAR, M.B.; TUKUR, A. Organic geochemistry of Cretaceous Lamza and Chikila coals, upper Benue trough Nigeria. *Fuel*. 2007; 86(4): 520-532.
15. RANGEL, A.; PARRA, P.; NIÑO, C. The La Luna formation: Chemostratigraphy and organic facies in the Middle Magdalena Basin. *Organic Geochemistry*. 2000; 31(12): 1267-1284.
16. JAURO, A.; OBAJE, N.G.; AGHO, M.O.; ABUBAKAR, M.B.; TUKUR, A. Organic geochemistry of Cretaceous Lamza and Chikila coals, upper Benue trough Nigeria. *Fuel*. 2007; 86(4): 520-532.
17. FARRIMOND, P.; BEVAN, J.; BISHOP, A. Tricyclic terpane maturity parameters: response to heating by an igneous intrusion. *Organic Geochemistry*. 1999; 30(8): 1011-1019.
18. VAN GRAAS, G. Biomarker maturity parameters for high maturities: Calibration of the working range up to the oil / condensate threshold. *Organic Geochemistry*. 1990; 16(4-6):1025-1032.
19. TAÍS, F.S.; DÉBORA, A.; AZEVEDO, M. D.; RANGEL, R.; FONTES, F.R.; AQUINO, N. Effect of biodegradation on biomarkers released from asphaltenes. *Organic Geochemistry*. 2008; 39: 1249–1257.
20. JING, Z.; ZEWEN, L.; LÜHUI, Z.; PATRICE, C.; CHUPENG, Y.; ANNA, C.; HAIZU, Z.; ALAIN, G. Comparative studies on compounds occluded inside asphaltenes hierarchically released by increasing amounts of H₂O₂/CH₃COOH. *Applied Geochemistry*. 2010; 25: 1330–1338.

21. SCOTT, R.P.W. Tandem techniques. 1997. John Wiley and Sons. New York, EE.UU. 526.
22. BUDDE, W.L. Analytical mass spectrometry. Strategies for environmental and related applications. Journal of the American Society for Mass Spectrometry. 2002; 13: 898–900.
23. STASHENKO, E.E.; MARTÍNEZ, J. R. Algunos aspectos prácticos para la identificación de analitos por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. Scientia Chromatographica. 2010; 2(1): 9-47.
24. STASHENKO, E.E.; MARTÍNEZ, J. R. GC-MS: herramienta fundamental para el análisis de drogas de uso ilícito. Scientia Chromatographica. 2012; 4(1): 21-33.
25. PITARCH, E.; MEDINA, C.; PORTOLÉS, T.; LÓPEZ, F. J.; HERNÁNDEZ, F. Determination of priority organic micro-pollutants in water by gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry. Analytica Chimica Acta. 2007; 583 (2): 246-258.
26. STASHENKO, E.E.; MARTÍNEZ, J. R. GC y GC-MS: Configuración del Equipo Versus Aplicaciones. Scientia Chromatographica. 2010; 2(3): 33-59.
27. WALORCZYK, S.; GNUSOWSKI, B. Fast and sensitive determination of pesticide residues in vegetables using low-pressure gas chromatography with a triple quadrupole mass spectrometer. Journal of Chromatography A. 2006; 28 (1-2): 236-43.

28. GARRIDO, A. J.; GONZÁLEZ, F.; ARREBOLA MARTÍNEZ, J.L. Potentiality of gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry in vanguard and rearguard methods of pesticide residues in vegetables. *Analytical Chemistry*. 2005; 77(14):4640-8.
29. STASHENKO, E.E.; MARTÍNEZ, J. R. GC y GC-MS: más de un analizador de masas ¿para qué?. *Scientia Chromatographica*. 2010; 2(4): 33-59.
30. OLARIU, R.; VIONE, D.; GRINBERG., N.; ARSENE, C. Sample preparation for trace analysis by chromatographic methods. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*. 2010; 33: 1174-1207.
31. LOW, G.; DUFFY, G. Supercritical fluid extraction of petroleum hydrocarbons from contaminated soils. *Trends in Analytical Chemistry*. 1995; 14 (5): 218-225.
32. SHERMAN, L.; WALDBAUER, J.; SUMMONS, R. Improved methods for isolating and validating indigenous biomarkers in Precambrian rocks. *Organic Geochemistry*. 2007; 38: 1987–2000.
33. FAURE, P.; LI, Y.; MICHELS, R.; MANSUY, L.; FLECK, S. Comparison of pressurized liquid extraction with classical solvent extraction and microwave-assisted extraction-application to the investigation of the artificial maturation of Mahakam coal. *Fuel*. 2002; 81: 747-755.
34. GRICE, K.; FENTON, S.; TWITCHETT, R.; BÖTTCHER, M.; LOOY, C.; NABBefeld, B. Changes in biomarker abundances and sulfur isotopes of pyrite across the Permian-Triassic (P/Tr) Schuchert Dal section (East Greenland). *Earth and Planetary Science Letters*. 2007; 262: 230-239.

35. GRICE, K.; SHOUTEN, S.; PETERS, K.E.; SINNINGHE, J.S. Molecular isotopic characterization of hydrocarbon biomarkers in Paleocene-Eocene evaporitic, lacustrine source rocks from the Jiangnan Basin, China. *Organic Geochemistry*. 1998; 29: 1745-1764.
36. LI, F.; GUO, G.; YAN, Z.; LU, G.; WANG, Q.; WANG, S. The development of a method for the qualitative and quantitative determination of petroleum hydrocarbon components using thin-layer chromatography with flame ionization detection. *Journal of Chromatography A*. 2010; 1217: 368-374.
37. HAN, Z.; XU, M.; LI, Y.; WEI, Y.; WANG, C. Paleocene-Eocene potential source rocks in the Avengco Basin, Tibet: Organic geochemical characteristics and their implication for the paleoenvironment. *Journal of Asian Earth Sciences*. 2014; 93: 60-73.
38. GREIBROKK, T.; RADKE, M.; SKURDAL, M. Selectivity and yields in supercritical fluid extraction of tar-mats and source rocks. *Organic Geochemistry*. 1992; 18(4): 447-55.
39. SKURDAL, M.; OSTBYE, M.; GREIBROKK, T. Kinetics of extraction of coal-Tar pitch components with supercritical carbon dioxide. *Analytical Chemistry Acta*. 1993; 284(1):235-40.
40. PHILP, R.P. Source Rocks. *Analytical Chemistry*. 1995; 65: 343-348.
41. WANG, Z.; FINGAS, M.; LI, K. Fractionation of a light crude oil and identification and quantitation of aliphatic, aromatic, and biomarker compounds by GC-FID and GC-MS, Part I. *Journal of Chromatography*. 1994; 32 (9): 361-366.

42. WANG, Z.; FINGAS, M.; LI, K. Fractionation of ASMB oil, identification and quantitation of aliphatic, aromatic and biomarker compounds by GC/FID and GC/MSD. *Journal of Chromatographic Science*. 1994; 32: 361-366.
43. BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P.; CONNAN, J.; BELLOCQ. Polycyclic aromatic hydrocarbon (HAP) burden of mussels (*Mytilu ssp.*) in different marine environments in relation with sediment PAH contamination, and bioavailability. *Journal of Analytical Chemistry*. 1993; 12(2): 69-74.
44. MATCHETTE-DOWNES, C.J. Geochemical analytical techniques and Interpretation. MDOIL. 2012. Consultado el 2 de junio de 2015. <http://www.mdoil.co.uk/geochemical.htm>.
45. RICHTER, B.; JONES, B.; EZZELL, J.; PORTER, N. Accelerated Solvent Extraction: A Technique for Sample Preparation. *Analytical Chemistry*. 1996, 68: 1033-1039.
46. OURISSON, G.; ALBRECHT, P. Hopanoids.1. Geohopanoids: the most abundant natural products on earth. *Accounts of Chemical Research*. 1992; 25(9): 398-402.
47. BLANC, P.; CONNAN, J. Origin and occurrence of 25-norhopanes: a statistical study. *Journal Organic Geochemistry*. 1992; 18(6): 813-828.
48. LASH, T.D. Handbook of Porphyrin Science . *Energy & Fuels*. 1993; 7(2): 166-171.
49. OCAMPO, R.; RIVA, A.; TRENDEL, J. M.; RIOLO, J.; CALLTO, H. J.; ALBRECHT, P. Petroporphyrins as biomarkers in oil-oil and oil-source rock correlations. *Energy & Fuels*. 1993; 7(2): 191-193.

50. SUDARARAMAN, P. Effect of biodegradation on vanadyl porphyrin distribution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1993; 57(18): 4517-4520.
51. ALTBACH, M.; FITZPATRICK, C.P. Identification of conjugated diolefins in fossil fuel liquids by RMN 1H two-dimensional correlated spectroscopy. *Fuel*. 1994; 73(2): 223-228.
52. VAN AARSSSEN, B.G.K.; DE LEEUW, J. W. High-molecular-mass substances in resinites as possible precursors of specific hydrocarbons in fossil fuels. *Organic Geochemistry*. 1992, 19(4): 315-326.
53. DEL RIO, J.C.; PHILP, R.P. High-molecular-weight hydrocarbons: A new frontier in organic geochemistry. *Trends in Analytical Chemistry*. 1992; 11(5): 187-193.
54. ARMANIOS, C.; ALEXANDER, R.; KAJI, R. I. Shape-selective sorption of petroleum hopanoids by ultrastable Y zeolite *Organic Geochemistry*. 1992; 18(4): 399-406.
55. ARMANIOS, C.; ALEXANDER, R.; KAJI, R. I.; SOSROWIDJOJO, I.B. Fractionation of sedimentary higher-plant derived pentacyclitriterpanes using molecular sieves. *Organic Geochemistry*. 1994; 21(5): 531-543.
56. MESMAY, R.; GLUCINA, A.; WANG, S. An improved and rapid 5A molecular sieve method for gas chromatography isotope ratio mass spectrometry of n-alkanes (C8–C30+). *Organic Geochemistry*. 2008; 39: 284–288.
57. WEST, N.; ALEXANDER, R.; KAGI, R. The use of silicalite for rapid isolation of branched and cyclic alkane fractions of petroleum. *Organic Geochemistry*. 1990; 15: 499–501.

58. XU, S.; SUN, Y. An improved method for the micro-separation of straight chain and branched/cyclic alkanes: Urea inclusion paper layer chromatography. *Organic Geochemistry*. 2005; 36:1334–1338.
59. BEENS, J.; BRINKMAN, U. The role of gas chromatography in compositional analyses in the petroleum industry. *Trends in Analytical Chemistry*. 2000; 19: 260–275.
60. PANDA, S.; ANDERSSON, J.; SCHRADER, W. Mass-spectrometric analysis of complex volatile and nonvolatile crude oil components: a challenge. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2007; 389: 1329 –1339.
61. HAYES, J.M.; FREEMAN, K.H.; POPP, B.N.; HOHAM, C.H. Compound-specific isotopic analysis: A novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes. *Organic Geochemistry*. 1990; 16: 1115–1128.
62. FREEMAN, K.H.; HAYES, J.M.; TRENDL, J.M.; ALBRECHT, P. Evidence from carbon isotope measurements for diverse origins of sedimentary hydrocarbons. *Nature*. 1990; 343: 254–256.
63. SCHOELL, M. Recent advances in petroleum isotope geochemistry. *Organic Geochemistry*. 1984; 6: 645–663.
64. CUIZHAN, Z.; HONG, Z.; PEIRONG, W.; ZEBU, Z.; ANDING, C. The distribution and carbon isotopic composition of unusual polycyclic alkanes in the Cretaceous Lengshuiwu Formation, China. *Organic Geochemistry*. 2003; 34: 1027–1035.

65. PHILP, R.P.; GILBERT, J. Biomarkers distributions in oils and predominantly derived from terrigenous source material. *Organic Geochemistry*, 1985. 363–395.
66. VANTI., N. Métodos cuantitativos de evaluación de la ciencia: la bibliometría, cienciometría e informetría. *Investigación Bibliotecnológica*. 2000; 14(29): 9-23.
67. CARVAJAL, H. Nuevas consideraciones acerca del estado de madurez termal de la formación La Luna en el Valle Medio del Magdalena-Colombia. Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander, Santander, Colombia. 2004.
68. COOPER, M.; ADDISON, F.; ÁLVAREZ, R.; CORAL, M.; GRAHAM, R.; HAYWARD, A.; HOWE, S.; MARTÍNEZ, J.; NAAR, J.; PENAS, R.; PULHAM, A.; TABORDA, A. Basin development and tectonic history of the Llanos Basin, Eastern Cordillera and Middle Magdalena Valley-Colombia. *AAPG Bull.* 1995; 79(10): 1421-1443.
69. TRIVIÑO, J.A. Evolución de la depresión del río Magdalena. *Compilación Geológica Bibliográfica*. 1982: 24-36.
70. ESPARZA, E.; PINEDA, E. Calidad de roca fuente de petróleo y facies orgánicas del Cretácico superior: Formación La Luna (cuenca del Valle Medio del Magdalena), formación Conejo y grupo Guadalupe (cordillera Oriental). Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander-Bucaramanga. 1999.
71. MORALES, L. General geology and oil occurrences of Middle Magdalena Valley-Colombia. In: *Habitat of Oil Symposium*. American Association of Petroleum Geologists. 1958: 641-695.

72. NOTESTEIN, F.B.; HUBMAN, C.W.; AND BOWLER J.W. Geology of the Barco concession, Republic of Colombia, South America. Geological Society of America Bulletin. 1944; 55(10):1165-1216.
73. COELHO, R.; HOVELL, I.; DE MELLO MONTE, M.; MIDDEA, A.; LÓPEZ DE SOUZA, A. Characterization of aliphatic chains in vacuum residues (VRs) of asphaltenes and resins using molecular modelling and FT IR techniques. Fuel Processing Technology. 2006; 87: 325-333.
74. RUBINSON, K.; RUBINSON, J. Análisis instrumental. 2001. Prentice Hall. Madrid, España. Primera edición: 446-469.
75. SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. Principios de Análisis Instrumental. 2001. McGraw Hill. Madrid, España. Quinta edición: 435-462.
76. WALTON, H.F.; REYES, J. Análisis Químico e instrumental moderno. 1978. New York, U.S.A. Editorial Ruerte S.A. Primera edición: 217-241.
77. STASHENKO E.E.; MARTÍNEZ J. R.; ROBLES, M. Extracción selectiva y detección específica de biomarcadores saturados del petróleo. Scientia Chromatographica. 2014; 6(4): 251-268.
78. AQUINO NETO, F.R.; RESTLE, A.; CONNAN, J.; ALBRECHT, P.; OURISSON, G. Novel tricyclic terpanes (C19, C20) in sediments and petroleums. Tetrahedron Letters. 1982; 23: 2027-2030.
79. AQUINO NETO, F.R.; TRENDEL, J.M.; RESTLE, A.; CONNAN, J.; ALBRECHT, P.A. Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum. Organic Geochemistry. 1981: 659-667.

80. EKWEOZER, C.M.; STRAUSZ, O.P. 18-19-bisnor-13 α (H), 14 β (H) Cheilanthane: A novel degraded tricyclic sesterterpenoid hydrocarbon from the Athabasca oil sands. *Tetrahedron Letters*. 1982; 23(7): 2711-2714.
81. EKWEOZER, C.M.; STRAUSZ, O.P. Tricyclic terpanes in the Athabasca oil sands: their geochemistry. *Organic Geochemistry*. 1983: 746-768.
82. HE, J.L.; WANG, J.; FU, X.G.; SUN, T.; SHEN, J.N. Geochemical characteristics and geological significance of Shengli River oil shale in Qiangtang Basin, Northern Tibet, China. *Acta Sedimentologica Sinica*. 2010; 28: 626–634.
83. SUMMONS, R.E.; POWELL, T.G.; BORCHAM, C.J. Petroleum geology and geochemistry of the Middle Proterozoic McArthur Basin, Northern Australia. Composition of extractable hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1988; 52: 1747-1763.
84. SUMMONS, R.E.; BRASSELL, S.C.; EGLINTON, G. Distinctive hydrocarbon biomarkers form fossiliferous sediment of the Late Proterozoic Walcott Member, Chuar group, Grand Canyon, Arizona. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1988; 52: 2625-2637.
85. MELLO, MR.; TELNAES, N.; GAGLIANONE, P.C. Organic geochemical characterization of depositional paleoenvironments in Brazilian marginal basins. *Organic Geochemistry*. 1998; 13: 31-46.
86. FU, J.M.; SHENG, G.Y.; PENG, P.A.; SIMON, C.B.; GEOFFREY, E.; JIANG, J.G. Peculiarities of salt lake sediments as potential source rocks in China. *Organic Geochemistry*. 1986; 10: 119–12.

87. SINNINGHE DAMSTÉ, J.S.; KENIG, F.; KOOPMANS, M.P.; KÖSTER, J.; SCHOUTEN, S.; HAYES, J.; DE LEEUW, J.W. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1995; 59: 1895–1900.
88. CHEN, J.Y.; BI, Y.P.; ZHANG, J.G.; LI, S.F. Oil-source correlation in the Fulin Basin, Shengli petroleum province, East China. *Organic Geochemistry*. 1996; 24: 931–940.
89. BACHU, S.; RAMON, J.C.; VILLEGAS, M.E.; UNDERSCHULTZ, J.R. Geothermal regime and thermal history of the Llanos Basin, Colombia. *American Association of Petroleum Geologists*. 1995; 79 (1):116–129.
90. BARAKAT, A.O.; MOSTAFA, A.; EL-GAYAR, M.S.; RULLKÖTTER, J. Source-dependent biomarker properties of five crude oils from the Gulf of Suez. Egypt. *Organic Geochemistry*. 1997; 26 (7/8): 441–450.
91. BJORØY, M.; HALL, K.; GILLYON, P.; JUMEAU, J. Carbon isotope variations in nalkanes and isoprenoids of whole oils. *Chemical Geology*. 1992; 93: 13–20.
92. BRAY, E.E.; EVANS, E.D. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1961; 22: 2–15.
93. COLLISTER, J.W.; SUMMONS, R.E.; LICHTFOUSE, E.; HAYES, J.M. An isotopic biogeochemical study of the Green River oil shale. *Organic Geochemistry*. 1992; 19: 265–276.

94. CUIZHAN, Z.; HONG, Z.; PEIRONG, W.; ZEBO, Z.; ANDING, C. The distribution and carbon isotopic composition of unusual polycyclic alkanes in the Cretaceous Lengshuiwu Formation, China. *Organic Geochemistry*. 2003; 34: 1027–1035.
95. DIDYK, B.M.; SIMONEIT, B.R.T.; BRASSELL, S.C.; EGLINTON, G. Organic geochemical indicators of paleoenvironment conditions of sedimentation. *Nature*. 1978; 272, 231–238.
96. ENGEL, M.H.; MAYNARD, R.J. Preparation of organic matter for stable isotope analysis by sealed tube combustion: a cautionary note. *Analytical Chemistry*. 1989; 61: 1996–1998.
97. FREEMAN, K.H.; HAYES, J.M.; TRENDLE, J.M.; ALBRECHT, P. Evidence from carbon isotope measurements for diverse origins of sedimentary hydrocarbons. *Nature*. 1990; 343: 254–256.
98. HAYES, J.M.; TAKIGIKU, R.; OCAMPO, R.; CALLOT, H.J.; ALBRECHT, P. Isotopic composition and probable origins of organic molecules in the Eocene Messel Shale. *Nature*. 1987. 329, 48–51.
99. HAYES, J.M.; FREEMAN, K.H.; POPP, B.N.; HOHAM, C.H. Compound-specific isotopic analysis: A novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes. *Organic Geochemistry*. 1990; 16(4–6):1115–1128.
100. HUANG, W.Y.; MEINSCHEIN, W.G. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1979; 43: 739–745.

101. INABA, T.; SUZUKI, N. Gel permeation chromatography for fractionation and Isotope ratio analysis of steranes and Triterpanes in oils. *Organic Geochemistry*. 2003; 34: 635–641.
102. INABA, T.; SUZUKI, N.; HIRAI, A.; SEKIGUCHI, K.; WATANABE, T. Source rock lithology prediction based on oil diacholestane abundance in the siliceous-clastic Akita sedimentary basin, Japan. *Organic Geochemistry*. 2001; 32: 877–890.
103. JACOBSON, S.R.; HATCH, J.R.; TEERMAN, S.C.; ASKIN, R.A. Middle Ordovician organic matter assemblages and their effect on Ordovician-derived oils. *American Association of Petroleum Geologists*. 1988; 72: 1090–1100.
104. JONES, P.B. Geodynamic Evolution of the Easter Andes Colombia-An alternative Hypothesis. *American Association of Petroleum Geologists*. 1995; 62: 647–658.
105. PETERS, K.E.; MOLDOWAN, J.M.; SCHOELL, M.; HEMPKINS, W.B. Petroleum isotopic and biomarker composition related to source rock organic matter and depositional environment. *Organic Geochemistry*. 1986; 10: 17–27.
106. PHILP, R.P.; GILBERT, J. Biomarkers distributions in oils and predominantly derived from terrigenous source material. *Advances Organic Geochemistry*. 1986; 10: 73-84.
107. PHILP, R.P.; KOMBRINK, M.; ALLEN, J. A novel approach for the determination of the source of hydrocarbons in contaminated soils. *American Association of Petroleum Geologists*. 1995: 1(28): 363–380.

108. ZUMBERGE, J. Source rocks of the La Luna Formation (Upper Cretaceous) in the Middle Magdalena Valley, Colombia. American Association of Petroleum Geologists. 1984; 18: 127-133.

109. STEEN, A. Gas chromatographic/ mass spectrometric (GC/MS) analysis of C27-C30 steranes. Organic Geochemistry. 1986; 10: 1137-1142.

BIBLIOGRAFÍA

AGUILAR, A.; SILVA, A.; AZEVEDO, D.; AQUINO, F. Application of comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry to biomarker characterization in Brazilian oils. *Fuel*. 2010; 89: 2760-2768.

ALTBACH, M.; FITZPATRICK, C.P. Identification of conjugated diolefins in fossil fuel liquids by RMN 1H two-dimensional correlated spectroscopy. *Fuel*. 1994; 73(2): 223-228.

AQUINO NETO, F.R.; TRENDEL, J.M.; RESTLE, A.; CONNAN, J.; ALBRECHT, P.A. Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum. *Organic Geochemistry*. 1981: 659-667.

AQUINO NETO, F.R.; RESTLE, A.; CONNAN, J.; ALBRECHT, P.; OURISSON, G. Novel tricyclic terpanes (C19, C20) in sediments and petroleums. *Tetrahedron Letters*. 1982; 23: 2027-2030.

ARMANIOS, C.; ALEXANDER, R.; KAJI, R. I. Shape-selective sorption of petroleum hopanoids by ultrastable Y zeolite *Organic Geochemistry*. 1992; 18(4): 399-406.

ARMANIOS, C.; ALEXANDER, R.; KAJI, R. I.; SOSROWIDJOJO, I.B. Fractionation of sedimentary higher-plant derived pentacyclitriterpanes using molecular sieves. *Organic Geochemistry*. 1994; 21(5): 531-543.

BACHU, S.; RAMON, J.C.; VILLEGAS, M.E.; UNDERSCHULTZ, J.R. Geothermal regime and thermal history of the Llanos Basin, Colombia. *American Association of Petroleum Geologists*. 1995; 79 (1):116–129.

BARAKAT, A.O.; MOSTAFA, A.; EL-GAYAR, M.S.; RULLKÖTTER, J. Source-dependent biomarker properties of five crude oils from the Gulf of Suez. Egypt. *Organic Geochemistry*. 1997; 26 (7/8): 441–450.

BEENS, J.; BRINKMAN, U. The role of gas chromatography in compositional analyses in the petroleum industry. *Trends in Analytical Chemistry*. 2000; 19: 260–275.

BJORØY, M.; HALL, K.; GILLYON, P.; JUMEAU, J. Carbon isotope variations in nalkanes and isoprenoids of whole oils. *Chemical Geology*. 1992; 93: 13–20.

BLANC, P.; CONNAN, J. Origin and occurrence of 25-norhopanes: a statistical study. *Journal Organic Geochemistry*. 1992; 18(6): 813-828.

BRAY, E.E.; EVANS, E.D. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1961; 22: 2–15.

BROCKS, J.; SUMMONS, R.E. Treatise on Geochemistry. *Elsevier*. Amsterdam: 2003; 8: 63-115.

BUDDE, W.L. Analytical mass spectrometry. Strategies for environmental and related applications. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. 2002; 13: 898–900.

BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P.; CONNAN, J.; BELLOCQ. Polycyclic aromatic hydrocarbon (HAP) burden of mussels (*Mytilu* spp.) in different marine environments in relation with sediment PAH contamination, and bioavailability. *Journal of Analytical Chemistry*. 1993; 12(2): 69-74.

CAI, M.; YAO, J.; YANG, H.; WANG, R.; MASAKORALA, K. Aerobic biodegradation process of petroleum and pathway of main compounds in water flooding well of Dagang oil field. *Bioresource Technology*. 2013; 144:100-106.

CARVAJAL, H. Nuevas consideraciones acerca del estado de madurez termal de la formación La Luna en el Valle Medio del Magdalena-Colombia. *Tesis de grado*. Universidad Industrial de Santander, Santander, Colombia. 2004.

CHEN, J.; DENG, C.; LIANG, D.; WANG, X.; ZHONG, N.; SONG, F.; SHI, X.; JIN, T.; XIANG, S. Mixed oils derived from multiple source rocks in the Cainan oilfield, Junggar Basin, Northwest China. Part II: artificial mixing experiments on typical crude oils and quantitative oil-source correlation. *Organic Geochemistry*. 2003; 34(7): 911-930.

CHEN, J.Y.; BI, Y.P.; ZHANG, J.G.; LI, S.F. Oil-source correlation in the Fulin Basin, Shengli petroleum province, East China. *Organic Geochemistry*. 1996; 24: 931-940.

COELHO, R.; HOVELL, I.; DE MELLO MONTE, M.; MIDDEA, A.; LOPEZ DE SOUZA, A. Characterization of aliphatic chains in vacuum residues (VRs) of asphaltenes and resins using molecular modelling and FT IR techniques. *Fuel Processing Technology*. 2006; 87: 325-333.

COLLISTER, J.W.; SUMMONS, R.E.; LICHTFOUSE, E.; HAYES, J.M. An isotopic biogeochemical study of the Green River oil shale. *Organic Geochemistry*. 1992; 19: 265–276.

COOPER, M.; ADDISON, F.; ÁLVAREZ, R.; CORAL, M.; GRAHAM, R.; HAYWARD, A.; HOWE, S.; MARTÍNEZ, J.; NAAR, J.; PENAS, R.; PULHAM, A.; TABORDA, A. Basin development and tectonic history of the Llanos Basin, Eastern Cordillera and Middle Magdalena Valley-Colombia. *AAPG Bull.* 1995; 79(10): 1421-1443.

CUISHAN, Z.; HONG, Z.; PEIRONG, W.; ZEBO, Z.; ANDING, C. The distribution and carbon isotopic composition of unusual polycyclic alkanes in the Cretaceous Lengshuiwu Formation, China. *Organic Geochemistry*. 2003; 34: 1027–1035.

CUISHAN, Z.; HONG, Z.; PEIRONG, W.; ZEBO, Z.; ANDING, C. The distribution and carbon isotopic composition of unusual polycyclic alkanes in the Cretaceous Lengshuiwu Formation, China. *Organic Geochemistry*. 2003; 34: 1027–1035.

DEL RIO, J.C.; PHILP, R.P. High-molecular-weight hydrocarbons: A new frontier in organic geochemistry. *Trends in Analytical Chemistry*. 1992; 11(5): 187-193.

DIDYK, B.M.; SIMONEIT, B.R.T.; BRASSELL, S.C.; EGLINTON, G. Organic geochemical indicators of paleoenvironment conditions of sedimentation. *Nature*. 1978; 272, 231– 238.

EKWEOZER, C.M.; STRAUSZ, O.P. 18-19-bisnor-13 α (H), 14 β (H) Cheilanthane: A novel degraded tricyclic sesterterpenoid hydrocarbon from the Athabasca oil sands. *Tetrahedron Letters*. 1982; 23(7): 2711-2714.

EKWEOZER, C.M.; STRAUSZ, O.P. Tricyclic terpanes in the Athabasca oil sands: their geochemistry. *Organic Geochemistry*. 1983: 746-768.

ENGEL, M.H.; MAYNARD, R.J. Preparation of organic matter for stable isotope analysis by sealed tube combustion: a cautionary note. *Analytical Chemistry*. 1989; 61: 1996–1998.

ESPARZA, E.; PINEDA, E. Calidad de roca fuente de petróleo y facies orgánicas del Cretácico superior: Formación La Luna (cuenca del Valle Medio del Magdalena), formación Conejo y grupo Guadalupe (cordillera Oriental). *Tesis de grado*, Universidad Industrial de Santander-Bucaramanga. 1999.

FARRIMOND, P.; BEVAN, J.; BISHOP, A. Tricyclic terpane maturity parameters: response to heating by an igneous intrusion. *Organic Geochemistry*. 1999; 30(8): 1011.1019.

FAURE, P.; LI, Y.; MICHELS, R.; MANSUY, L.; FLECK, S. Comparison of pressurized liquid extraction with classical solvent extraction and microwave-assisted extraction-application to the investigation of the artificial maturation of Mahakam coal. *Fuel*. 2002; 81: 747-755.

FREEMAN, K.H.; HAYES, J.M.; TRENDEL, J.M.; ALBRECHT, P. Evidence from carbon isotope measurements for diverse origins of sedimentary hydrocarbons. *Nature*. 1990; 343: 254–256.

FREEMAN, K.H.; HAYES, J.M.; TRENDEL, J.M.; ALBRECHT, P. Evidence from carbon isotope measurements for diverse origins of sedimentary hydrocarbons. *Nature*. 1990; 343: 254–256.

FU, J.M.; SHENG, G.Y.; PENG, P.A.; SIMON, C.B.; GEOFFREY, E.; JIANG, J.G. Peculiarities of salt lake sediments as potential source rocks in China. *Organic Geochemistry*. 1986; 10: 119–12.

GARRIDO, A. J.; GONZÁLEZ, F.; ARREBOLA, MARTÍNEZ, J.L. Potentiality of gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry in vanguard and rearguard methods of pesticide residues in vegetables. *Analytical Chemistry*. 2005; 77(14):4640-8.

GREIBROKK, T.; RADKE, M.; SKURDAL, M. Selectivity and yields in supercritical fluid extraction of tar-mats and source rocks. *Organic Geochemistry*. 1992; 18(4): 447-55.

GRICE, K.; FENTON, S.; TWITCHETT, R.; BÖTTCHER, M.; LOOY, C.; NABBefeld, B. Changes in biomarker abundances and sulfur isotopes of pyrite across the Permian-Triassic (P/Tr) Schuchert Dal section (East Greenland). *Earth and Planetary Science Letters*. 2007; 262: 230-239.

GRICE, K.; SHOUTEN, S.; PETERS, K.E.; SINNINGHE, J.S. Molecular isotopic characterization of hydrocarbon biomarkers in Paleocene-Eocene evaporitic, lacustrine source rocks from the Jiangnan Basin, China. *Organic Geochemistry*. 1998; 29: 1745-1764.

HAN, Z.; XU, M.; LI, Y.; WEI, Y.; WANG, C. Paleocene-Eocene potential source rocks in the Avengco Basin, Tibet: Organic geochemical characteristics and their implication for the paleoenvironment. *Journal of Asian Earth Sciences*. 2014; 93: 60-73.

HAYES, J.M.; FREEMAN, K.H.; POPP, B.N.; HOHAM, C.H. Compound-specific isotopic analysis: A novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes. *Organic Geochemistry*. 1990; 16: 1115–1128.

HAYES, J.M.; FREEMAN, K.H.; POPP, B.N.; HOHAM, C.H. Compound-specific isotopic analysis: A novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes. *Organic Geochemistry*. 1990; 16(4–6):1115–1128.

HAYES, J.M.; TAKIGIKU, R.; OCAMPO, R.; CALLOT, H.J.; ALBRECHT, P. Isotopic composition and probable origins of organic molecules in the Eocene Messel Shale. *Nature*. 1987. 329, 48–51.

HE, J.L.; WANG, J.; FU, X.G.; SUN, T.; SHEN, J.N. Geochemical characteristics and geological significance of Shengli River oil shale in Qiangtang Basin, Northern Tibet, China. *Acta Sedimentologica Sinica*. 2010; 28: 626–634.

HUANG, W.Y.; MEINSCHEN, W.G. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1979; 43: 739–745.

INABA, T.; SUZUKI, N. Gel permeation chromatography for fractionation and Isotope ratio analysis of steranes and Triterpanes in oils. *Organic Geochemistry*. 2003; 34: 635–641.

INABA, T.; SUZUKI, N.; HIRAI, A.; SEKIGUCHI, K.; WATANABE, T. Source rock lithology prediction based on oil diacholestane abundance in the siliceous-clastic Akita sedimentary basin, Japan. *Organic Geochemistry*. 2001; 32: 877–890.

JACOBSON, S.R.; HATCH, J.R.; TEERMAN, S.C.; ASKIN, R.A. Middle Ordovician organic matter assemblages and their effect on Ordovician-derived oils. *American Association of Petroleum Geologists*. 1988; 72: 1090–1100.

JACQUOT, F.; DOUMENQ, P.; GUILIANO, M.; MUNOZ, D.; GUICHARD, JR.; MILLE, G. Biodegradation of the (aliphatic + aromatic) fraction of Oural crude oil. Biomarker identification using GC/MS SIM and GC/MS/MS. *Talanta*. 1996; 43: 319-330.

JAURO, A.; OBAJE, N.G.; AGHO, M.O.; ABUBAKAR, M.B.; TUKUR, A. Organic geochemistry of Cretaceous Lamza and Chikila coals, upper Benue trough Nigeria. *Fuel*. 2007; 86(4): 520-532.

JING, Z.; ZEWEN, L.; LÜHUI, Z.; PATRICE, C.; CHUPENG, Y.; ANNA, C.; HAIZU, Z.; ALAIN G. Comparative studies on compounds occluded inside asphaltenes hierarchically released by increasing amounts of H₂O₂/CH₃COOH. *Applied Geochemistry*. 2010; 25: 1330–1338.

JONES, P.B. Geodynamic Evolution of the Eastern Andes Colombia-An alternative Hypothesis. *American Association of Petroleum Geologists*. 1995; 62: 647–658.

KINGHORN, R.; MARRIOTT, P.; DAWES, P. Design and implementation of comprehensive gas chromatography with cryogenic modulation. *Journal of Separation Science*. 2000; 23(3): 245-252.

LASH, T.D. Handbook of Porphyrin Science. *Energy & Fuels*. 1993; 7(2): 166-171.

LI, F.; GUO, G.; YAN, Z.; LU, G.; WANG, Q.; WANG, S. The development of a method for the qualitative and quantitative determination of petroleum hydrocarbon components using thin-layer chromatography with flame ionization detection. *Journal of Chromatography A*. 2010; 1217: 368-374.

LOW, G.; DUFFY, G. Supercritical fluid extraction of petroleum hydrocarbons from contaminated soils. *Trends in Analytical Chemistry*. 1995; 14 (5): 218-225.

MATCHETTE-DOWNES, C.J. 2012. Geochemical analytical techniques and Interpretation. MDOIL. Consultado el 2 de junio de 2015. <http://www.mdoil.co.uk/geochemical.htm>.

McCARTHY, K.; NIEMAN, K.; PETERS, K.; STANKIEWICK, A. The basic geochemical Oil for evaluation of source rocks. *Oilfield Review*. 2011; 23: 36-47.

MELLO, MR.; TELNAES, N.; GAGLIANONE, P.C. Organic geochemical characterization of depositional paleoenvironments in Brazilian marginal basins. *Organic Geochemistry*. 1998; 13: 31-46.

MESMAY, R.; GLUCINA, A.; WANG, S. An improved and rapid 5A molecular sieve method for gas chromatography isotope ratio mass spectrometry of *n*-alkanes (C8–C30+). *Organic Geochemistry*. 2008; 39: 284–288.

MORALES, L. General geology and oil occurrences of Middle Magdalena Valley-Colombia. In: Habitat of Oil Symposium. *American Association of Petroleum Geologists*. 1958: 641-695.

NOTESTEIN, F.B.; HUBMAN, C.W.; AND BOWLER J.W. Geology of the Barco concession, Republic of Colombia, South America. *Geological Society of America Bulletin*. 1944; 55(10):1165-1216.

OCAMPO, R.; RIVA, A.; TRENDEL, J. M.; RIOLO, J.; CALLTO, H. J.; ALBRECHT, P. Petroporphyrins as biomarkers in oil-oil and oil-source rock correlations. *Energy & Fuels*. 1993; 7(2): 191-193.

OLARIU, R.; VIONE, D.; GRINBERG, N.; ARSENE, C. Sample preparation for trace analysis by chromatographic methods. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*. 2010; 33: 1174-1207.

OLIVEIRA, C.; FERREIRA, A.; OLIVEIRA, C., AZEVEDO, D.; SANTOS NETO, EV.; AQUINO, NETO. Biomarkers in crude oil revealed by comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry: Depositional paleoenvironment proxies. *Organic Geochemistry*. 2012; 46:154-164.

OURISSON, G.; ALBRECHT, P. Hopanoids.1. Geohopanoids: the most abundant natural products on earth. *Accounts of Chemical Research*. 1992; 25(9): 398-402.

PANDA, S.; ANDERSSON, J.; SCHRADER, W. Mass-spectrometric analysis of complex volatile and nonvolatile crude oil components: a challenge. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2007; 389: 1329 –1339.

PETERS, K.; WALTERS, C.; MOLDOWAN, M. The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. 2005. Cambridge, *University Press*. Second Edition. Vol. 1: 18-69.

PETERS, K.E.; MOLDOWAN, J.M.; SCHOELL, M.; HEMPKINS, W.B. Petroleum isotopic and biomarker composition related to source rock organic matter and depositional environment. *Organic Geochemistry*. 1986; 10: 17–27.

PHILP, R. P. Source Rocks. *Analytical Chemistry*. 1995; 65: 343-348.

PHILP, R.P.; GILBERT, J. Biomarkers distributions in oils and predominantly derived from terrigenous source material. *Organic Geochemistry*, 1985. 363–395.

PHILP, R.P.; GILBERT, J. Biomarkers distributions in oils and predominantly derived from terrigenous source material. *Advances Organic Geochemistry*. 1986; 10: 73-84.

PHILP, R.P.; KOMBRINK, M.; ALLEN, J. A novel approach for the determination of the source of hydrocarbons in contaminated soils. *American Association of Petroleum Geologists*. 1995; 1(28): 363–380.

PITARCH, E.; MEDINA, C.; PORTOLÉS, T.; LÓPEZ, F. J.; HERNÁNDEZ, F. Determination of priority organic micro-pollutants in water by gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 2007; 583 (2): 246-258.

RANGEL, A.; PARRA, P.; NIÑO, C. The La Luna formation: Chemostratigraphy and organic facies in the Middle Magdalena Basin. *Organic Geochemistry*. 2000; 31(12): 1267-1284.

RICHTER, B.; JONES, B.; EZZELL, J.; PORTER, N. Accelerated Solvent Extraction: A Technique for Sample Preparation. *Analytical Chemistry*. 1996, 68: 1033-1039.

RUBINSON, K.; RUBINSON, J. Análisis instrumental. 2001. *Prentice Hall*. Madrid, España. Primera edición: 446-469.

SCHOELL, M. Recent advances in petroleum isotope geochemistry. *Organic Geochemistry*. 1984; 6: 645–663.

SCOTT, R.P.W. Tandem techniques. 1997. *John Wiley and Sons*. New York, EE.UU. 526.

SHERMAN, L.; WALDBAUER, J.; SUMMONS, R. Improved methods for isolating and validating indigenous biomarkers in Precambrian rocks. *Organic Geochemistry*. 2007; 38: 1987–2000.

SINNINGHE DAMSTÉ, J.S.; KENIG, F.; KOOPMANS, M.P.; KÖSTER, J.; SCHOUTEN, S.; HAYES, J.; DE LEEUW, J.W. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1995; 59: 1895–1900.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. Principios de Análisis Instrumental. 2001. *McGraw Hill*. Madrid, España. Quinta edición: 435-462.

SKURDAL, M.; OSTBYE, M.; GREIBROKK, T. Kinetics of extraction of coal-Tar pitch components with supercritical carbon dioxide. *Analytical Chemistry Acta*. 1993; 284(1):235-40.

STASHENKO, E.E.; MARTÍNEZ, J. R. Algunos aspectos prácticos para la identificación de analitos por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. *Scientia Chromatographica*. 2010; 2(1): 9-47.

STASHENKO, E.E.; MARTÍNEZ, J. R. GC y GC-MS: Configuración del Equipo Versus Aplicaciones. *Scientia Chromatographica*. 2010; 2(3): 33-59.

STASHENKO, E.E.; MARTÍNEZ, J. R.; GC y GC-MS: Más de un analizador de masas ¿para qué?. *Scientia Chromatographica*. 2010; 2(4): 33-59.

STASHENKO, E.E.; MARTÍNEZ, J. R. GC-MS: Herramienta fundamental para el análisis de drogas de uso ilícito. *Scientia Chromatographica*. 2012; 4(1): 21-33.

STASHENKO, E.E.; MARTÍNEZ, J. R.; ROBLES, M. Extracción selectiva y detección específica de biomarcadores saturados del petróleo. *Scientia Chromatographica*. 2014; 6(4): 251-268.

STASHENKO, E.; MARTÍNEZ, J.R.; CASTRILLÓN, J. Aplicación del método de dispersión de matriz en fase sólida al aislamiento de hidrocarburos de rocas bituminosas. *Boletín de Geología*. 2014; 36(1): 29-35.

STEEN, A. Gas chromatographic/ mass spectrometric (GC/MS) analysis of C27-C30 steranes. *Organic Geochemistry*. 1986; 10: 1137-1142.

SUDARARAMAN, P. Effect of biodegradation on vanadyl porphyrin distribution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1993; 57(18): 4517-4520.

SUMMONS, R.E.; BRASSELL, S.C.; EGLINTON, G. Distinctive hydrocarbon biomarkers form fossiliferous sediment of the Late Proterozoic Walcott Member, Chuar group, Grand Canyon, Arizona. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1988; 52: 2625-2637.

SUMMONS, R.E.; POWELL, T.G.; BORCHAM, C.J. Petroleum geology and geochemistry of the Middle Proterozoic McArthur Basin, Northern Australia. Composition of extractable hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1988; 52: 1747-1763.

TAÍS, F.S.; DÉBORA, A.; AZEVEDO, M. D.; RANGEL, R.; FONTES, F.R.; AQUINO N. Effect of biodegradation on biomarkers released from asphaltenes. *Organic Geochemistry*. 2008; 39: 1249–1257.

TRAN, T.; LOGAN, G.; GROSJEAN, E.; RYAN, D.; MARRIOTT, P. Use of comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry for the characterization of biodegradation and unresolved complex mixtures in petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2010; 74: 6468-6484.

TRIVIÑO, J.A. Evolución de la depresión del río Magdalena. *Compilación Geológica Bibliográfica*.1982: 24-36.

VAN AARSEN, B.G.K.; DE LEEUW, J. W. High-molecular-mass substances in resinites as possible precursors of specific hydrocarbons in fossil fuels. *Organic Geochemistry*. 1992, 19(4): 315-326.

VAN GRAAS, G. Biomarker maturity parameters for high maturities: Calibration of the working range up to the oil / condensate threshold. *Organic Geochemistry*. 1990; 16(4-6):1025-1032.

VANTI., N. Métodos cuantitativos de evaluación de la ciencia: la bibliometría, cienciometría e informetría. *Investigación Bibliotecológica*. 2000; 14(29): 9-23.

WALORCZYK, S.; GNUSOWSKI, B. Fast and sensitive determination of pesticide residues in vegetables using low-pressure gas chromatography with a triple quadrupole mass spectrometer. *Journal of Chromatography A*. 2006; 28 (1-2): 236-43.

WALTON, H.F.; REYES, J. Análisis Químico e instrumental moderno. 1978. New York, U.S.A. *Editorial Ruerte S.A*. Primera edición: 217-241.

WANG, Z.; FINGAS, M.; LI, K. Fractionation of a light crude oil and identification and quantitation of aliphatic, aromatic, and biomarker compounds by GC-FID and GC-MS, Part I. *Journal of Chromatography*. 1994; 32 (9): 361-366.

WEST, N.; ALEXANDER, R.; KAGI, R. The use of silicalite for rapid isolation of branched and cyclic alkane fractions of petroleum. *Organic Geochemistry*. 1990; 15: 499–501.

XU, S.; SUN, Y. An improved method for the micro-separation of straight chain and branched/cyclic alkanes: Urea inclusion paper layer chromatography. *Organic Geochemistry*. 2005; 36:1334–1338.

ZUMBERGE, J. Source rocks of the La Luna Formation (Upper Cretaceous) in the Middle Magdalena Valley, Colombia. *American Association of Petroleum Geologists*. 1984; 18: 127-133.

ANEXOS

ANEXO A. Perfiles cromatográficos obtenidos por GC-FID para extractos de fracción saturada tratados con zeolita ZSM-5.

Figura 1. Cromatogramas obtenidos por GC-FID de las fracciones saturadas, tratadas con zeolita ZSM-5.

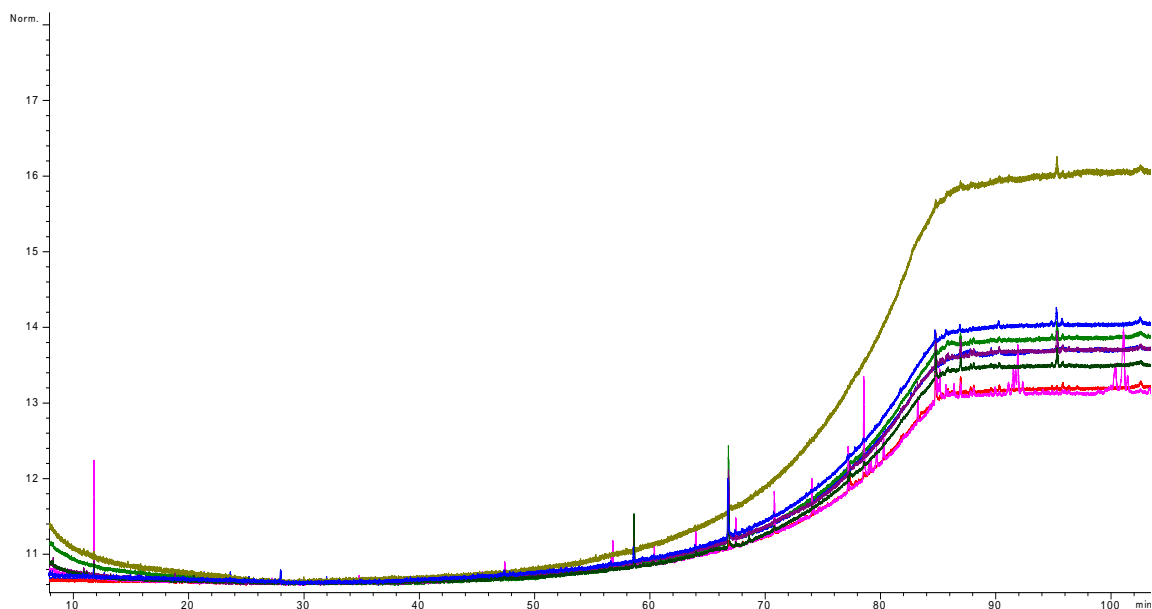


Figura 2. Cromatograma obtenido por GC-FID de la fracción saturada obtenida de rocas sedimentarias, tratada con zeolita ZSM-5, comparado con el patrón de hidrocarburos $n\text{-C}_9\text{-}n\text{-C}_{40}$.

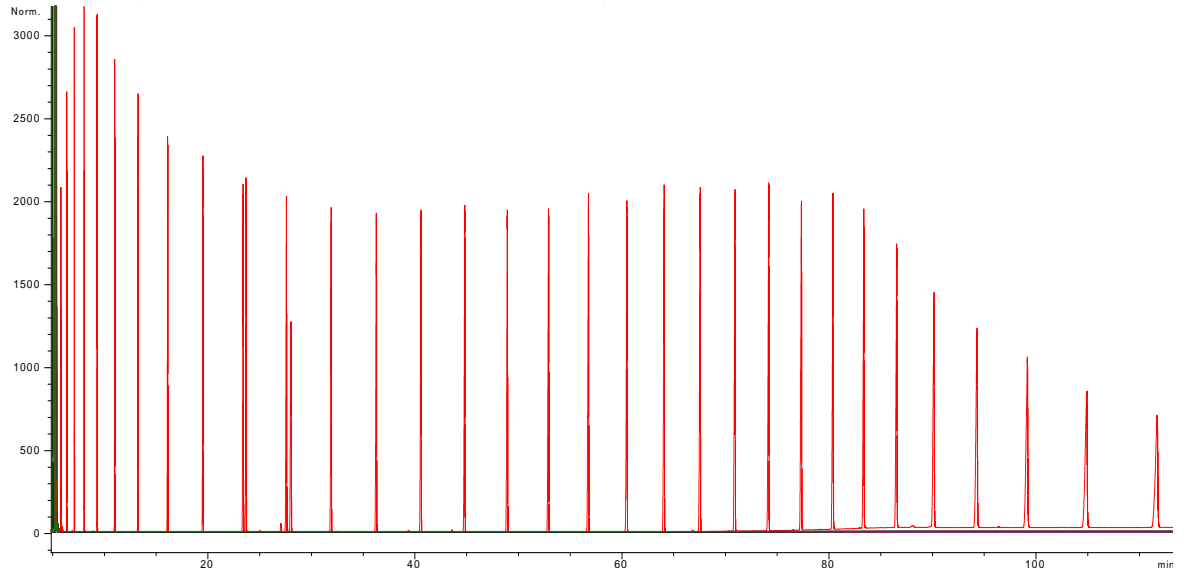
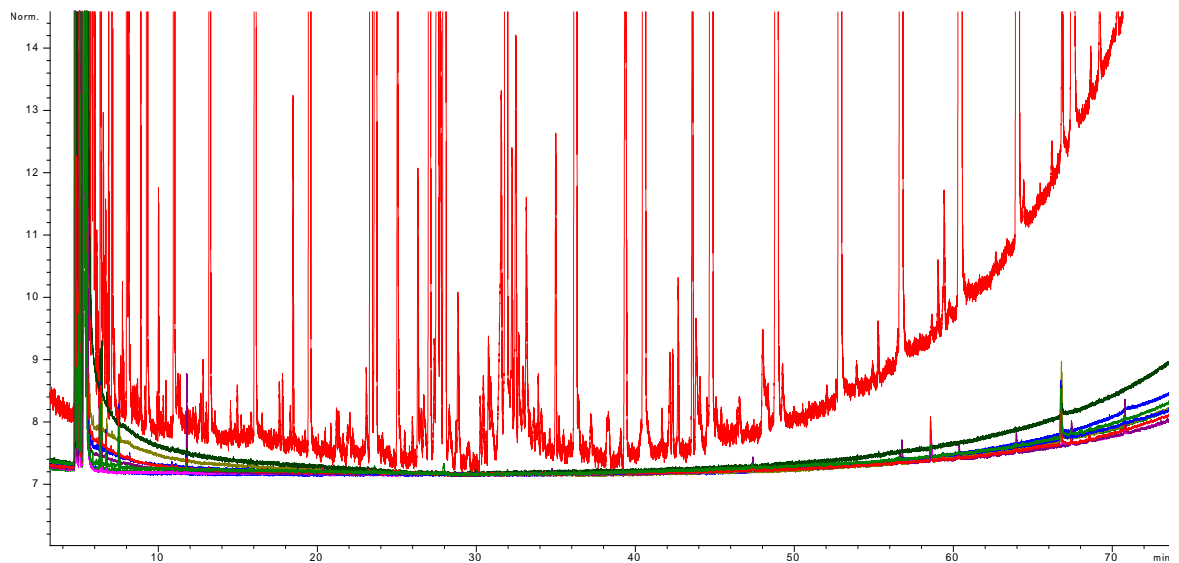


Figura 3. Ampliación de los perfiles cromatográficos obtenidos por GC-FID de las fracciones saturadas aisladas de rocas sedimentarias, tratadas con zeolita ZSM-5 comparados con el patrón de hidrocarburos $n\text{-C}_9\text{-}n\text{-C}_{40}$.



ANEXO B. Respuesta obtenida con varias energías de colisiones activadas: 0, 5, 10 y 15 eV, para biomarcadores en el análisis por GC-QqQ-MS (modo MRM, n=3) en un extracto aislado de una roca sedimentaria de la formación La Luna (fracción saturada).

Figura 1. Respuesta obtenida con varias energías de colisiones activadas: 0, 5, 10 y 15 eV, para terpanos tricíclicos (C₂₆-C₃₀) en el análisis por GC-QqQ-MS.

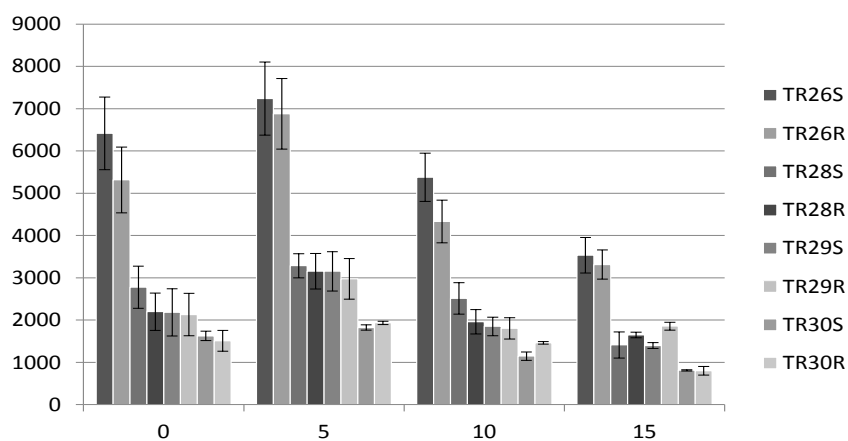


Figura 2. Respuesta obtenida con varias energías de colisiones activadas: 0, 5, 10 y 15 eV, para hopanos (C₃₂-C₃₅) en el análisis por GC-QqQ-MS.

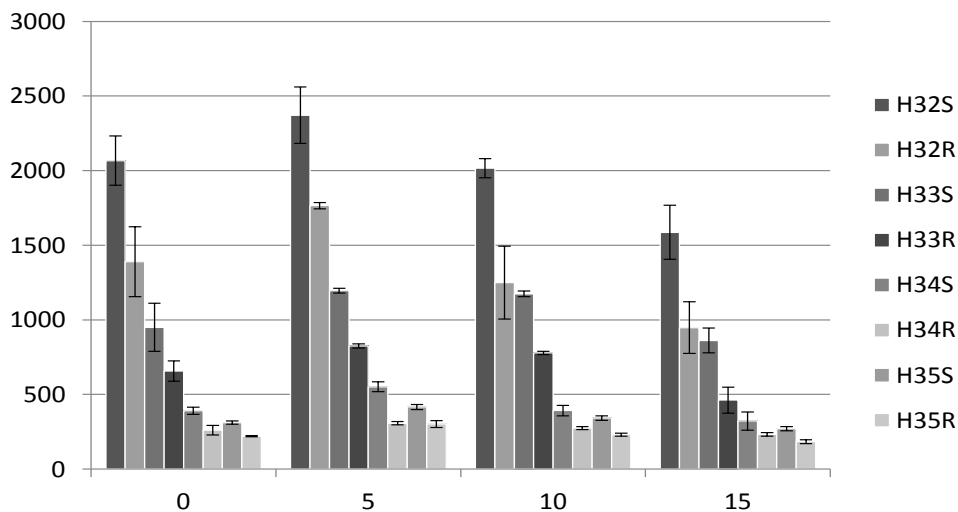


Figura 3. Respuesta obtenida con varias energías de colisiones activadas: 0, 5, 10 y 15 eV, para esteranos (C_{21} - C_{27}) en el análisis por GC-QqQ-MS.

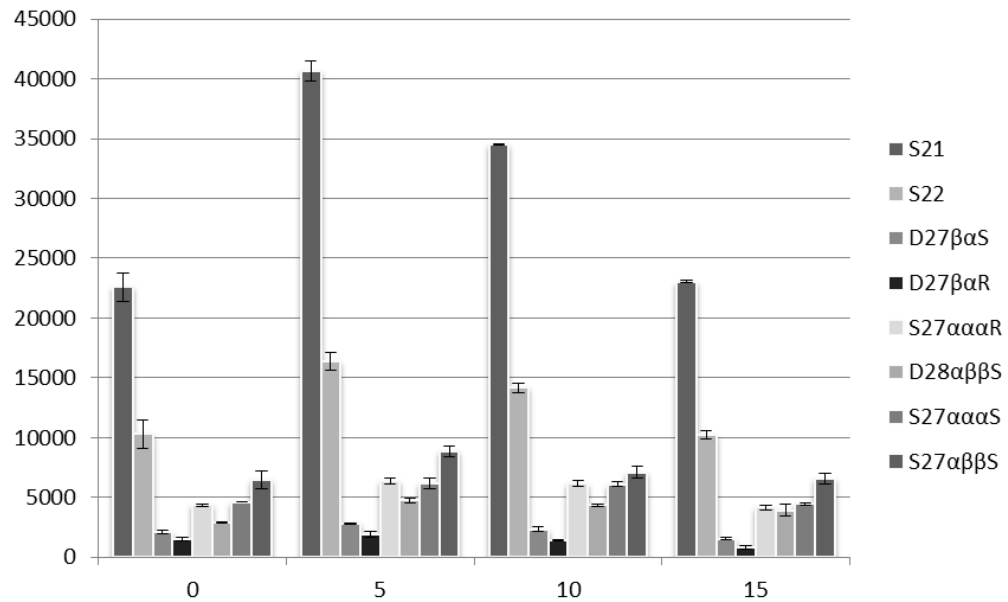
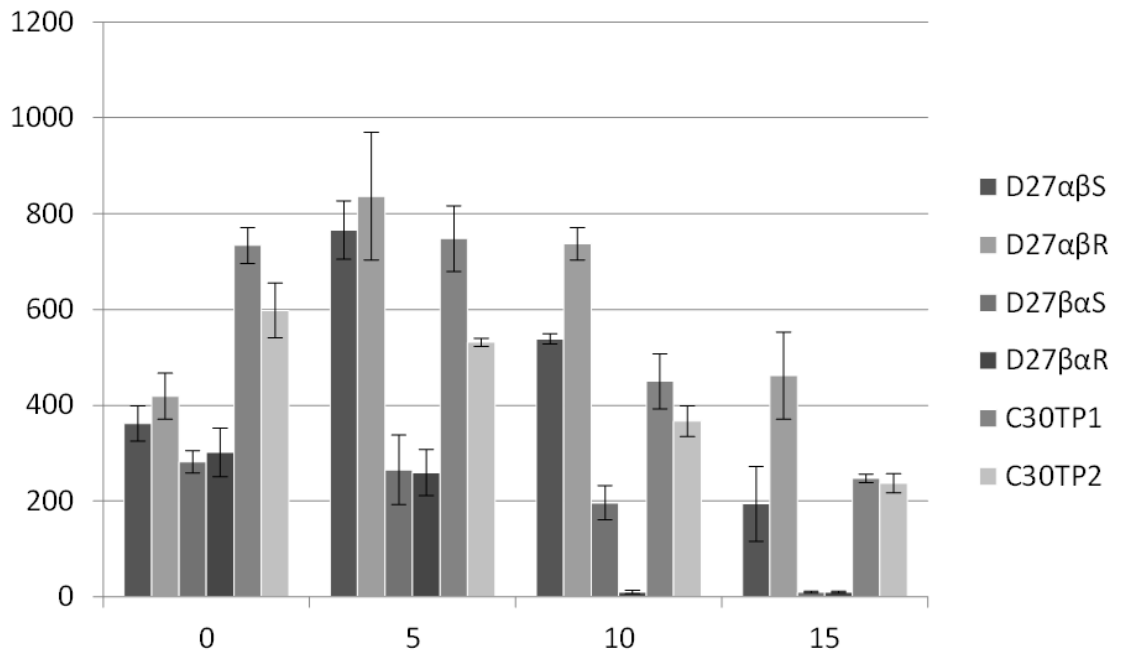


Figura 4. Respuesta obtenida con varias energías de colisiones activadas: 0, 5, 10 y 15 eV, para diasteranos (C_{27} - C_{30}) en el análisis por GC-QqQ-MS.



ANEXO C. Parámetros moleculares calculados para muestras de rocas con base en el análisis de las fracciones saturadas por GC-QqQ-MS (modo MRM).

Tabla 1. Parámetros moleculares calculados a partir de áreas cromatográficas.

Iones monitoreados	Parámetro molecular	Muestra					
		LaLuna-MSPD	ES158-MSPD	MRF1	MRF3	MRF4	MRF5
191/217	Hopanos/Esteranos	0.59	1.27	0.94	0.51	0.47	0.41
191	Triclicicos/Hopanos	8.25	1.9	1.75	3.93	2.33	5.25
191	19/23Tri	0.04	0.04	0.13	-	0.21	-
191	C29Ts/H29	0.05	0.07	0.3	0.23	0.28	0.08
191	H29/H30	1.28	1.13	1.17	1.5	1.16	1.37
191	OL/H30	0.03	0.001	0.11	0.14	0.09	0.03
191	GAM/H30	0.07	0.04	0.04	0.07	0.07	0.03
191	H35/H34	0.8	0.84	-	-	-	-
191	26/25Tri	0.53	0.51	0.71	0.7	0.59	0.76
191	H31/H30	0.78	0.74	0.55	0.57	0.5	0.54
191	S/(S+R) H31	0.59	0.6	0.59	0.63	0.69	0.56
191	Ts/Tm	0.4	0.23	1.4	1.29	1.8	1.42
191	C29Ts/C30Hop	0.07	0.07	0.33	0.29	0.31	0.11
191	DH30/C30Hop	0.07	0.05	0.12	-	0.1	0.04
217	Diasteranos / Esteranos C ₂₇	0.04	0.02	0.14	-	0.1	0.14
217	bb/(bb+aa) Esteranos C ₂₉	0.36	0.4	0.4	0.4	0.4	0.34
217	S/S+R Esteranos C ₂₉	0.66	0.61	0.7	0.65	0.72	0.69
217	bb/aa Esteranos C ₂₉	0.55	0.67	0.67	0.66	0.67	0.51
191	(NOR25H)/(H29)	0.02	0.01	0.12	0.27	-	-
191	(NOR25H)/(H30)	0.02	0.01	0.13	0.35	-	-
259	TPP	1.48	2.63	-	-	-	0.39

Tabla 2. Parámetros moleculares (continuación)

Iones monitoreados	Parámetro molecular	Muestra						
		MRF6	MRF9	MRF10	MRF11	MRF12	MRF13	MRF16
191/217	Hopanos/Esteranos	1.01	1.03	0.88	0.55	0.23	1.17	0.51
191	Triclicicos/Hopanos	2.28	2.92	1	2.45	4.85	3.34	2.63
191	19/23Tri	0.06	-	-	0.08	0.06	-	0.11
191	C29Ts/H29	0.32	0.25	0.52	0.23	-	0.43	0.29
191	H29/H30	1.4	1.33	0.79	1.1	1.11	1.17	0.91
191	OL/H30	0.13	0.11	0.07	0.11	0.22	-	0.1
191	GAM/H30	0.03	0.06	0.04	0.05	0.05	0.04	0.01
191	H35/H34	-	-	-	-	-	-	-
191	26/25Tri	0.66	0.58	0.71	0.8	0.66	0.74	0.69
191	H31/H30	0.67	0.61	0.52	0.53	0.4	0.7	0.33
191	S/(S+R) H31	0.59	0.55	0.59	0.65	0.57	0.55	0.49
191	Ts/Tm	2.32	1.25	1.08	1.52	1.69	1.73	1.26
191	C29Ts/C30Hop	0.45	0.29	0.39	0.26	0	0.44	0.26
191	DH30/C30Hop	0.11	-	-	-	-	-	-
217	Diasteranos / Esteranos	0.25	0.01	-	0.1	-	-	-
217	bb/(bb+aa) Esteranos C ₂₉	0.3	-	0.32	0.38	0.24	0.15	0.28
217	S/S+R Esteranos C ₂₉	0.75	1	0.76	0.68	0.81	0.91	0.83
217	bb/aa Esteranos C ₂₉	0.42	-	0.48	0.61	0.31	0.18	0.4
191	(NOR25H)/(H29)	0.13	-	0.16	0.1	0.19	0.48	0.1
191	(NOR25H)/(H30)	0.18	-	0.12	0.11	0.23	0.5	0.09
259	TPP	0	-	-	-	-	-	-

ANEXO D. Interpretación geológica de parámetros moleculares, al comparar los métodos de extracción por Soxhlet y MSPD en continuo.

Figura 1. Hopanos/esteranos Vs poliprenoides tricíclicos/ diasteranos C₂₇.

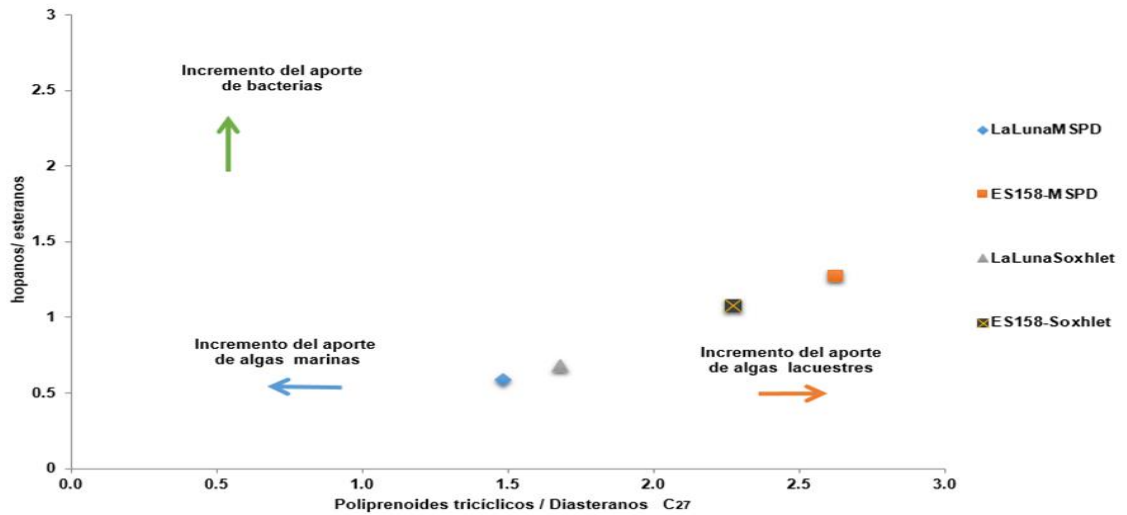


Figura 2. Hopanos C₃₅ / C₃₄ Vs diasteranos / esteranos.

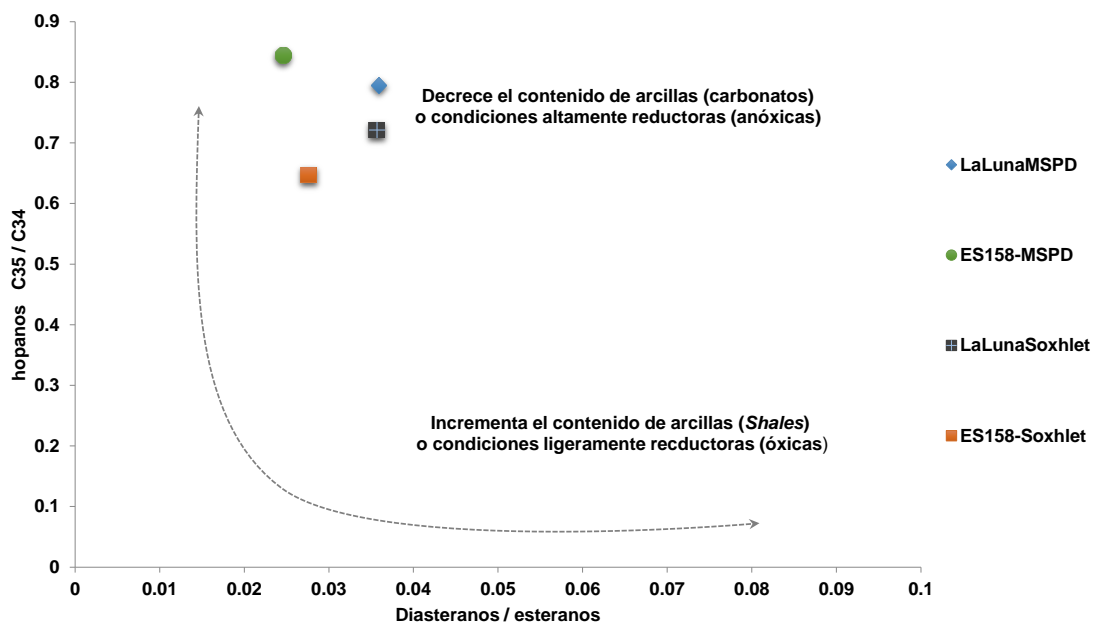


Figura 3. T_s/T_m Vs $(\text{Gam}/\text{H30})$.

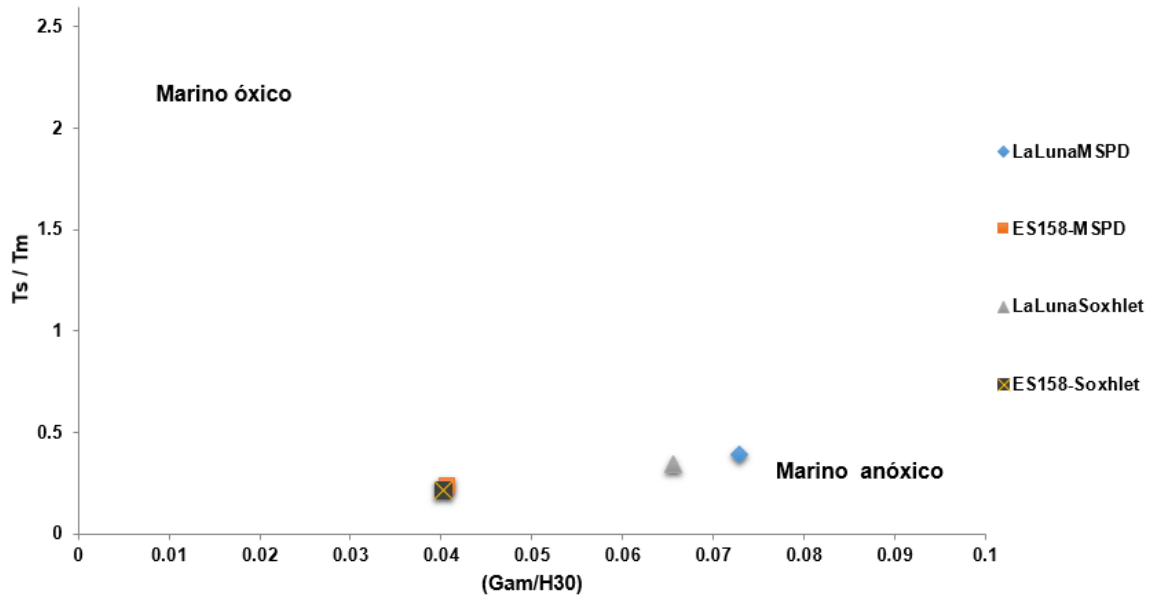
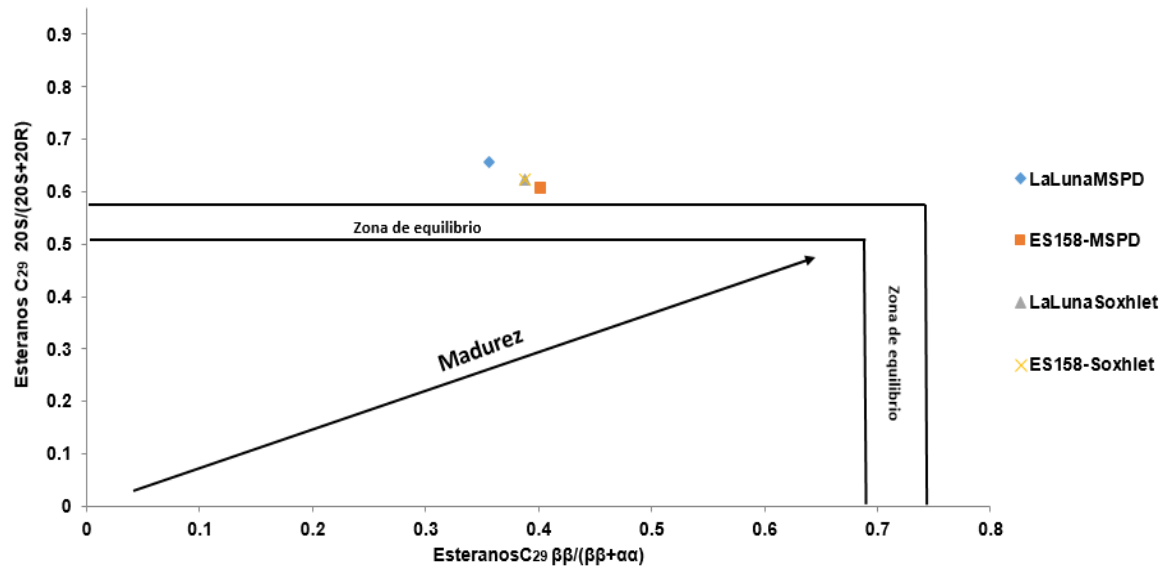


Figura 4. Esteranos C_{29} $20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$ Vs esteranos C_{29} $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$.



ANEXO E. Parámetros moleculares calculados para muestras de crudos biodegradados, basados en el análisis de las fracciones saturadas por GC-QqQ-MS (modo MRM).

Tabla 1. Parámetros moleculares.

Ion monitoreado	Parámetro molecular	Llanos 1		Llanos 2		VMM	
		HC libres	HC ocluidos	HC libres	HC ocluidos	HC libres	HC ocluidos
191	H35/H34	0.8	0.73	0.72	0.001	0.72	1.68
191/217	Hopanos/esteranos	0.37	0.1	0.15	0.43	0.37	0.44
191	Ts/Tm	1.31	1.41	0.15	1.35	0.59	0.63
191	C26/C25 Triterpanos	0.69	0.87	0.84	0.86	0.54	0.46
191	C19/C23 Triterpanos	1.32	2.36	0.71	2.88	0.02	0.07
217	S/S+R Esteranos C29	0.61	0.64	0.54	0.62	0.94	0.5
217	$\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ Esteranos C29	0.41	0.45	0.44	0.41	0.06	0.5
259/217	Diasteranos/ esteranos C27	0.49	0.16	0.24	0.19	0.38	0.61
259	TTP	0.58	0.2	1.35	0.04	4.73	4.14

ANEXO F. Algunas superposiciones observadas en fragmentogramas, obtenidos por GC-QqQ(MS-MRM).

Figura 1. Superposición de un isómero de los hopanos C_{27} (MRM: m/z 370 \rightarrow 191) y del hopano C_{28} (MRM: m/z 384 \rightarrow 191).

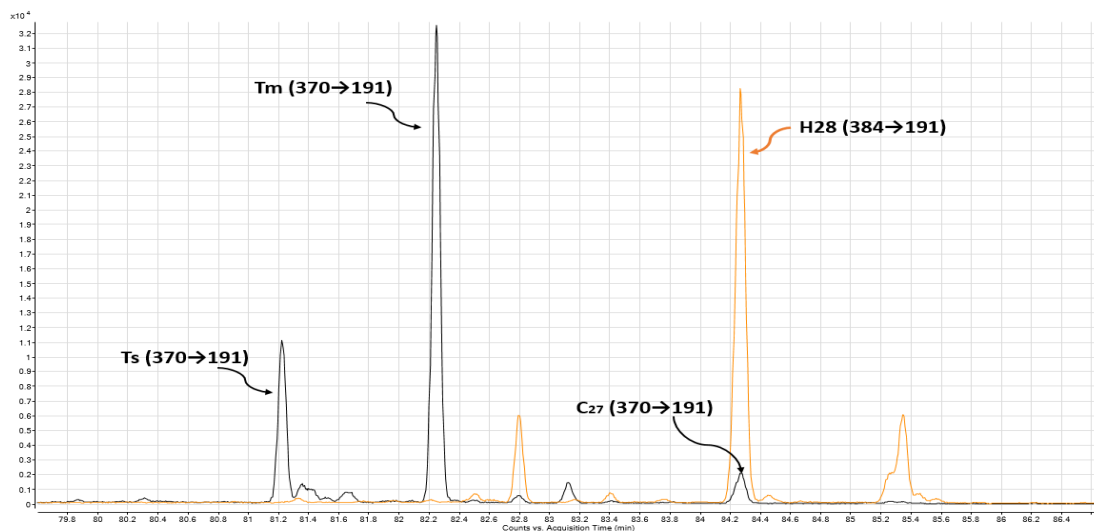
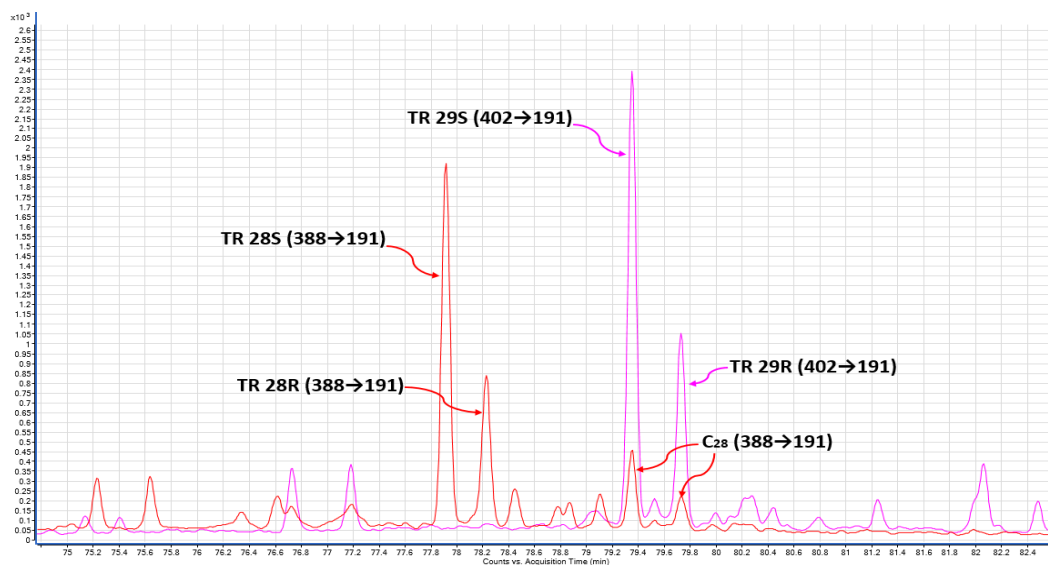
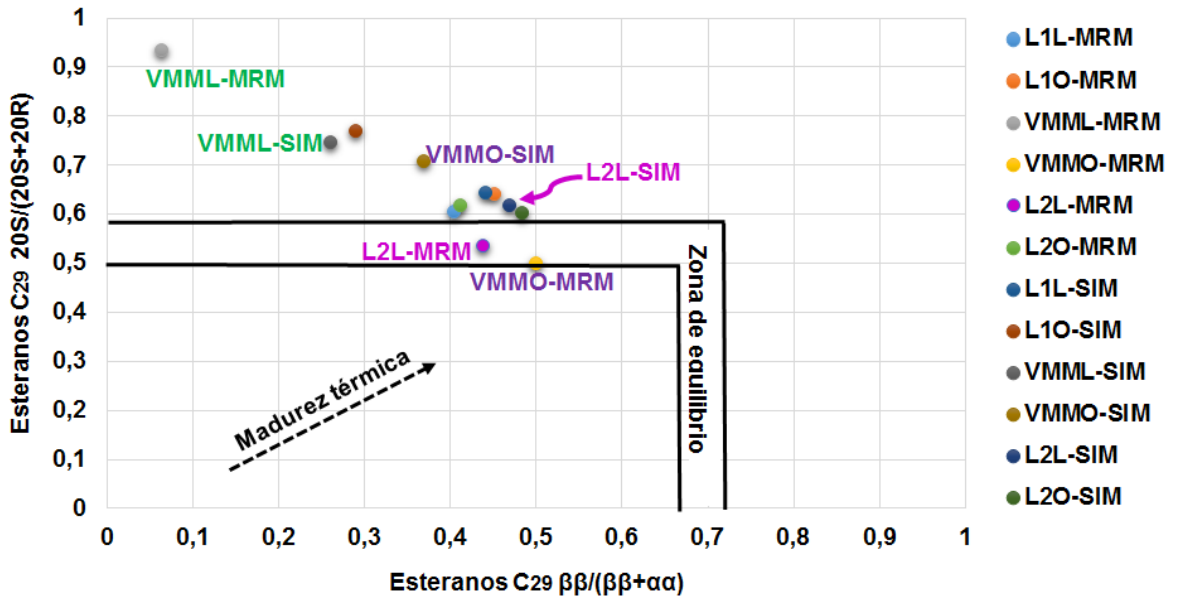


Figura 2. Superposición de isómeros de los terpanos tricíclicos C_{28} (MRM: m/z 388 \rightarrow 191) y los terpanos tricíclicos C_{29} (MRM: m/z 402 \rightarrow 191).



ANEXO G. Parámetros moleculares e interpretación geológica basada en los resultados de análisis por GC-MS(SIM) y GC-QqQ-MS (MRM).

Figura 4. Esteranos C₂₉ 20S/(20S+20R) Vs esteranos C₂₉ ββ/(ββ+αα).



ANEXO H. Cuantificación de biomarcadores saturados por el método de estándar interno en rocas y crudos biodegradados.

Muestra de roca La Luna- MSPD en continuo (n=2).

Compuesto	Transición	Concentración (μg analito / kg roca)			
		5 β (H)-Colano	d2-C27 $\alpha\alpha\alpha$ (20R)-Colestano	d4-C27 $\alpha\alpha\alpha$ (20R)-Colestano	d2-C29 $\alpha\alpha\alpha$ (20R)-Etilcolestano
		x \pm s	x \pm s	x \pm s	x \pm s
TR19	262→191	184 \pm 29	89 \pm 37	94 \pm 39	112 \pm 13
TR20	276→191	284 \pm 74	882 \pm 228	927 \pm 240	1479 \pm 314
TR21	290→191	266 \pm 12	826 \pm 38	868 \pm 40	1116 \pm 389
TR22	304→191	102 \pm 19	316 \pm 59	332 \pm 62	411 \pm 51
TR23	318→191	294 \pm 17	912 \pm 52	958 \pm 54	1233 \pm 443
TR24	332→191	79 \pm 4	246 \pm 13	259 \pm 13	327 \pm 84
TR25S	346→191	40.6 \pm 0.4	126 \pm 1	133 \pm 1	169 \pm 53
TR25R	346→191	36 \pm 7	111 \pm 22	117 \pm 23	154 \pm 75
TR26S	360→191	22 \pm 4	67 \pm 11	71 \pm 12	88 \pm 12
TR26R	360→191	21 \pm 3	64 \pm 10	67 \pm 10	83 \pm 13
TR28S	388→191	9 \pm 2	29 \pm 5	31 \pm 5	38 \pm 5
TR28R	388→191	9 \pm 2	29 \pm 7	31 \pm 7	38 \pm 2
TR29S	402→191	8 \pm 1	24 \pm 4	25 \pm 5	31 \pm 4
TR29R	402→191	7 \pm 1	22 \pm 4	23 \pm 5	29 \pm 3
TR30S	416→191	4 \pm 1	13 \pm 3	14 \pm 3	17 \pm 1
TR30R	416→191	6 \pm 2	18 \pm 5	19 \pm 5	23 \pm 1
TR31S	430→191	3 \pm 1	8 \pm 4	9 \pm 5	10 \pm 2
TR31R	430→191	3 \pm 1	9 \pm 4	9 \pm 5	10 \pm 3
TS	370→191	27 \pm 2	83 \pm 7	88 \pm 7	110 \pm 25
TM	370→191	11 \pm 1	35 \pm 3	37 \pm 3	46 \pm 11
H28	384→191	25 \pm 11	76 \pm 35	80 \pm 37	95 \pm 16
H29	398→191	51 \pm 1	160 \pm 1	168 \pm 1	215 \pm 67
H30	412→191	32 \pm 5	99 \pm 16	104 \pm 16	129 \pm 20
H31S	426→191	14 \pm 1	43 \pm 4	45 \pm 4	57 \pm 13
H31R	426→191	12 \pm 2	37 \pm 5	38 \pm 5	48 \pm 8
H32S	440→191	8 \pm 1	25 \pm 3	26 \pm 3	32 \pm 7
H32R	440→191	2.4 \pm 0.2	8 \pm 1	8 \pm 1	10 \pm 2
H33S	454→191	3.8 \pm 0.3	12 \pm 1	12 \pm 1	15 \pm 3
H33R	454→191	3 \pm 1	8 \pm 1	8 \pm 1	10 \pm 2
H34S	468→191	1.6 \pm 0.1	5.0 \pm 0.2	5.2 \pm 0.2	7 \pm 2
H34R	468→191	1.22 \pm 0.03	3.8 \pm 0.1	4.0 \pm 0.1	5 \pm 1
H35S	482→191	1.7 \pm 0.1	5.2 \pm 0.4	5.4 \pm 0.4	7 \pm 3
H35R	482→191	0.9 \pm 0.1	2.9 \pm 0.4	3.1 \pm 0.4	4 \pm 2
S21	288→217	93 \pm 3	288 \pm 8	302 \pm 8	387 \pm 128
S22	302→217	45 \pm 2	139 \pm 7	147 \pm 7	186 \pm 48
D27 $\beta\alpha$ S	372→217	8 \pm 2	39 \pm 26	42 \pm 27	48 \pm 18
D27 $\beta\alpha$ R	372→217	6 \pm 1	18 \pm 2	19 \pm 3	24 \pm 4
D27 $\alpha\beta$ S	372→217	4 \pm 1	11 \pm 2	12 \pm 3	14 \pm 1
D27 $\alpha\beta$ R	372→217	2.5 \pm 0.5	8 \pm 1	8 \pm 2	11 \pm 5
S27 $\alpha\alpha\alpha$ S	372→217	20 \pm 1	64 \pm 4	67 \pm 4	84 \pm 20
S27 $\alpha\beta\beta$ S	372→217	26 \pm 1	82 \pm 4	86 \pm 5	109 \pm 28
S27 $\alpha\alpha\alpha$ R	372→217	19 \pm 1	59 \pm 3	62 \pm 3	79 \pm 21
D28 $\alpha\alpha\alpha$ S	386→217	3.1 \pm 0.1	9.6 \pm 0.4	10.1 \pm 0.4	13 \pm 3
D28 $\alpha\beta\beta$ R	386→217	16 \pm 1	49 \pm 3	52 \pm 3	67 \pm 24
D28 $\alpha\beta\beta$ S	386→217	14 \pm 1	44 \pm 2	46 \pm 2	60 \pm 21
D28 $\alpha\alpha\alpha$ R	386→217	12 \pm 1	38 \pm 3	40 \pm 3	51 \pm 12
S29 $\alpha\alpha\alpha$ S	400→217	8 \pm 1	26 \pm 3	27 \pm 3	34 \pm 7
S29 $\alpha\beta\beta$ S	400→217	10.9 \pm 0.3	34 \pm 1	35 \pm 1	45 \pm 13
S29 $\alpha\beta\beta$ R	400→217	11.8 \pm 0.3	37 \pm 1	39 \pm 1	49 \pm 16
S29 $\alpha\alpha\alpha$ R	400→217	7 \pm 1	23 \pm 2	24 \pm 2	31 \pm 12
D27 $\beta\alpha$ S	372→259	0.8 \pm 0.1	2.5 \pm 0.2	2.6 \pm 0.2	3 \pm 1
D27 $\beta\alpha$ R	372→259	0.6 \pm 0.0	1.9 \pm 0.1	2.0 \pm 0.1	2 \pm 1
C30TP1	414→259	2.3 \pm 0.1	7.0 \pm 0.5	7.3 \pm 0.5	9 \pm 3
C30TP2	414→259	1.4 \pm 0.1	4.3 \pm 0.4	4.5 \pm 0.4	6 \pm 1

Muestra del crudo VMM (Hidrocarburos ocluidos).

Familia	Compuesto	Transición	Concentración (µg de analito / kg de crudo)			
			5β(H)-Colano	d2-C27aaa(20R)-Colestano	d4-C27aaa(20R)-Colestano	d2-C29aaa(20R)-Etilcolestano
			$\bar{x} \pm s$	$\bar{x} \pm s$	$\bar{x} \pm s$	$\bar{x} \pm s$
Triterpanos	TR19	262→191	1 ± 0.1	0.9 ± 0.1	1.0 ± 0.1	1.0 ± 0.2
	TR20	276→191	4 ± 0.4	6 ± 2	6 ± 2	6 ± 3
	TR21	290→191	4 ± 0.3	6 ± 2	6 ± 2	7 ± 3
	TR22	304→191	1.20 ± 0.02	1.7 ± 0.2	2 ± 1	2 ± 1
	TR23	318→191	8 ± 1	11 ± 4	11 ± 4	12 ± 6
	TR24	332→191	2 ± 0.3	3 ± 1	3 ± 1	4 ± 2
	TR25	346→191	3 ± 0.2	4 ± 1	3 ± 1	4 ± 2
	TR26S	360→191	1 ± 0.1	1.1 ± 0.4	1.1 ± 0.4	1 ± 1
	TR26R	360→191	0.36 ± 0.02	0.5 ± 0.2	0.5 ± 0.2	0.6 ± 0.3
	TR28S	388→191	0.6 ± 0.1	0.9 ± 0.3	0.9 ± 0.3	1.0 ± 0.4
	TR28R	388→191	0 ± 0.3	0.6 ± 0.2	0.6 ± 0.2	0.6 ± 0.1
	TR29S	402→191	0.78 ± 0.03	1.1 ± 0.4	1.1 ± 0.4	1.2 ± 0.4
	TR29R	402→191	0.31 ± 0.02	0.4 ± 0.2	0.4 ± 0.1	0.5 ± 0.2
	TR30S	416→191	0.60 ± 0.03	0.8 ± 0.3	0.8 ± 0.3	0.9 ± 0.4
	TR30R	416→191	0.30 ± 0.02	0.4 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.4 ± 0.2
	TR31S	430→191	0.25 ± 0.01	0.4 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.4 ± 0.2
	TR31R	430→191	0.16 ± 0.01	0.2 ± 0.1	0.2 ± 0.1	0.3 ± 0.1
Hopanos	TS	370→191	1.0 ± 0.1	1.4 ± 0.1	1.0 ± 0.4	1.5 ± 0.1
	TM	370→191	1.5 ± 0.3	2.0 ± 0.3	2.2 ± 0.2	2 ± 1
	H28	384→191	1.0 ± 0.3	2 ± 1	1.5 ± 0.2	2 ± 1
	H29	398→191	1.2 ± 0.2	2 ± 1	2 ± 1	2 ± 1
	H30	412→191	1.0 ± 0.3	2 ± 1	1.4 ± 0.1	2 ± 1
Esteranos/ Diasteranos	S22	302→217	2.0 ± 0.2	6 ± 2	3 ± 1	6 ± 2
	D27βaS	372→217	1.2 ± 0.2	3 ± 1	1.6 ± 0.4	3 ± 1
	D27βaR	372→217	0.8 ± 0.1	1.6 ± 0.4	1.1 ± 0.3	2 ± 1
	D27αβS	372→217	0.3 ± 0.1	1.1 ± 0.3	0.4 ± 0.1	1.2 ± 0.4
	D27αβR	372→217	0.7 ± 0.1	0.4 ± 0.1	1.0 ± 0.3	0.4 ± 0.1
	S27aaaS	372→217	0.15 ± 0.04	1.0 ± 0.3	0.17 ± 0.04	1.0 ± 0.4
	S27αββS	372→217	0.1 ± 0.1	0.2 ± 0.1	0.13 ± 0.02	0.2 ± 0.1
	S27aaaR	372→217	0.3 ± 0.1	0.13 ± 0.01	0.4 ± 0.1	0.13 ± 0.01

Muestra del crudo Llanos 2 (Hidrocarburos libres).

Compuesto	Transición	Concentración (µg analito / kg roca)			
		5β(H)-Colano	d2-C27aaa(20R)-Colestano	d4-C27aaa(20R)-Colestano	d2-C29aaa(20R)-Etilcolestano
		$\bar{x} \pm s$	$\bar{x} \pm s$	$\bar{x} \pm s$	$\bar{x} \pm s$
TR19	262→191	0.31 ± 0.04	1 ± 0.2	1.0 ± 0.2	1.5 ± 0.2
TR20	276→191	2.3 ± 0.5	8 ± 2.5	7 ± 2	11 ± 3
TR21	290→191	2.1 ± 0.1	7 ± 1.1	7 ± 1	10 ± 1
TR22	304→191	0.6 ± 0.1	2 ± 0.1	1.94 ± 0.02	3.0 ± 0.2
TR23	318→191	3.6 ± 0.3	12 ± 0.5	11.18 ± 0.01	18 ± 1
TR24	332→191	1.6 ± 0.1	5 ± 0.3	4.877 ± 0.1	7.6 ± 0.4
TR25S	346→191	0.58 ± 0.03	2 ± 0.1	1.84 ± 0.04	2.9 ± 0.1
TR25R	346→191	0.5 ± 0.1	1 ± 0.2	1.4 ± 0.2	2.2 ± 0.5
TR26S	360→191	0.3 ± 0.04	0.89 ± 0.02	0.9 ± 0.1	1.3 ± 0.2
TR26R	360→191	0.2 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.8 ± 0.1	1.2 ± 0.2
TR28S	388→191	0.13 ± 0.01	0.411 ± 0.001	0.40 ± 0.01	0.6 ± 0.1
TR28R	388→191	0.11 ± 0.02	0.4 ± 0.03	0.36 ± 0.04	0.6 ± 0.1
TR29S	402→191	0.14 ± 0.01	0.4 ± 0.02	0.425 ± 0.002	0.67 ± 0.04
TR29R	402→191	0.14 ± 0.01	0.5 ± 0.02	0.453 ± 0.002	0.71 ± 0.05
TR30S	416→191	0.07 ± 0.01	0.2 ± 0.01	0.230 ± 0.001	0.36 ± 0.02
TR30R	416→191	0.07 ± 0.01	0.2 ± 0.01	0.224 ± 0.001	0.35 ± 0.02
TR31S	430→191	0.034 ± 0.003	0.1 ± 0.01	0.108 ± 0.001	0.17 ± 0.01
TR31R	430→191	0.033 ± 0.002	0.11 ± 0.01	0.105 ± 0.001	0.16 ± 0.01
TS	370→191	0.19 ± 0.01	0.57 ± 0.12	0.6 ± 0.1	0.8 ± 0.1
TM	370→191	0.7 ± 0.1	2.25 ± 0.02	2.2 ± 0.1	3.2 ± 0.4
H28	384→191	0.25 ± 0.01	0.8 ± 0.1	0.7 ± 0.1	1.057 ± 0.004
H29	398→191	1.2 ± 0.1	3.7 ± 0.2	3.6 ± 0.2	5.3 ± 0.4
H30	412→191	1.20 ± 0.03	3.6 ± 0.4	3.5 ± 0.5	5.09 ± 0.02
H31S	426→191	0.5 ± 0.1	1.5 ± 0.1	1.5 ± 0.1	2.2 ± 0.2
H31R	426→191	0.3 ± 0.1	0.99 ± 0.02	0.960 ± 0.001	1.4 ± 0.2
H32S	440→191	0.21 ± 0.03	0.635 ± 0.004	0.62 ± 0.01	0.9 ± 0.1
H32R	440→191	0.13 ± 0.03	0.40 ± 0.02	0.39 ± 0.02	0.6 ± 0.1
H33S	454→191	0.120 ± 0.003	0.4 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.51 ± 0.03
H33R	454→191	0.070 ± 0.001	0.21 ± 0.03	0.21 ± 0.03	0.299 ± 0.003
H34S	468→191	0.050 ± 0.004	0.15 ± 0.01	0.15 ± 0.01	0.21 ± 0.01
H34R	468→191	0.028 ± 0.002	0.09 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.12 ± 0.01
H35S	482→191	0.030 ± 0.002	0.09 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.13 ± 0.01
H35R	482→191	0.020 ± 0.002	0.061 ± 0.004	0.059 ± 0.005	0.086 ± 0.005
S22	302→217	2 ± 1	4 ± 1	4 ± 1	7 ± 3
D27αβR	372→217	0.09 ± 0.03	0.2 ± 0.1	0.2 ± 0.1	0.4 ± 0.1
S27aaaS	372→217	0.9 ± 0.3	2 ± 1	2 ± 1	4 ± 1
S27αββS	372→217	1.0 ± 0.5	3 ± 1	3 ± 1	4 ± 2
S27aaaR	372→217	0.8 ± 0.3	2 ± 1	2 ± 1	3 ± 1
D28αββS	386→217	0.5 ± 0.1	1.3 ± 0.4	1.3 ± 0.4	2 ± 1
S29aaaR	400→217	0.4 ± 0.1	0.9 ± 0.3	1.0 ± 0.3	1.5 ± 0.5

Muestra del Llanos 2 (Hidrocarburos ocluidos).

Compuesto	Transición	Concentración (µg de analito / kg de crudo)			
		5β(H)-colano	C27ααα(20R)-colestano-d2	C27ααα(20R)-colestano-d4	C29ααα(20R)-etil colestano-d2
		$\bar{x} \pm s$	$\bar{x} \pm s$	$\bar{x} \pm s$	$\bar{x} \pm s$
TR19	262→191	0.3 ± 0.1	0.5 ± 0.3	0.5 ± 0.2	0.6 ± 0.3
TR20	276→191	0.13 ± 0.02	0.24 ± 0.03	0.22 ± 0.03	0.26 ± 0.04
TR21	290→191	0.12 ± 0.02	0.23 ± 0.03	0.22 ± 0.03	0.26 ± 0.04
TR22	304→191	0.03 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.07 ± 0.01
TR23	318→191	0.2 ± 0.1	0.4 ± 0.2	0.4 ± 0.2	0.5 ± 0.3
TR24	332→191	0.11 ± 0.04	0.2 ± 0.1	0.2 ± 0.1	0.24 ± 0.01
TR25S	346→191	0.05 ± 0.03	0.1 ± 0.1	0.10 ± 0.04	0.10 ± 0.01
TR25R	346→191	0.05 ± 0.02	0.10 ± 0.04	0.10 ± 0.04	0.10 ± 0.04
TR26S	360→191	0.03 ± 0.02	0.10 ± 0.04	0.10 ± 0.03	0.07 ± 0.04
TR26R	360→191	0.03 ± 0.02	0.10 ± 0.04	0.10 ± 0.03	0.07 ± 0.04
TS	370→191	0.052 ± 0.003	0.010 ± 0.005	0.100 ± 0.004	0.112 ± 0.002
TM	370→191	0.04 ± 0.01	0.1 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.10 ± 0.01
H29	398→191	0.08 ± 0.02	0.20 ± 0.03	0.20 ± 0.03	0.20 ± 0.03
H30	412→191	0.10 ± 0.01	0.20 ± 0.01	0.20 ± 0.01	0.200 ± 0.002
H31S	426→191	0.024 ± 0.002	0.045 ± 0.002	0.043 ± 0.002	0.051 ± 0.001
H31R	426→191	0.020 ± 0.001	0.040 ± 0.001	0.040 ± 0.0004	0.043 ± 0.001
H32S	440→191	0.014 ± 0.002	0.030 ± 0.004	0.030 ± 0.004	0.03 ± 0.01
H32R	440→191	0.0080 ± 0.0004	0.020 ± 0.001	0.0140 ± 0.0004	0.020 ± 0.002
S21	288→217	0.13 ± 0.01	0.3 ± 0.1	0.2 ± 0.1	0.3 ± 0.1
S22	302→217	0.07 ± 0.03	0.14 ± 0.04	0.13 ± 0.04	0.2 ± 0.1
D27βαS	372→217	0.10 ± 0.04	0.2 ± 0.1	0.2 ± 0.1	0.2 ± 0.1
D27βαR	372→217	0.10 ± 0.02	0.12 ± 0.04	0.12 ± 0.04	0.1 ± 0.1
D27αβS	372→217	0.02 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.05 ± 0.01
D27αβR	372→217	0.02 ± 0.01	0.04 ± 0.02	0.04 ± 0.02	0.04 ± 0.03
S27αααS	372→217	0.04 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.08 ± 0.02
S27αββS	372→217	0.03 ± 0.01	0.05 ± 0.03	0.05 ± 0.03	0.06 ± 0.03
S27αααR	372→217	0.0594 ± 0.0002	0.113 ± 0.001	0.100 ± 0.001	0.100 ± 0.004
D29S	400→217	0.04 ± 0.02	0.07 ± 0.04	0.07 ± 0.04	0.10 ± 0.05
S29αααR	400→217	0.03 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.07 ± 0.01

Muestra del crudo Llanos 1 (Hidrocarburos libres).

Familia	Compuesto	Transición	Concentración (µg de analito / kg de crudo)			
			5β(H)-Colano	d2-C27ααα(20R)-Colestano	d4-C27ααα(20R)-Colestano	d2-C29ααα(20R)-Etilcolestano
			$\bar{x} \pm s$	$\bar{x} \pm s$	$\bar{x} \pm s$	$\bar{x} \pm s$
Triterpanos	TR19	262→191	746 ± 27	2875 ± 550	2854 ± 546	3245 ± 621
	TR20	276→191	255 ± 9	994 ± 172	987 ± 171	1122 ± 195
	TR21	290→191	374 ± 14	1438 ± 280	1428 ± 278	1624 ± 316
	TR22	304→191	96 ± 3	369 ± 75	366 ± 74	417 ± 85
	TR23	318→191	339 ± 12	1276 ± 292	1267 ± 290	1441 ± 330
	TR24	332→191	183 ± 7	691 ± 156	686 ± 155	780 ± 176
	TR25S	346→191	50 ± 2	204 ± 19	203 ± 19	231 ± 22
	TR25R	346→191	63 ± 1	198 ± 2	197 ± 2	224 ± 3
	TR26S	360→191	35 ± 1	136 ± 27	135 ± 27	153 ± 31
	TR26R	360→191	37 ± 1	142 ± 28	141 ± 28	160 ± 32
	TR28S	388→191	21 ± 1	87 ± 4	86 ± 4	98 ± 5
	TR28R	388→191	22 ± 1	90 ± 7	90 ± 7	102 ± 8
	TR29S	402→191	20 ± 1	87 ± 2	86 ± 2	98 ± 2
	TR29R	402→191	20 ± 1	87 ± 2	87 ± 2	98 ± 2
	TR30S	416→191	14 ± 1	63 ± 2	62 ± 2	71 ± 3
	TR30R	416→191	12.3 ± 0.4	53.7 ± 0.3	53.3 ± 0.3	60.6 ± 0.3
	TR31S	430→191	4.5 ± 0.2	21 ± 2	21 ± 2	24 ± 2
TR31R	430→191	4.2 ± 0.2	20 ± 1	19 ± 1	22 ± 2	
Hopanos	TS	370→191	12.6 ± 0.5	104 ± 69	103 ± 69	117 ± 78
	TM	370→191	9.6 ± 0.3	82 ± 56	81 ± 56	92 ± 63
	H28	384→191	4.5 ± 0.2	43 ± 33	43 ± 33	49 ± 37
	H29	398→191	14 ± 1	143 ± 117	142 ± 117	161 ± 133
	H30	412→191	10.5 ± 0.4	123 ± 109	122 ± 108	139 ± 123
	H31S	426→191	2.7 ± 0.1	33 ± 31	33 ± 30	38 ± 34
	H31R	426→191	2.0 ± 0.1	26 ± 24	26 ± 24	29 ± 28
Esteranos	S21	288→217	355 ± 13	1867 ± 445	1854 ± 442	2108 ± 503
	S22	302→217	117.5 ± 4	601 ± 124	597 ± 123	679 ± 139
	D27βαS	372→217	11.7 ± 0.4	421 ± 523	418 ± 519	475 ± 590
	D27βαR	372→217	70 ± 3	404 ± 137	401 ± 136	456 ± 154
	D27αβS	372→217	23 ± 1	125 ± 36	124 ± 35	141 ± 40
	D27αβR	372→217	30 ± 1	167 ± 50	166 ± 50	189 ± 57
	S27αααS	372→217	24 ± 1	136 ± 45	135 ± 45	153 ± 51
	S27αββS	372→217	19 ± 1	111 ± 38	110 ± 38	125 ± 43
Diasteranos	S27αααR	372→217	21 ± 1	124 ± 43	123 ± 43	140 ± 49
	D27βαS	372→259	10.5 ± 0.4	7 ± 9	6 ± 9	7 ± 10
	D27βαR	372→259	15 ± 1	5 ± 6	5 ± 6	5 ± 7
	C30TP1	414→259	6.4 ± 0.2	26 ± 37	26 ± 37	30 ± 42
C30TP2	414→259	6.4 ± 0.2	27 ± 38	27 ± 38	30 ± 43	

Muestra del crudo Llanos 1(Hidrocarburos ocluidos).

Familia	Compuesto	Transición	Concentración (µg de analito / kg de crudo)			
			5β(H)-Colano	d2-C27ααα(20R)-Colestano	d4-C27ααα(20R)-Colestano	d2-C29ααα(20R)-Etilcolestano
			$\bar{x} \pm s$	$\bar{x} \pm s$	$\bar{x} \pm s$	$\bar{x} \pm s$
Triterpanos	TR19	262→191	1.0 ± 0.1	4.0 ± 0.3	4.0 ± 0.3	4.5 ± 0.3
	TR20	276→191	0.70 ± 0.02	3.0 ± 0.1	3.0 ± 0.1	3.4 ± 0.1
	TR21	290→191	0.42 ± 0.03	2.0 ± 0.1	2 ± 0.1	2.1 ± 0.2
	TR22	304→191	0.10 ± 0.04	0.3 ± 0.5	0.3 ± 0.5	0.4 ± 0.1
	TR23	318→191	0.713 ± 0.004	3.20 ± 0.02	3.2 ± 0.0	3.61 ± 0.02
	TR24	332→191	0.44 ± 0.03	2.0 ± 0.1	1.9 ± 0.1	2.2 ± 0.2
	TR25S	346→191	0.3 ± 0.2	1 ± 0.4	1.3 ± 0.7	1.0 ± 0.2
	TR25R	346→191	0.12 ± 0.04	1 ± 0.4	0.5 ± 0.7	1.2 ± 0.2
	TR26S	360→191	0.182 ± 0.001	0.81 ± 0.01	0.80 ± 0.01	0.92 ± 0.01
	TR26R	360→191	0.20 ± 0.01	0.80 ± 0.03	0.80 ± 0.03	0.90 ± 0.04
	TR28S	388→191	0.10 ± 0.01	0.50 ± 0.01	0.5 ± 0.1	0.5 ± 0.1
	TR28R	388→191	0.126 ± 0.004	0.60 ± 0.02	0.60 ± 0.02	0.64 ± 0.02
	TR29S	402→191	0.100 ± 0.001	0.45 ± 0.01	0.44 ± 0.01	0.50 ± 0.01
	TR29R	402→191	0.084 ± 0.003	0.38 ± 0.01	0.40 ± 0.01	0.43 ± 0.01
	TR30S	416→191	0.06 ± 0.02	0.30 ± 0.02	0.30 ± 0.02	0.30 ± 0.02
TR30R	416→191	0.06 ± 0.03	0.30 ± 0.03	0.30 ± 0.04	0.30 ± 0.01	
Hopanos	TS	370→191	0.20 ± 0.01	0.90 ± 0.03	0.90 ± 0.03	0.10 ± 0.04
	TM	370→191	0.20 ± 0.01	0.70 ± 0.03	0.9 ± 0.03	0.80 ± 0.03
	H28	384→191	0.03 ± 0.01	0.20 ± 0.04	0.7 ± 0.03	0.20 ± 0.04
	H29	398→191	0.31 ± 0.01	1.4 ± 0.1	0.1 ± 0.04	1.6 ± 0.1
	H30	412→191	0.240 ± 0.003	1.1 ± 0.01	1.4 ± 0.1	1.22 ± 0.01
	H31S	426→191	0.082 ± 0.003	0.4 ± 0.01	1.1 ± 0.01	0.42 ± 0.01
Esteranos	H31R	426→191	0.074 ± 0.003	0.3 ± 0.01	0.4 ± 0.01	0.40 ± 0.01
	S21	288→217	0.2 ± 0.1	1.0 ± 0.4	1.0 ± 0.2	1.2 ± 0.4
	S22	302→217	0.2 ± 0.1	0.7 ± 0.3	1.0 ± 0.4	1.0 ± 0.4
	D27βaS	372→217	0.5 ± 0.2	2.4 ± 1.1	1.0 ± 0.3	3 ± 1
	D27βaR	372→217	0.4 ± 0.2	2 ± 1	2 ± 1	2 ± 1
	D27αβS	372→217	0.1 ± 0.0	1 ± 0.3	2 ± 1	0.7 ± 0.3
	D27αβR	372→217	0.13 ± 0.04	1 ± 0.2	0.6 ± 0.3	0.6 ± 0.2
	S27αααS	372→217	0.3 ± 0.1	1 ± 0.4	0.6 ± 0.2	1.4 ± 0.5
	S27αββS	372→217	0.1 ± 0.03	1 ± 0.2	1.2 ± 0.4	0.6 ± 0.2
	S27αααR	372→217	0.5 ± 0.1	2 ± 1	0.5 ± 0.2	3 ± 1

Muestra de roca La Luna. Extracción por Soxhlet.

Muestra: LaLuna-Soxhlet					Concentración (µg analito/ kg roca)			
Familia	Compuesto	Transición (M+...-191)	tr (min)	Área (Cuentas)	5β(H)-Colano	d2-C27ααα(20R)-Colestano	d4-C27ααα(20R)-Colestano	d2-C29ααα(20R)-Etilcolestano
Triterpanos	TR19	262→191	50.93	7135	23.6	68.4	73.4	122.0
	TR20	276→191	54.74	45890	151.9	439.6	472.2	754.8
	TR21	290→191	58.36	53532	177.2	512.8	550.8	915.5
	TR22	304→191	61.48	23143	76.6	221.7	238.1	395.8
	TR23	318→191	64.98	122951	407.1	1177.8	1265.1	2102.6
	TR24	332→191	66.74	37786	125.1	362.0	388.8	646.2
	TR25S	346→191	70.23	12885	42.7	123.4	132.6	220.3
	TR25R	346→191	70.31	13424	44.4	128.6	128.6	229.6
	TR26S	360→191	72.69	6894	22.8	66.0	70.9	117.9
	TR26R	360→191	72.86	6775	22.4	64.9	69.7	115.9
	TR28S	388→191	77.93	3145	10.4	30.1	32.4	53.8
	TR28R	388→191	78.26	3024	10.0	29.0	31.1	51.7
	TR29S	402→191	79.37	3157	10.5	30.5	32.5	54.0
	TR29R	402→191	79.75	3047	10.1	29.2	31.4	52.1
	TR30S	416→191	82.08	1821	6.0	17.4	18.7	31.1
TR30R	416→191	82.49	1712	5.7	16.4	17.6	29.3	
TR31S	430→191	84.10	796	2.6	7.6	8.2	13.6	
TR31R	430→191	84.59	667	2.2	6.4	6.9	11.4	
Hopanos	TS	370→191	81.18	3302	10.9	27.3	29.2	46.5
	TM	370→191	82.20	9538	31.6	78.9	84.4	134.3
	H28	384→191	84.22	9184	30.4	76.0	81.3	129.4
	H29	398→191	85.31	15166	50.2	125.5	134.2	213.6
	H30	412→191	87.57	11952	39.6	98.9	105.7	168.3
	H31S	426→191	90.54	5097	16.9	42.2	45.1	71.8
	H31R	426→191	90.93	3640	12.1	30.1	32.2	51.3
	H32S	440→191	93.23	2109	7.0	17.4	18.7	29.7
	H32R	440→191	93.79	1272	4.2	10.5	11.3	17.9
	H33S	454→191	96.31	984	3.3	8.1	8.7	13.9
	H33R	454→191	96.99	655	2.2	5.4	5.8	9.2
	H34S	468→191	99.25	380	1.3	3.1	3.4	5.4
	H34R	468→191	100.12	246	0.8	2.0	2.2	3.5
	H35S	482→191	102.49	277	0.9	2.3	2.5	3.9
Esteranos	H35R	482→191	103.63	175	0.6	1.4	1.5	2.5
	S21	288→217	62.09	42028	116.6	325.3	353.7	574.4
	S22	302→217	65.95	21080	58.5	163.2	177.4	288.1
	D27βaS	372→217	75.41	4777	13.3	37.0	40.2	65.3
	D27βaR	372→217	76.23	3163	8.8	24.5	26.6	43.2
	D27αβS	372→217	76.97	1075	3.0	8.3	9.0	14.7
	D27αβR	372→217	77.38	1546	4.3	12.0	13.0	21.1
	S27αααS	372→217	79.35	9928	27.6	76.9	83.5	135.7
	S27αββS	372→217	79.77	8436	26.2	73.0	79.4	129.0
	S27αααR	372→217	80.27	8299	23.0	64.2	69.8	113.4
	D28αααS	386→217	81.92	2645	7.3	20.5	22.3	36.2
	D28αββR	386→217	81.92	7960	22.1	61.6	67.0	108.8
	D28αββS	386→217	82.14	6278	17.4	48.6	52.8	85.8
	D28αααR	386→217	82.77	4996	13.9	38.7	42.0	68.3
	D29S	400→217	79.54	1681	4.7	13.0	14.1	23.0
S29αααS	400→217	83.50	4476	12.4	34.6	37.7	61.2	
S29αββS	400→217	83.82	5279	14.7	40.9	44.4	72.2	
S29αββR	400→217	84.01	4988	13.8	38.6	42.0	68.2	
S29αααR	400→217	84.83	3260	9.0	25.2	27.4	44.6	
Diasteranos	D27βaS	372→259	75.41	417	1.2	1.9	3.6	5.5
	D27βaR	372→259	76.22	232	0.7	6.1	2.0	3.1
	C30TP1	414→259	86.35	750	2.2	4.8	6.5	9.9
	C30TP2	414→259	86.42	589	1.7	0.0	5.1	7.8

Muestra de roca ES 158. Extracción por MSPD en continuo.

Muestra: ES158-MSPD continuo					Concentración (µg analito/ kg roca)				
Familia	Compuesto	Transición (M+. --191)	tr (min)	Área (Cuentas)	Concentración (µg analito/ kg roca)				
					5β(H)-Colano	d2-C27aaa(20R)-Colestano	d4-C27aaa(20R)-Colestano	d2-C29aaa(20R)-Etilcolestano	
Triterpanos	TR19	262--191	50.91	2040	5.2	17.4	17.6	30.9	
	TR20	276--191	54.71	13953	35.7	119.2	120.6	211.4	
	TR21	290--191	58.35	16646	42.6	142.2	143.9	252.2	
	TR22	304--191	61.47	6035	15.5	51.6	52.2	91.4	
	TR23	318--191	64.96	37109	95.0	317.0	320.7	562.2	
	TR24	332--191	66.73	16848	43.1	143.9	145.6	255.2	
	TR25S	346--191	70.22	6926	17.7	59.2	59.9	104.9	
	TR25R	346--191	70.29	5480	14.0	46.8	47.4	83.0	
	TR26S	360--191	72.68	3127	8.0	26.7	27.0	47.4	
	TR26R	360--191	72.85	3157	8.1	27.0	27.3	47.8	
	TR28S	388--191	77.92	1509	3.9	12.9	13.0	22.9	
	TR28R	388--191	78.24	1492	3.8	12.7	12.9	22.6	
	TR29S	402--191	79.36	1730	4.4	14.8	15.0	26.2	
	TR29R	402--191	79.74	1554	4.0	13.3	13.4	23.5	
	TR30S	416--191	82.08	865	2.2	7.4	7.5	13.1	
	TR30R	416--191	82.49	801	2.1	6.8	6.9	12.1	
	TR31S	430--191	84.10	410	1.1	3.5	3.5	6.2	
	TR31R	430--191	84.58	337	0.9	2.9	2.9	5.1	
Hopanos	TS	370--191	81.17	2020	3.1	8.2	8.3	12.5	
	TM	370--191	82.20	8621	13.1	34.9	35.4	53.2	
	H28	384--191	84.21	3058	4.7	12.4	12.6	18.9	
	H29	398--191	85.29	15674	23.9	63.5	64.4	96.7	
	H30	412--191	87.55	14361	21.9	58.2	59.0	88.6	
	H31S	426--191	90.54	6465	9.9	26.2	26.6	39.9	
	H31R	426--191	90.92	4221	6.4	17.1	17.4	26.0	
	H32S	440--191	93.22	3050	4.7	12.4	12.5	18.8	
	H32R	440--191	93.80	1912	2.9	7.7	7.9	11.8	
	H33S	454--191	96.32	1547	2.4	6.3	6.4	9.5	
	H33R	454--191	96.97	974	1.5	3.9	4.0	6.0	
	H34S	468--191	99.25	675	1.0	2.7	2.8	4.2	
	H34R	468--191	100.11	422	0.6	1.7	1.7	2.6	
	H35S	482--191	102.47	561	0.9	2.3	2.3	3.5	
	H35R	482--191	103.64	365	0.6	1.5	1.5	2.3	
	Esteranos	S21	288--217	62.08	21359	298.4	81.2	82.2	132.3
		S22	302--217	65.95	12285	18.7	46.7	47.3	76.1
		D27βaS	372--217	75.41	2910	4.4	11.1	11.2	18.0
D27βaR		372--217	76.23	1904	2.9	7.2	7.3	11.8	
D27αβS		372--217	76.97	603	0.9	2.3	2.3	3.7	
D27αβR		372--217	77.38	778	1.2	3.0	3.0	4.8	
S27aaaS		372--217	79.34	9070	13.8	34.5	34.9	56.2	
S27αββS		372--217	79.76	8402	12.8	31.9	32.3	52.0	
S27aaaR		372--217	80.27	7863	12.0	29.9	30.3	48.7	
D28aaaS		386--217	81.70	2261	3.4	8.6	8.7	14.0	
D28αββR		386--217	81.91	6270	9.6	23.8	24.1	38.8	
D28αββS		386--217	82.15	4870	7.4	18.5	18.7	30.2	
D28aaaR		386--217	82.76	4170	6.4	15.9	16.1	25.8	
D28S		400--217	79.54	1038	1.6	3.9	4.0	6.4	
S29aaaS		400--217	83.48	4114	6.3	15.6	15.8	25.5	
S29αββS		400--217	83.83	5218	8.0	19.8	20.1	32.3	
S29αββR		400--217	83.99	5014	7.6	19.1	19.3	31.1	
S29aaaR		400--217	84.83	3545	5.4	13.5	13.6	22.0	
Diasteranos	D27βaS	372--259	75.41	251	0.4	0.9	0.9	1.4	
	D27βaR	372--259	76.23	165	0.3	0.6	0.6	0.9	
	C30TP1	414--259	86.35	721	1.1	2.7	2.7	4.0	
	C30TP2	414--259	86.42	616	0.9	2.3	2.3	3.4	

Muestra de roca MRF-1.

Muestra: MRF-1 (Cuitiva-Boyacá)								
Familia	Compuesto	Transición (M+. --191)	tr (min)	Área (Cuentas)	Concentración (µg analito/ kg roca)			
					5β(H)-Colano	d2-C27aaa(20R)-Colectano	d4-C27aaa(20R)-Colectano	d2-C29aaa(20R)-Etilcolectano
Triterpanos	TR19	262--191	51.01	447	0.1	0.4	0.4	0.7
	TR20	276--191	54.79	1413	0.5	1.4	1.4	2.2
	TR21	290--191	58.41	2102	0.7	2.1	2.0	3.3
	TR22	304--191	61.53	505	0.2	0.5	0.5	0.8
	TR23	318--191	65.03	3157	1.0	3.1	3.0	4.9
	TR24	332--191	66.80	1480	0.5	1.5	1.4	2.3
	TR25S	346--191	70.28	560	0.2	0.6	0.5	0.9
	TR25R	346--191	70.36	553	0.2	0.5	0.5	0.9
	TR26S	360--191	72.74	433	0.1	0.4	0.4	0.7
	TR26R	360--191	72.93	359	0.1	0.4	0.3	0.6
	TR28S	388--191	77.98	175	0.1	0.2	0.2	0.3
	TR28R	388--191	78.31	190	0.1	0.2	0.2	0.3
	TR29S	402--191	79.42	189	0.1	0.2	0.2	0.3
	TR29R	402--191	79.81	163	0.1	0.2	0.2	0.3
	TR30S	416--191	82.12	108	0.0	0.1	0.1	0.2
	TR30R	416--191	85.54	93	0.03	0.1	0.1	0.1
	TR31S	430--191	84.10	ND	-	-	-	-
TR31R	430--191	84.59	ND	-	-	-	-	
Hopanos	TS	370--191	80.29	5161	2.0	34.6	48.5	19.7
	TM	370--191	80.23	5190	2.0	34.8	48.8	19.8
	H28	384--191	84.26	114	0.0	0.8	1.1	0.4
	H29	398--191	84.88	3183	1.2	21.3	29.9	12.1
	H30	412--191	87.61	1470	0.6	9.9	13.8	5.6
	H31S	426--191	90.62	472	0.2	3.2	4.4	1.8
	H31R	426--191	91.00	330	0.1	2.2	3.1	1.3
	H32S	440--191	93.32	226	0.1	1.5	2.1	0.9
	H32R	440--191	93.88	136	0.1	0.9	1.3	0.5
	H33S	454--191	96.38	119	0.05	0.8	1.1	0.5
	H33R	454--191	97.04	68	0.03	0.5	0.6	0.3
	H34S	468--191	99.26	ND	-	-	-	-
	H34R	468--191	100.11	ND	-	-	-	-
	H35S	482--191	102.47	ND	-	-	-	-
	H35R	482--191	103.64	ND	-	-	-	-
Esteranos	S21	288--217	62.15	1244	0.4	1.4	1.4	2.3
	S22	302--217	65.99	633	0.2	0.7	0.7	1.2
	D27βaS	372--217	75.46	1752	0.6	1.9	1.9	3.3
	D27βaR	372--217	76.27	1139	0.4	1.3	1.2	2.1
	D27αβS	372--217	77.03	428	0.2	0.5	0.5	0.8
	D27αβR	372--217	77.41	531	0.2	0.6	0.6	1.0
	S27aaaS	372--217	79.39	996	0.4	1.1	1.1	1.9
	S27αβS	372--217	79.82	474	0.2	0.5	0.5	0.9
	S27aaaR	372--217	80.32	979	0.4	1.1	1.1	1.8
	D28aaaS	386--217	81.76	175	0.1	0.2	0.2	0.3
	D28αββR	386--217	81.95	425	0.2	0.5	0.5	0.8
	D28αββS	386--217	82.17	328	0.1	0.4	0.4	0.6
	D28aaaR	386--217	82.81	371	0.1	0.4	0.4	0.7
	D28S	400--217	79.59	1209	0.4	1.3	1.3	2.2
	S29aaaS	400--217	83.53	429	0.2	0.5	0.5	0.8
	S29αβS	400--217	83.88	619	0.2	0.7	0.7	1.1
	S29αβR	400--217	84.07	361	0.1	0.4	0.4	0.7
	S29aaaR	400--217	84.91	453	0.2	0.5	0.5	0.8
Diasteranos	D27βaS	372--259	75.45	155	0.1	0.2	0.2	0.3
	D27βaR	372--259	76.27	123	0.0	0.1	0.1	0.2
	C30TP1	414--259	86.35	ND	-	-	-	-
	C30TP2	414--259	86.45	ND	-	-	-	-

Muestra de roca MRF-3.

Muestra: MRF-3 (Cuitiva-Boyacá)									
Familia	Compuesto	Transición (M+. --191)	tr (min)	Área (Cuentas)	Concentración (µg analito/ kg roca)				
					5β(H)-Colano	d2-C27aaa(20R)-Colestano	d4-C27aaa(20R)-Colestano	d2-C29aaa(20R)-Etilcolestano	
Triterpanos	TR19	262--191	ND	-	-	-	-	-	
	TR20	276--191	54.76	646	0.1	0.6	0.6	0.9	
	TR21	290--191	58.39	878	0.1	0.9	0.8	1.3	
	TR22	304--191	61.52	294	0.0	0.3	0.3	0.4	
	TR23	318--191	65.01	1855	0.3	1.8	1.8	2.7	
	TR24	332--191	66.77	853	0.1	0.8	0.8	1.2	
	TR25S	346--191	70.27	329	0.1	0.3	0.3	0.5	
	TR25R	346--191	70.36	354	0.1	0.4	0.3	0.5	
	TR26S	360--191	72.72	263	0.0	0.3	0.3	0.4	
	TR26R	360--191	72.90	215	0.0	0.2	0.2	0.3	
	TR28S	388--191	77.96	89	0.0	0.1	0.1	0.1	
	TR28R	388--191	78.30	86	0.0	0.1	0.1	0.1	
	TR29S	402--191	79.39	110	0.0	0.1	0.1	0.2	
	TR29R	402--191	79.79	98	0.0	0.1	0.1	0.1	
	TR30S	416--191	82.11	56	0.0	0.1	0.1	0.1	
	TR30R	416--191	82.52	48	0.01	0.0	0.0	0.1	
	TR31S	430--191	ND	-	-	-	-	-	
TR31R	430--191	ND	-	-	-	-	-		
Hopanos	TS	370--191	80.26	5492	10.2	36.8	51.6	20.9	
	TM	370--191	80.22	5673	10.2	38.0	53.3	21.6	
	H28	384--191	ND	-	-	-	-	-	
	H29	398--191	84.85	3160	0.6	21.2	29.7	12.0	
	H30	412--191	87.61	296	0.1	2.0	2.8	1.1	
	H31S	426--191	90.59	107	0.02	0.7	1.0	0.4	
	H31R	426--191	90.96	63	0.01	0.4	0.6	0.2	
	H32S	440--191	93.32	40	0.01	0.3	0.4	0.2	
	H32R	440--191	93.87	25	0.005	0.2	0.2	0.1	
	H33S	454--191	ND	-	-	-	-	-	
	H33R	454--191	ND	-	-	-	-	-	
	H34S	468--191	ND	-	-	-	-	-	
	H34R	468--191	ND	-	-	-	-	-	
	H35S	482--191	ND	-	-	-	-	-	
	H35R	482--191	ND	-	-	-	-	-	
	Esteranos	S21	288--217	62.12	651	0.1	0.7	0.7	1.2
		S22	302--217	65.97	420	0.1	0.5	0.5	0.8
D27βaS		372--217	75.45	588	0.1	0.6	0.6	1.1	
D27βaR		372--217	76.27	352	0.1	0.4	0.4	0.7	
D27ββS		372--217	77.02	100	0.02	0.1	0.1	0.2	
D27αβR		372--217	77.42	157	0.03	0.2	0.2	0.3	
S27aaaS		372--217	79.38	332	0.1	0.4	0.4	0.6	
S27αββS		372--217	79.80	143	0.03	0.2	0.2	0.3	
S27aaaR		372--217	80.30	391	0.07	0.4	0.4	0.7	
D28aaaS		386--217	81.73	106	0.02	0.1	0.1	0.2	
D28αββR		386--217	81.93	155	0.03	0.2	0.2	0.3	
D28αββS		386--217	82.19	86	0.02	0.1	0.1	0.2	
D28aaaR		386--217	82.79	135	0.02	0.1	0.1	0.3	
D28S		400--217	79.56	246	0.04	0.3	0.3	0.5	
S29aaaS		400--217	83.51	99	0.02	0.1	0.1	0.2	
S29αββS		400--217	83.90	131	0.02	0.1	0.1	0.2	
S29αββR		400--217	84.05	101	0.02	0.1	0.1	0.2	
S29aaaR	400--217	84.87	103	0.02	0.1	0.1	0.2		
Diasteranos	D27βaS	372--259	75.45	ND	-	-	-	-	
	D27βaR	372--259	76.27	ND	-	-	-	-	
	C30TP1	414--259	86.35	ND	-	-	-	-	
	C30TP2	414--259	86.45	ND	-	-	-	-	

Muestra de roca MRF-4.

Muestra: MRF-4 (Cúitiva-Boyacá)								
Familia	Compuesto	Transición (M+ →191)	tr (min)	Área (Cuentas)	Concentración (µg analito/ kg roca)			
					5β(H)-Colano	d2-C27aaa(20R)-Colestano	d4-C27aaa(20R)-Colestano	d2-C29aaa(20R)-Etilcolestano
Triterpanos	TR19	262→191	50.97	107	0.02	0.06	0.06	0.1
	TR20	276→191	54.76	285	0.05	0.2	0.2	0.2
	TR21	290→191	58.39	335	0.06	0.2	0.2	0.2
	TR22	304→191	ND	-	-	-	-	-
	TR23	318→191	65.00	598	0.1	0.4	0.3	0.4
	TR24	332→191	66.77	328	0.06	0.2	0.2	0.2
	TR25S	346→191	70.34	251	0.04	0.1	0.1	0.2
	TR25R	346→191	70.36					
	TR26S	360→191	72.70	74	0.01	0.04	0.04	0.05
	TR26R	360→191	72.88	74	0.01	0.04	0.04	0.05
	TR28S	388→191	77.95	53	0.01	0.03	0.03	0.04
	TR28R	388→191	78.27	43	0.01	0.03	0.02	0.03
	TR29S	402→191	ND	-	-	-	-	-
	TR29R	402→191	ND	-	-	-	-	-
	TR30S	416→191	ND	-	-	-	-	-
	TR30R	416→191	ND	-	-	-	-	-
	TR31S	430→191	ND	-	-	-	-	-
TR31R	430→191	ND	-	-	-	-	-	
Hopanos	TS	370→191	80.25	4665	0.9	2.7	2.6	4.9
	TM	370→191	80.21	4843	1.0	2.8	2.7	5.1
	H28	384→191	ND	-	-	-	-	-
	H29	398→191	84.85	2680	0.5	1.6	1.5	2.8
	H30	412→191	87.61	212	0.0	0.1	0.1	0.2
	H31S	426→191	90.60	74	0.01	0.04	0.04	0.08
	H31R	426→191	90.99	33	0.01	0.02	0.02	0.03
	H32S	440→191	ND	-	-	-	-	-
	H32R	440→191	ND	-	-	-	-	-
	H33S	454→191	ND	-	-	-	-	-
	H33R	454→191	ND	-	-	-	-	-
	H34S	468→191	ND	-	-	-	-	-
	H34R	468→191	ND	-	-	-	-	-
	H35S	482→191	ND	-	-	-	-	-
	H35R	482→191	ND	-	-	-	-	-
Esteranos	S21	288→217	62.11	314	0.06	0.2	0.2	0.3
	S22	302→217	65.98	189	0.03	0.1	0.1	0.2
	D27αaS	372→217	75.43	339	0.06	0.2	0.2	0.4
	D27βaR	372→217	76.27	211	0.04	0.1	0.1	0.2
	D27αβS	372→217	77.01	68	0.01	0.04	0.04	0.07
	D27αβR	372→217	77.41	96	0.02	0.06	0.06	0.1
	S27aaaS	372→217	79.38	217	0.04	0.1	0.1	0.2
	S27αβBS	372→217	79.79	115	0.02	0.1	0.1	0.1
	S27aaaR	372→217	80.28	252	0.05	0.1	0.2	0.3
	D28aaaS	386→217	81.74	34	0.01	0.02	0.02	0.04
	D28αββR	386→217	81.97	53	0.01	0.03	0.03	0.06
	D28αβBS	386→217	82.18	54	0.01	0.03	0.03	0.06
	D28aaaR	386→217	82.76	46	0.01	0.03	0.03	0.05
	D29S	400→217	79.54	159	0.03	0.1	0.1	0.2
	S29aaaS	400→217	83.51	46	0.01	0.03	0.03	0.05
	S29αβBS	400→217	83.86	97	0.02	0.06	0.06	0.1
	S29αββR	400→217	84.03	53	0.01	0.03	0.03	0.06
S29aaaR	400→217	84.87	60	0.01	0.04	0.04	0.06	
Diasteranos	D27βaS	372→259	75.45	29	0.01	0.02	0.02	0.03
	D27βaR	372→259	76.24	20	0.00	0.01	0.01	0.02
	C30TP1	414→259	ND	-	-	-	-	-
	C30TP2	414→259	ND	-	-	-	-	-

Muestra de roca MRF-5.

Muestra: MRF-5 (Cuitiva-Boyacá)								
Familia	Compuesto	Transición (M+ → 191)	tr (min)	Área (Cuentas)	Concentración (µg analito/ kg roca)			
					5β(H)-Coiano	d2-C27ααα(20R)-Coletano	d4-C27ααα(20R)-Coletano	d2-C29ααα(20R)-Etilcoletano
Triterpanos	TR19	262→191	ND	-	-	-	-	-
	TR20	276→191	54.76	1265	0.02	0.05	0.05	0.1
	TR21	290→191	58.39	2644	0.03	0.1	0.1	0.2
	TR22	304→191	61.51	800	0.01	0.03	0.03	0.05
	TR23	318→191	65.00	4895	0.1	0.2	0.2	0.3
	TR24	332→191	66.76	2249	0.03	0.1	0.1	0.1
	TR25S	346→191	70.26	778	0.01	0.03	0.03	0.05
	TR25R	346→191	70.32	756	0.01	0.03	0.03	0.05
	TR26S	360→191	72.71	618	0.01	0.02	0.02	0.04
	TR26R	360→191	72.88	547	0.01	0.02	0.02	0.04
	TR28S	388→191	77.96	198	0.003	0.01	0.01	0.01
	TR28R	388→191	78.27	123	0.002	0.005	0.005	0.01
	TR29S	402→191	79.40	146	0.002	0.006	0.006	0.01
	TR29R	402→191	79.79	95	0.001	0.004	0.004	0.01
	TR30S	416→191	82.13	50	0.001	0.002	0.002	0.003
	TR30R	416→191	82.54	51	0.001	0.002	0.002	0.003
	TR31S	430→191	ND	-	-	-	-	-
	TR31R	430→191	ND	-	-	-	-	-
Hopanos	TS	370→191	80.26	5659	0.1	0.2	0.2	0.4
	TM	370→191	80.21	5823	0.1	0.2	0.2	0.4
	H28	384→191	ND	-	-	-	-	-
	H29	398→191	84.84	3375	0.05	0.1	0.1	0.2
	H30	412→191	87.61	622	0.01	0.02	0.02	0.04
	H31S	426→191	90.57	186	0.003	0.01	0.01	0.01
	H31R	426→191	90.96	148	0.002	0.01	0.01	0.01
	H32S	440→191	93.29	90	0.001	0.004	0.003	0.006
	H32R	440→191	93.87	68	0.001	0.003	0.003	0.004
	H33S	454→191	ND	-	-	-	-	-
	H33R	454→191	ND	-	-	-	-	-
	H34S	468→191	ND	-	-	-	-	-
	H34R	468→191	ND	-	-	-	-	-
	H35S	482→191	ND	-	-	-	-	-
	H35R	482→191	ND	-	-	-	-	-
Esteranos	S21	288→217	62.12	2162	0.03	0.1	0.1	0.1
	S22	302→217	65.97	1236	0.02	0.1	0.05	0.1
	D27βaS	372→217	75.44	1213	0.02	0.05	0.05	0.1
	D27βaR	372→217	76.26	738	0.01	0.03	0.03	0.05
	D27αβS	372→217	77.02	263	0.003	0.01	0.01	0.02
	D27αβR	372→217	77.40	309	0.004	0.01	0.01	0.02
	S27αααS	372→217	79.36	635	0.01	0.03	0.03	0.04
	S27αββS	372→217	79.80	295	0.004	0.01	0.01	0.02
	S27αααR	372→217	80.30	710	0.01	0.03	0.03	0.05
	D28αααS	386→217	81.74	93	0.001	0.004	0.004	0.01
	D28αββR	386→217	81.94	192	0.003	0.01	0.01	0.01
	D28αββS	386→217	82.17	188	0.002	0.01	0.01	0.01
	D28αααR	386→217	82.77	239	0.003	0.01	0.01	0.02
	D29S	400→217	79.57	630	0.008	0.03	0.02	0.04
	S29αααS	400→217	83.48	170	0.002	0.01	0.01	0.01
	S29αββS	400→217	83.88	268	0.004	0.01	0.01	0.02
	S29αββR	400→217	84.05	226	0.003	0.01	0.01	0.01
	S29αααR	400→217	84.88	223	0.003	0.01	0.01	0.01
Diasteranos	D27βaS	372→259	75.44	116	0.001	0.004	0.004	0.01
	D27βaR	372→259	76.28	78	0.001	0.003	0.003	0.005
	C30TP1	414→259	86.48	51	0.001	0.002	0.002	0.003
	C30TP2	414→259	ND	-	-	-	-	-

Muestra de roca MRF-6.

Muestra: MRF-6 (Cúitva-Boyacá)									
Familia	Compuesto	Transición (M+, →191)	tr (min)	Área (Cuentas)	Concentración (µg analito/ kg roca)				
					5β(H)-Colano	d2-C27aaa(20R)-Colestano	d4-C27aaa(20R)-Colestano	d2-C29aaa(20R)-Etilcolestano	
Triterpanos	TR19	262→191	50.97	501	0.01	0.02	0.02	0.03	
	TR20	276→191	54.76	1374	0.02	0.06	0.05	0.1	
	TR21	290→191	58.40	1843	0.02	0.1	0.1	0.1	
	TR22	304→191	61.52	840	0.01	0.03	0.03	0.1	
	TR23	318→191	65.04	7028	0.1	0.3	0.3	0.4	
	TR24	332→191	66.81	3416	0.04	0.1	0.1	0.2	
	TR25S	346→191	70.31	1280	0.02	0.05	0.05	0.1	
	TR25R	346→191	70.38	1458	0.02	0.1	0.1	0.1	
	TR26S	360→191	72.75	951	0.01	0.04	0.04	0.1	
	TR26R	360→191	72.92	848	0.01	0.03	0.03	0.05	
	TR28S	388→191	78.00	579	0.01	0.02	0.02	0.04	
	TR28R	388→191	78.29	530	0.01	0.02	0.02	0.03	
	TR29S	402→191	79.42	506	0.01	0.02	0.02	0.03	
	TR29R	402→191	79.80	402	0.005	0.02	0.02	0.02	
	TR30S	416→191	82.13	206	0.002	0.01	0.01	0.01	
	TR30R	416→191	82.53	170	0.002	0.01	0.01	0.01	
	TR31S	430→191	ND	-	-	-	-	-	
	TR31R	430→191	ND	-	-	-	-	-	
Hopanos	TS	370→191	80.27	5928	0.1	0.2	0.2	0.4	
	TM	370→191	80.23	6238	0.1	0.3	0.2	0.4	
	H28	384→191	84.26	147	0.002	0.01	0.01	0.01	
	H29	398→191	84.85	4142	0.05	0.2	0.2	0.3	
	H30	412→191	87.60	1612	0.02	0.07	0.06	0.10	
	H31S	426→191	90.59	640	0.01	0.03	0.02	0.04	
	H31R	426→191	91.00	443	0.005	0.02	0.02	0.03	
	H32S	440→191	93.29	300	0.004	0.01	0.01	0.02	
	H32R	440→191	93.85	205	0.002	0.01	0.01	0.01	
	H33S	454→191	96.36	152	0.002	0.01	0.01	0.01	
	H33R	454→191	97.06	80	0.001	0.003	0.003	0.005	
	H34S	468→191	ND	-	-	-	-	-	
	H34R	468→191	ND	-	-	-	-	-	
	H35S	482→191	ND	-	-	-	-	-	
	H35R	482→191	ND	-	-	-	-	-	
Esteranos	S21	288→217	62.15	1610	0.03	0.1	0.1	0.1	
	S22	302→217	66.00	993	0.02	0.1	0.05	0.1	
	D27βaS	372→217	75.46	2572	0.04	0.1	0.1	0.2	
	D27βaR	372→217	76.29	1813	0.03	0.1	0.1	0.2	
	D27αβS	372→217	77.03	538	0.01	0.03	0.03	0.05	
	D27αβR	372→217	77.43	686	0.01	0.04	0.04	0.06	
	S27aaaS	372→217	79.40	817	0.01	0.05	0.04	0.07	
	S27αββS	372→217	79.81	569	0.01	0.03	0.03	0.05	
	S27aaaR	372→217	80.30	814	0.01	0.05	0.04	0.07	
	D28aaaS	386→217	81.75	141	0.002	0.01	0.01	0.01	
	D28αββR	386→217	81.98	466	0.01	0.03	0.03	0.04	
	D28αββS	386→217	82.16	295	0.005	0.02	0.02	0.03	
	D28aaaR	386→217	82.77	303	0.005	0.02	0.02	0.03	
	D29S	400→217	79.57	1400	0.02	0.1	0.1	0.1	
	S29aaaS	400→217	83.52	251	0.004	0.01	0.01	0.02	
	S29αββS	400→217	83.85	503	0.01	0.03	0.03	0.04	
	S29αββR	400→217	84.05	387	0.01	0.02	0.02	0.03	
	S29aaaR	400→217	84.89	321	0.01	0.02	0.02	0.03	
	Diasteranos	D27βaS	372→259	75.45	233	0.004	0.01	0.01	0.02
		D27βaR	372→259	76.30	173	0.003	0.01	0.01	0.01
C30TP1		414→259	ND	-	-	-	-	-	
C30TP2		414→259	ND	-	-	-	-	-	

Muestra de roca MRF-9.

Muestra: MRF-9 (Cuitiva-Boyacá)								
Familia	Compuesto	Transición (M+. →191)	tr (min)	Área (Cuentas)	Concentración (µg analito/ kg roca)			
					5β(H)-Colano	d2-C27aaa(20R)-Colestano	d4-C27aaa(20R)-Colestano	d2-C29aaa(20R)-Etilcolestano
Triterpanos	TR19	262→191	ND	-	-	-	-	-
	TR20	276→191	54.76	440	0.01	0.03	0.03	0.05
	TR21	290→191	58.37	770	0.01	0.05	0.04	0.1
	TR22	304→191	61.48	142	0.003	0.01	0.01	0.01
	TR23	318→191	65.00	1030	0.02	0.1	0.1	0.1
	TR24	332→191	66.74	465	0.01	0.03	0.03	0.05
	TR25S	346→191	70.27	159	0.003	0.01	0.01	0.02
	TR25R	346→191	70.31	171	0.003	0.01	0.01	0.02
	TR26S	360→191	72.71	101	0.002	0.01	0.01	0.01
	TR26R	360→191	72.88	90	0.002	0.01	0.01	0.01
	TR28S	388→191	77.97	42	0.001	0.003	0.002	0.004
	TR28R	388→191	78.27	38	0.001	0.002	0.002	0.004
	TR29S	402→191	ND	-	-	-	-	-
	TR29R	402→191	ND	-	-	-	-	-
	TR30S	416→191	ND	-	-	-	-	-
	TR30R	416→191	ND	-	-	-	-	-
	TR31S	430→191	ND	-	-	-	-	-
TR31R	430→191	ND	-	-	-	-	-	
Hopanos	TS	370→191	80.25	5644	0.1	0.3	0.3	0.6
	TM	370→191	80.19	5623	0.1	0.3	0.3	0.6
	H28	384→191	ND	-	-	-	-	-
	H29	398→191	84.84	3258	0.05	0.2	0.2	0.3
	H30	412→191	87.58	266	0.004	0.02	0.02	0.03
	H31S	426→191	90.57	90	0.001	0.005	0.01	0.01
	H31R	426→191	90.95	73	0.001	0.004	0.004	0.01
	H32S	440→191	93.26	32	0.0005	0.002	0.002	0.003
	H32R	440→191	93.80	25	0.0004	0.001	0.001	0.003
	H33S	454→191	ND	-	-	-	-	-
	H33R	454→191	ND	-	-	-	-	-
	H34S	468→191	ND	-	-	-	-	-
	H34R	468→191	ND	-	-	-	-	-
	H35S	482→191	ND	-	-	-	-	-
	H35R	482→191	ND	-	-	-	-	-
Esteranos	S21	288→217	62.10	234	0.001	0.04	0.04	0.1
	S22	302→217	65.96	97	0.0005	0.02	0.02	0.03
	D27βaS	372→217	75.41	106	0.001	0.02	0.02	0.04
	D27βaR	372→217	76.25	71	0.0004	0.01	0.01	0.02
	D27αβS	372→217	76.99	22	0.0001	0.004	0.004	0.01
	D27αβR	372→217	77.40	26	0.0001	0.005	0.005	0.01
	S27aaaS	372→217	79.34	78	0.0004	0.01	0.01	0.03
	S27αβS	372→217	79.79	14	0.0001	0.002	0.003	0.005
	S27aaaR	372→217	80.27	98	0.001	0.02	0.02	0.03
	D28aaaS	386→217	81.66	13	0.0001	0.002	0.002	0.004
	D28αββR	386→217	81.91	34	0.0002	0.01	0.01	0.01
	D28αββS	386→217	82.15	22	0.0001	0.004	0.004	0.01
	D28aaaR	386→217	82.75	19	0.0001	0.003	0.003	0.01
	D29S	400→217	ND	-	-	-	-	-
	S29aaaS	400→217	ND	-	-	-	-	-
	S29αββS	400→217	ND	-	-	-	-	-
	S29αββR	400→217	ND	-	-	-	-	-
	S29aaaR	400→217	ND	-	-	-	-	-
Diasteranos	D27βaS	372→259	ND	-	-	-	-	
	D27βaR	372→259	ND	-	-	-	-	
	C30TP1	414→259	ND	-	-	-	-	
	C30TP2	414→259	ND	-	-	-	-	

Muestra de roca MRF-10.

Muestra: MRF-10 (Cuitiva-Boyacá)								
Familia	Compuesto	Transición (M+ →191)	tr (min)	Área (Cuentas)	Concentración (µg analito/ kg roca)			
					58(H)-Colano	d2-C27aaa(20R)-Colestano	d4-C27aaa(20R)-Colestano	d2-C29aaa(20R)-Etilcolestano
Triterpanos	TR19	282→191	ND	-	-	-	-	-
	TR20	276→191	54.73	108	0.004	0.01	0.01	0.02
	TR21	290→191	58.37	171	0.01	0.02	0.02	0.03
	TR22	304→191	ND	-	-	-	-	-
	TR23	318→191	64.98	366	0.01	0.04	0.04	0.1
	TR24	332→191	66.77	156	0.01	0.02	0.02	0.03
	TR25S	346→191	70.24	54	0.002	0.01	0.01	0.01
	TR25R	346→191	70.36	52	0.002	0.01	0.01	0.01
	TR26S	360→191	72.70	33	0.001	0.004	0.004	0.01
	TR26R	360→191	72.86	42	0.002	0.005	0.005	0.01
	TR28S	388→191	77.96	31	0.001	0.004	0.004	0.01
	TR28R	388→191	78.24	35	0.001	0.004	0.004	0.01
	TR29S	402→191	ND	-	-	-	-	-
	TR29R	402→191	ND	-	-	-	-	-
	TR30S	416→191	ND	-	-	-	-	-
	TR30R	416→191	ND	-	-	-	-	-
	TR31S	430→191	ND	-	-	-	-	-
TR31R	430→191	ND	-	-	-	-	-	
Hopanos	TS	370→191	80.24	1652	0.1	0.2	0.2	0.3
	TM	370→191	80.19	1727	0.1	0.2	0.2	0.3
	H28	384→191	ND	-	-	-	-	-
	H29	398→191	84.83	1015	0.04	0.1	0.1	0.2
	H30	412→191	87.58	274	0.01	0.03	0.03	0.05
	H31S	426→191	90.58	84	0.003	0.010	0.01	0.01
	H31R	426→191	90.96	59	0.002	0.007	0.007	0.01
	H32S	440→191	93.28	35	0.001	0.004	0.004	0.006
	H32R	440→191	93.80	22	0.001	0.003	0.003	0.004
	H33S	454→191	ND	-	-	-	-	-
	H33R	454→191	ND	-	-	-	-	-
	H34S	468→191	ND	-	-	-	-	-
	H34R	468→191	ND	-	-	-	-	-
	H35S	482→191	ND	-	-	-	-	-
	H35R	482→191	ND	-	-	-	-	-
Esteranos	S21	288→217	62.10	93	0.004	0.01	0.01	0.02
	S22	302→217	65.94	81	0.003	0.01	0.01	0.01
	D27βaS	372→217	75.41	176	0.007	0.02	0.02	0.03
	D27βaR	372→217	76.26	101	0.004	0.01	0.01	0.02
	D27βS	372→217	76.98	44	0.002	0.005	0.005	0.01
	D27βR	372→217	77.39	58	0.002	0.01	0.01	0.01
	S27aaaS	372→217	79.35	126	0.005	0.01	0.01	0.02
	S27aββS	372→217	79.79	43	0.002	0.005	0.005	0.01
	S27aaaR	372→217	80.29	131	0.005	0.02	0.02	0.02
	D28aaaS	386→217	ND	-	-	-	-	-
	D28aββR	386→217	ND	-	-	-	-	-
	D28aββS	386→217	ND	-	-	-	-	-
	D28aaaR	386→217	ND	-	-	-	-	-
	D29S	400→217	79.53	136	0.01	0.02	0.02	0.02
	S29aaaS	400→217	83.51	28	0.001	0.003	0.003	0.005
	S29aββS	400→217	83.87	53	0.002	0.01	0.01	0.01
	S29aββR	400→217	84.03	33	0.001	0.00	0.00	0.01
S29aaaR	400→217	84.91	59	0.002	0.01	0.01	0.01	
Diasteranos	D27βaS	372→259	ND	-	-	-	-	
	D27βaR	372→259	ND	-	-	-	-	
	C30TP1	414→259	ND	-	-	-	-	
	C30TP2	414→259	ND	-	-	-	-	

Muestra de roca MRF-11.

Muestra: MRF-11 (Cuitiva-Boyacá)								
Familia	Compuesto	Transición (M+ →191)	tr (min)	Área (Cuentas)	Concentración (µg analito/ kg roca)			
					5β(H)-Colano	d2-C27ααα(20R)-Colestano	d4-C27ααα(20R)-Colestano	d2-C29ααα(20R)-Etilcolestano
Triterpanos	TR19	262→191	50.94	87	0.03	0.1	0.1	0.1
	TR20	276→191	54.74	672	0.3	0.8	0.8	0.8
	TR21	290→191	58.37	908	0.4	1.1	1.0	1.0
	TR22	304→191	61.48	228	0.1	0.3	0.3	0.3
	TR23	318→191	64.98	1173	0.5	1.4	1.3	1.3
	TR24	332→191	66.75	575	0.2	0.7	0.7	0.7
	TR25S	346→191	70.24	157	0.1	0.2	0.2	0.2
	TR25R	346→191	70.31	178	0.1	0.2	0.2	0.2
	TR26S	360→191	72.69	128	0.05	0.1	0.1	0.1
	TR26R	360→191	72.87	139	0.1	0.2	0.2	0.2
	TR28S	388→191	77.93	47	0.002	0.005	0.005	0.01
	TR28R	388→191	78.27	56	0.002	0.01	0.01	0.01
	TR29S	402→191	79.35	44	0.002	0.01	0.01	0.01
	TR29R	402→191	79.78	49	0.002	0.01	0.01	0.01
	TR30S	416→191	ND	-	-	-	-	-
	TR30R	416→191	ND	-	-	-	-	-
	TR31S	430→191	ND	-	-	-	-	-
	TR31R	430→191	ND	-	-	-	-	-
Hopanos	TS	370→191	80.23	1693	0.1	0.2	0.2	0.2
	TM	370→191	80.18	1660	0.1	0.2	0.2	0.2
	H28	384→191	ND	-	-	-	-	-
	H29	398→191	84.80	1031	0.04	0.1	0.1	0.1
	H30	412→191	87.57	419	0.02	0.05	0.05	0.05
	H31S	426→191	90.57	143	0.006	0.02	0.02	0.02
	H31R	426→191	90.94	78	0.003	0.01	0.01	0.01
	H32S	440→191	93.27	52	0.002	0.01	0.01	0.01
	H32R	440→191	93.84	41	0.002	0.005	0.005	0.005
	H33S	454→191	ND	-	-	-	-	-
	H33R	454→191	ND	-	-	-	-	-
	H34S	468→191	ND	-	-	-	-	-
	H34R	468→191	ND	-	-	-	-	-
	H35S	482→191	ND	-	-	-	-	-
	H35R	482→191	ND	-	-	-	-	-
Esteranos	S21	288→217	62.09	601	0.023	0.07	0.07	0.07
	S22	302→217	65.99	281	0.01	0.03	0.03	0.03
	D27βaS	372→217	75.43	675	0.03	0.08	0.08	0.08
	D27βaR	372→217	76.24	426	0.0165	0.05	0.05	0.05
	D27αβS	372→217	76.98	122	0.005	0.01	0.01	0.01
	D27αβR	372→217	77.36	351	0.01	0.04	0.04	0.04
	S27aaaS	372→217	79.34	351	0.01	0.04	0.04	0.04
	S27αββS	372→217	79.78	156	0.01	0.02	0.02	0.02
	S27aaaR	372→217	80.29	390	0.02	0.05	0.04	0.04
	D28aaaS	386→217	81.70	68	0.003	0.01	0.01	0.01
	D28αββR	386→217	81.94	204	0.01	0.02	0.02	0.02
	D28αββS	386→217	82.16	101	0.004	0.01	0.01	0.01
	D28aaaR	386→217	82.76	134	0.01	0.02	0.02	0.02
	D29S	400→217	79.56	398	0.02	0.05	0.05	0.05
	S29aaaS	400→217	83.48	140	0.005	0.02	0.02	0.02
	S29αββS	400→217	83.84	182	0.01	0.02	0.02	0.02
	S29αββR	400→217	84.03	129	0.005	0.01	0.01	0.01
	S29aaaR	400→217	84.87	156	0.01	0.02	0.02	0.02
Diasteranos	D27βaS	372→259	75.44	42	0.002	0.005	0.005	0.005
	D27βaR	372→259	76.27	34	0.001	0.004	0.004	0.004
	C30TP1	414→259	ND	-	-	-	-	-
	C30TP2	414→259	ND	-	-	-	-	-

Muestra de roca MRF-12.

Muestra: MRF-12 (Cuitiva-Boyacá)								
Familia	Compuesto	Transición (M+ →191)	tr (min)	Área (Cuentas)	Concentración (µg analito/ kg roca)			
					5β(H)-Colano	d2-C27aaa(20R)-Colestano	d4-C27aaa(20R)-Colestano	d2-C29aaa(20R)-Etilcolestano
Triterpanos	TR19	262→191	50.93	72	0.003	0.01	0.01	0.02
	TR20	276→191	54.71	190	0.01	0.03	0.03	0.05
	TR21	290→191	58.37	317	0.01	0.04	0.04	0.1
	TR22	304→191	61.48	151	0.01	0.02	0.02	0.04
	TR23	318→191	64.98	1428	0.1	0.2	0.2	0.3
	TR24	332→191	66.75	807	0.04	0.1	0.1	0.2
	TR25S	346→191	70.23	315	0.01	0.04	0.04	0.08
	TR25R	346→191	70.31	356	0.02	0.05	0.05	0.09
	TR26S	360→191	72.69	225	0.01	0.03	0.03	0.05
	TR26R	360→191	72.86	215	0.01	0.03	0.03	0.05
	TR28S	388→191	77.93	129	0.01	0.02	0.02	0.03
	TR28R	388→191	78.25	145	0.01	0.02	0.02	0.04
	TR29S	402→191	79.36	118	0.01	0.02	0.02	0.03
	TR29R	402→191	79.75	134	0.01	0.02	0.02	0.03
	TR30S	416→191	ND	-	-	-	-	-
	TR30R	416→191	ND	-	-	-	-	-
TR31S	430→191	ND	-	-	-	-	-	
TR31R	430→191	ND	-	-	-	-	-	
Hopanos	TS	370→191	80.23	7487	0.3	1.0	1.0	1.8
	TM	370→191	80.19	7712	0.3	1.1	1.0	1.9
	H28	384→191	ND	-	-	-	-	-
	H29	398→191	84.83	4153	0.2	0.6	0.6	1.0
	H30	412→191	87.58	201	0.01	0.03	0.03	0.05
	H31S	426→191	90.59	46	0.002	0.01	0.01	0.01
	H31R	426→191	90.97	35	0.002	0.005	0.005	0.01
	H32S	440→191	ND	-	-	-	-	-
	H32R	440→191	ND	-	-	-	-	-
	H33S	454→191	ND	-	-	-	-	-
	H33R	454→191	ND	-	-	-	-	-
	H34S	468→191	ND	-	-	-	-	-
	H34R	468→191	ND	-	-	-	-	-
	H35S	482→191	ND	-	-	-	-	-
	H35R	482→191	ND	-	-	-	-	-
	Esteranos	S21	288→217	62.11	702	0.03	0.1	0.1
S22		302→217	65.96	513	0.02	0.1	0.1	0.1
D27βaS		372→217	75.43	984	0.04	0.1	0.1	0.2
D27βaR		372→217	76.26	620	0.03	0.1	0.1	0.2
D27αβS		372→217	77.00	207	0.01	0.03	0.03	0.05
D27αβR		372→217	77.39	253	0.01	0.03	0.03	0.1
S27aaaS		372→217	79.36	320	0.01	0.04	0.04	0.1
S27αββS		372→217	79.79	232	0.01	0.03	0.03	0.1
S27aaaR		372→217	80.29	373	0.02	0.05	0.05	0.1
D28aaaS		386→217	ND	-	-	-	-	-
D28αββR		386→217	81.92	188	0.01	0.03	0.02	0.05
D28αββS		386→217	82.14	159	0.01	0.02	0.02	0.04
D28aaaR		386→217	82.79	74	0.003	0.01	0.01	0.02
D29S		400→217	79.56	533	0.02	0.1	0.1	0.1
S29aaaS		400→217	83.50	70	0.003	0.01	0.01	0.02
S29αββS		400→217	83.86	119	0.01	0.02	0.02	0.03
S29αββR		400→217	84.03	80	0.004	0.01	0.01	0.02
S29aaaR		400→217	84.87	75	0.003	0.01	0.01	0.02
Diasteranos	D27βaS	372→259	ND	-	-	-	-	
	D27βaR	372→259	ND	-	-	-	-	
	C30TP1	414→259	ND	-	-	-	-	
	C30TP2	414→259	ND	-	-	-	-	

Muestra de roca MRF-13.

Muestra: MRF-13 (Cuitiva-Boyacá)								
Familia	Compuesto	Transición (M+ →191)	tr (min)	Área (Cuentas)	Concentración (µg analito/ kg roca)			
					5β(H)-Colano	d2-C27aaa(20R)-Colestano	d4-C27aaa(20R)-Colestano	d2-C29aaa(20R)-Etilcolestano
Triterpanos	TR19	262→191	ND	-	-	-	-	-
	TR20	276→191	54.74	687	0.01	0.03	0.02	0.04
	TR21	290→191	58.36	875	0.01	0.03	0.03	0.05
	TR22	304→191	61.47	266	0.003	0.01	0.01	0.01
	TR23	318→191	64.96	1468	0.02	0.05	0.05	0.08
	TR24	332→191	66.74	544	0.01	0.02	0.02	0.03
	TR25S	346→191	70.23	523	0.01	0.02	0.02	0.03
	TR25R	346→191	ND	-	-	-	-	-
	TR26S	360→191	72.68	206	0.003	0.01	0.01	0.01
	TR26R	360→191	72.86	181	0.002	0.01	0.01	0.01
	TR28S	388→191	77.93	153	0.002	0.01	0.01	0.01
	TR28R	388→191	78.24	94	0.001	0.003	0.003	0.01
	TR29S	402→191	79.38	125	0.002	0.005	0.005	0.01
	TR29R	402→191	79.78	75	0.001	0.003	0.003	0.004
	TR30S	416→191	82.08	87	0.001	0.003	0.003	0.005
	TR30R	416→191	82.50	72	0.001	0.003	0.003	0.004
TR31S	430→191	ND	-	-	-	-	-	
TR31R	430→191	ND	-	-	-	-	-	
Hopanos	TS	370→191	80.23	2972	0.04	0.1	0.1	0.2
	TM	370→191	80.18	2990	0.04	0.1	0.1	0.2
	H28	384→191	84.25	77	0.001	0.003	0.003	0.004
	H29	398→191	84.82	1888	0.02	0.1	0.1	0.1
	H30	412→191	87.56	308	0.004	0.01	0.01	0.02
	H31S	426→191	90.54	118	0.001	0.004	0.004	0.006
	H31R	426→191	90.93	97	0.001	0.004	0.004	0.005
	H32S	440→191	93.22	64	0.001	0.002	0.002	0.003
	H32R	440→191	93.83	53	0.001	0.002	0.002	0.003
	H33S	454→191	ND	-	-	-	-	-
	H33R	454→191	ND	-	-	-	-	-
	H34S	468→191	ND	-	-	-	-	-
	H34R	468→191	ND	-	-	-	-	-
	H35S	482→191	ND	-	-	-	-	-
	H35R	482→191	ND	-	-	-	-	-
	Esteranos	S21	288→217	62.08	264	0.01	0.04	0.04
S22		302→217	ND	-	-	-	-	-
D27βaS		372→217	75.41	284	0.01	0.05	0.05	0.02
D27βaR		372→217	76.24	210	0.01	0.04	0.03	0.01
D27αβS		372→217	77.03	-	-	-	-	-
D27αβR		372→217	77.37	86	0.004	0.01	0.01	0.005
S27aaaS		372→217	79.35	79	0.004	0.01	0.01	0.004
S27αββS		372→217	79.77	42	0.002	0.01	0.01	0.002
S27aaaR		372→217	80.28	78	0.004	0.01	0.01	0.004
D28aaaS		386→217	ND	-	-	-	-	-
D28αββR		386→217	ND	-	-	-	-	-
D28αββS		386→217	ND	-	-	-	-	-
D28aaaR		386→217	ND	-	-	-	-	-
D29S		400→217	79.56	230	0.01	0.04	0.04	0.01
S29aaaS		400→217	ND	-	-	-	-	-
S29αββS		400→217	83.86	46	0.002	0.008	0.007	0.003
S29αββR	400→217	84.01	27	0.001	0.005	0.004	0.001	
S29aaaR	400→217	84.84	42	0.002	0.007	0.007	0.002	
Diasteranos	D27βaS	372→259	ND	-	-	-	-	
	D27βaR	372→259	ND	-	-	-	-	
	C30TP1	414→259	ND	-	-	-	-	
	C30TP2	414→259	ND	-	-	-	-	

Muestra de roca MRF-16.

Muestra: MRF-16 (Cuitiva-Boyacá)								
Familia	Compuesto	Transición (M+ →191)	tr (min)	Área (Cuentas)	Concentración (µg analito/ kg roca)			
					5β(H)-Colano	d2-C27aaa(20R)-Colestano	d4-C27aaa(20R)-Colestano	d2-C29aaa(20R)-Etilcolestano
Triterpanos	TR19	262→191	50.94	74	0.001	0.003	0.003	0.004
	TR20	276→191	54.71	280	0.004	0.01	0.01	0.02
	TR21	290→191	58.35	284	0.004	0.01	0.01	0.02
	TR22	304→191	ND	-	-	-	-	-
	TR23	318→191	64.96	520	0.01	0.02	0.02	0.03
	TR24	332→191	66.73	250	0.003	0.01	0.01	0.01
	TR25S	346→191	70.20	68	0.001	0.002	0.002	0.004
	TR25R	346→191	70.30	104	0.001	0.004	0.004	0.006
	TR26S	360→191	72.67	54	0.001	0.002	0.002	0.003
	TR26R	360→191	72.84	65	0.001	0.002	0.002	0.004
	TR28S	388→191	ND	-	-	-	-	-
	TR28R	388→191	ND	-	-	-	-	-
	TR29S	402→191	ND	-	-	-	-	-
	TR29R	402→191	ND	-	-	-	-	-
	TR30S	416→191	ND	-	-	-	-	-
	TR30R	416→191	ND	-	-	-	-	-
	TR31S	430→191	ND	-	-	-	-	-
	TR31R	430→191	ND	-	-	-	-	-
Hopanos	TS	370→191	80.23	2972	0.04	0.1	0.1	0.2
	TM	370→191	80.18	2990	0.04	0.1	0.1	0.2
	H28	384→191	ND	-	-	-	-	-
	H29	398→191	84.82	1888	0.02	0.1	0.1	0.1
	H30	412→191	87.56	173	0.002	0.01	0.01	0.01
	H31S	426→191	90.51	28	0.0004	0.001	0.001	0.002
	H31R	426→191	90.92	29	0.0004	0.001	0.001	0.002
	H32S	440→191	ND	-	-	-	-	-
	H32R	440→191	ND	-	-	-	-	-
	H33S	454→191	ND	-	-	-	-	-
	H33R	454→191	ND	-	-	-	-	-
	H34S	468→191	ND	-	-	-	-	-
	H34R	468→191	ND	-	-	-	-	-
	H35S	482→191	ND	-	-	-	-	-
	H35R	482→191	ND	-	-	-	-	-
Esteranos	S21	288→217	62.08	189	0.01	0.03	0.03	0.01
	S22	302→217	65.96	110	0.01	0.02	0.02	0.01
	D27βaS	372→217	75.41	192	0.01	0.03	0.03	0.01
	D27βaR	372→217	76.24	105	0.005	0.02	0.02	0.01
	D27αβS	372→217	76.98	16	0.001	0.003	0.003	0.001
	D27αβR	372→217	77.39	38	0.002	0.01	0.01	0.002
	S27aaaS	372→217	79.34	113	0.006	0.02	0.02	0.01
	S27αβS	372→217	79.80	18	0.001	0.0030	0.003	0.001
	S27aaaR	372→217	80.32	75	0.004	0.01	0.01	0.004
	D28aaaS	386→217	ND	-	-	-	-	-
	D28αβR	386→217	ND	-	-	-	-	-
	D28αβS	386→217	ND	-	-	-	-	-
	D28aaaR	386→217	ND	-	-	-	-	-
	D29S	400→217	79.53	108	0.01	0.02	0.02	0.01
	S29aaaS	400→217	ND	-	-	-	-	-
	S29αβS	400→217	83.82	56	0.003	0.01	0.01	0.003
	S29αβR	400→217	84.01	33	0.002	0.006	0.005	0.002
	S29aaaR	400→217	84.88	29	0.002	0.005	0.005	0.002
Diasteranos	D27βaS	372→259	ND	-	-	-	-	
	D27βaR	372→259	ND	-	-	-	-	
	C30TP1	414→259	ND	-	-	-	-	
	C30TP2	414→259	ND	-	-	-	-	