

**CARACTERIZACIÓN MOLECULAR DE *FACIES ORGÁNICAS EN LA*
FORMACIÓN CANSONA A PARTIR DE MUESTRAS DE AFLORAMIENTO EN
LA CUENCA SINÚ-SAN JACINTO**

SANDRA MILENA RÍOS MALDONADO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
MAESTRIA EN QUIMICA
BUCARAMANGA
2014**

**CARACTERIZACIÓN MOLECULAR DE *FACIES ORGÁNICAS EN LA*
FORMACIÓN CANSONA A PARTIR DE MUESTRAS DE AFLORAMIENTO EN
LA CUENCA SINÚ-SAN JACINTO**

SANDRA MILENA RÍOS MALDONADO

**Trabajo de investigación para optar al título de
*Magíster en Química***

Directora

ELENA E. STASHENKO

Química, Ph.D.

Co-director

LEONARDO MOGOLLÓN GALVIS

M.Sc. en Biología

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

MAESTRIA EN QUIMICA

BUCARAMANGA

2014

DEDICATORIA

A Leonardo Quiroga y a mis hijos, Mariana y Juan Manuel, mis compañeros constantes. Ellos quienes siempre han confiado en mí.

A mis papás, Luis José y Martha, por todos sus esfuerzos.

AGRADECIMIENTOS

A Dios.

A los profesores, Elena E. Stashenko y Leonardo Mogollón, por todas sus recomendaciones, enseñanzas y tiempo dedicado en el desarrollo y revisión de esta investigación.

Al Químico Julián Castrillón, por su apoyo profesional en el desarrollo de la investigación.

Al personal del Laboratorio de Geoquímica y del Centro de Cromatografía y Espectrometría de Masas, CROM MASS, por brindar todos los recursos necesarios para realizar este trabajo de grado.

A la profesora Omaira Rodríguez por cuidar y educar a mis hijos, en aquellos momentos en los que mis deberes como estudiante fueron primarios.

A mis papás, Martha y Luis José, quienes fueron mi primer apoyo para llegar a ser profesional.

A Stella Vesga y Elizabeth Quiroga por su apoyo.

Por último, a Leonardo Quiroga por su paciencia, consejos, apoyo incondicional y todo el amor que me brinda.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	24
1. ESTADO DEL ARTE	27
1.1 LOS BIOMARCADORES	27
1.1.1 Definición	27
1.1.2 Isoprenoides acíclicos	28
1.1.3 Los esteranos	28
1.1.4 Los diterpanos	30
1.1.5 Los terpanos	30
1.1.6 Sesterpanos	33
1.1.7 Caracterización de las facies orgánicas a partir de los biomarcadores.	34
1.1.8 Parámetros moleculares.	37
1.1.9 Determinación y análisis de biomarcadores a partir de técnicas analíticas	38
2. CIENCIOMETRÍA	52
2.1 BASE DE DATOS WEB OF SCIENCE (<i>ISI Web of Knowledge, Thomson</i>).	53
2.2 BASE DE DATOS <i>Scopus (Elsevier)</i> .	57
3. GENERALIDADES DEL ÁREA DE ESTUDIO	63
3.1 LOCALIZACIÓN	63
3.2 ANTECEDENTES	63
3.3 IDENTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE <i>FACIES ORGÁNICAS</i>	69
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	71
4.1 MATERIALES Y REACTIVOS	71

4.1.1	Reactivos y solventes	71
4.1.2	Material de referencia certificado	71
4.1.3	Material de laboratorio	71
4.2	MUESTRAS DE AFLORAMIENTO	71
4.3	SEPARACIÓN DEL BITUMEN EN FRACCIONES	72
4.3.1	Ensayo preliminar	72
4.3.2	Extracción de bitumen	72
4.3.3	Precipitación de asfaltenos.	73
4.3.4	Cromatografía líquida en columna abierta	73
4.4	ANÁLISIS INSTRUMENTAL	73
4.4.1	Análisis de crudo total (<i>whole oil</i>).	73
4.4.2	Análisis de biomarcadores saturados por GC-MS.	73
4.4.3	Análisis de biomarcadores saturados por GC/MS/MS	74
4.5	CUANTIFICACIÓN DE BIOMARCADORES SATURADOS ANALIZADOS CON GC/MS Y GC/MS/MS.	74
5.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	76
5.1.	ENSAYO PRELIMINAR	76
5.2	PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN DE LAS FRACCIONES SEPARADAS	76
5.3	CARACTERIZACIÓN MOLECULAR DE LAS <i>FACIES</i> ORGÁNICAS	76
5.3.1	Grupo I	77
5.3.2	Grupo II.	88
5.3.3	Grupo III	101
5.4	COMPARACIÓN DE ESPECTROS OBTENIDOS A TRAVÉS DE LAS TÉCNICAS GC-MS(SIM) Y GC-MS/MS(MRM)	115
5.4.1	Terpanos tricíclicos	116
5.4.2	Terpanos pentacíclicos.	127
5.4.3	Esteranos.	134
5.5	INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS OBTENIDOS A TRAVÉS DE LA TÉCNICA GC-MS/MS(MRM)	146

5.5.1 Grupo I	147
5.5.2 Grupo II	147
5.6.3 Grupo III	165
6. CONCLUSIONES	180
BIBLIOGRAFÍA	183
ANEXOS	201

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructura de esteroides y esteranos.	28
Figura 2. Estructura básica de (a) esteranos regulares y (b) diasteranos.	29
Figura 3. Estructura de los 4-metilesteranos y dinosteranos	29
Figura 4. Ejemplos de diterpanos.	30
Figura 5. Estructura básica de (a) terpanos tricíclicos y (b) terpanos tetracíclicos.	31
Figura 6. Estructura básica de (a) terpanos pentacíclicos y (b) bacteriohopanopolioides (BPH).	32
Figura 7. Origen de los hopanos a partir de un bacteriohopanopoliol [77].	33
Figura 8. Estructura de (a) precursor del 18 α (H)-oleanano, (b) y (c) ejemplos de no hopanoides.	34
Figura 9. Ejemplos de sesterpanos.	34
Figura 10. Cambio de la estereoquímica de los esteroides con la maduración de la materia orgánica [77].	36
Figura 11. Iones-fragmento empleados en el análisis geoquímico de biomarcadores saturados.	44
Figura 12. Operación del GC/MS/MS en el modo MRM [99].	47
Figura 13. Estructura de los compuestos analizados a través de la técnica GC-MS/MS [23, 28].	49
Figura 14. Relación entre las revistas científicas y el número de publicaciones sobre los grupos de biomarcadores hopanos, esteranos y terpanos tricíclicos.	54
Figura 15. Relación entre publicaciones realizadas sobre diferentes grupos de biomarcadores, hopanos, esteranos y terpanos tricíclicos, en diferentes campos de investigación.	56

Figura 16. Relación año-número de publicaciones sobre diferentes grupos de biomarcadores, hopanos, esteranos y terpanos tricíclicos.	57
Figura 17. Relación países-número de publicaciones sobre grupos de diferentes biomarcadores, hopanos, esteranos y terpanos tricíclicos.	58
Figura 18. Relación entre las revistas científicas y el número de publicaciones sobre grupos de biomarcadores, hopanos, esteranos y terpanos tricíclicos.	59
Figura 19. Relación entre publicaciones realizadas sobre sobre los grupos de biomarcadores hopanos, esteranos y terpanos tricíclicos en diferentes campos de investigación.	60
Figura 20. Relación año-número de publicaciones sobre sobre los grupos de biomarcadores hopanos, esteranos y terpanos tricíclicos.	61
Figura 21. Relación país-número de publicaciones sobre los biomarcadores, hopanos, esteranos y terpanos tricíclicos.	62
Figura 22. Localización geográfica de la cuenca Sinú-San Jacinto [48].	64
Figura 23. Columna estratigráfica generalizada de las cuencas Sinú y San Jacinto [11].	67
Figura 24. Localización de las secciones levantadas en campo en la Cuenca Sinú-San Jacinto [75].	70
Figura 25. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método <i>whole-oil</i> , fracción saturada de la muestra AC-1.5; Sección AC.	78
Figura 26. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método <i>whole-oil</i> , fracción saturada de la muestra AC-7.5; Sección AC.	79
Figura 27. Fragmentograma de masas del ion m/z 191, muestra AC-1,5; Sección AC.	81
Figura 28. Fragmentograma de masas del ion m/z 217, muestra AC-1,5; Sección AC.	82
Figura 29. Fragmentograma de masas del ion m/z 218, muestra AC-1,5; Sección AC.	82
Figura 30. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método <i>whole-oil</i> , fracción saturada de la muestra CP-3; Sección CP.	89

Figura 31. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método <i>whole-oil</i> , fracción saturada de la muestra CP-13,5; Sección CP.	89
Figura 32. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método <i>whole-oil</i> , fracción saturada de la muestra CP-29; Sección CP.	90
Figura 33. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método <i>whole-oil</i> , fracción saturada de la muestra SC-3; Sección SC.	92
Figura 34. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método <i>whole-oil</i> , fracción saturada de la muestra SC-10,5; Sección SC.	92
Figura 35. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método <i>whole-oil</i> , fracción saturada de la muestra SC-87; Sección SC.	93
Figura 36. Fragmentograma de masas del ion m/z 191, muestra CP-32; Sección CP.	94
Figura 37. Fragmentograma de masas del ion m/z 217, muestra CP-32; Sección CP.	95
Figura 38. Fragmentograma de masas del ion m/z 218, muestra CP-32; Sección CP.	96
Figura 39. Fragmentograma de masas del ion m/z 191, muestra SC-9; sección SC.	96
Figura 40. Fragmentograma de masas del ion en m/z 217, muestra SC-9; Sección SC.	97
Figura 41. Fragmentograma de masas del ion en m/z 218, muestra SC-9; Sección SC.	97
Figura 42. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método <i>whole-oil</i> , fracción saturada de la muestra AP-89,2; Sección AP.	102
Figura 43. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método <i>whole-oil</i> , fracción saturada de la muestra AP-114; Sección AP.	102
Figura 44. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método <i>whole-oil</i> , fracción saturada de la muestra AP-170; Sección AP.	103
Figura 45. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método <i>whole-oil</i> , fracción saturada de la muestra CCL-3; Sección CCL.	104

Figura 46. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método <i>whole-oil</i> , fracción saturada de la muestra CCL-12,5; Sección CCL.	104
Figura 47. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método <i>whole-oil</i> , fracción saturada de la muestra CCL-15; Sección CCL.	105
Figura 48. Fragmentograma de masas del ion m/z 191, muestra AP-114; Sección AP.	106
Figura 49. Fragmentograma de masas del ion en m/z 217, muestra AP-114; Sección AP.	107
Figura 50. Fragmentograma de masas del ion m/z 218, muestra AP-87,5; Sección AP.	107
Figura 51. Fragmentograma de masas del ion m/z 191, muestra CCL-15; Sección CCL.	108
Figura 52. Fragmentograma de masas del ion m/z 217, muestra CCL-15; Sección CCL.	109
Figura 53. Fragmentograma de masas del ion m/z 218, muestra CCL-15; Sección CCL.	109
Figura 54. Fragmentograma de masas del ion en m/z 191, muestra AP-132; Sección AP.	116
Figura 55. Perfil cromatográfico obtenido por MRM para los terpanos tricíclicos C_{19} , muestra AP-132; Sección AP.	117
Figura 56. Perfil cromatográfico obtenido por MRM para los terpanos tricíclicos C_{20} , muestra AP-132; Sección AP.	117
Figura 57. Perfiles cromatográficos obtenidos por MRM para los terpanos tricíclicos: A. C_{21} y B. C_{22} , muestra AP-132; Sección AP.	118
Figura 58. Perfiles cromatográficos obtenidos por MRM para los terpanos tricíclicos: A. C_{23} y B. C_{24} , muestra AP-132; Sección AP.	118
Figura 59. Fragmentograma de masas en el ion m/z 191, muestra SC-21; Sección SC.	120

Figura 60. Perfil cromatográfico obtenido por MRM para los terpanos tricíclicos C ₁₉ ; A. Ventana de tiempos de retención 55-67,5 min y B. Ventana de tiempos de retención 68,5-81 min; muestra SC-21; sección SC.	121
Figura 61. Perfil cromatográfico obtenido por MRM para los terpanos tricíclicos C ₂₀ : A. Ventana de tiempos de retención 61-73 min y B. Ventana de tiempos de retención 73-85,5 min; muestra SC-21; sección SC.	121
Figura 62. Perfiles cromatográficos obtenidos por MRM para los terpanos tricíclicos C ₂₁ : A. Ventana de tiempos de retención 64-76 min y B. Ventana de tiempos de retención 76,5-89 min; muestra SC-21; sección SC.	122
Figura 63. Perfiles cromatográficos obtenidos por MRM para los terpanos tricíclicos: A. C ₂₂ ; B. C ₂₃ y C. C ₂₄ , muestra SC-21; Sección SC.	123
Figura 64. Perfiles cromatográficos obtenidos por MRM para los terpanos tricíclicos: A. C ₂₅ y B. C ₂₆ ; muestra SC-21; Sección SC.	124
Figura 65. Perfil cromatográfico obtenido por MRM para los terpanos tricíclicos C ₂₇ : A. Ventana de tiempos de retención: 76,5-89 min y B. Ventana de tiempos de retención: 88,5-101 min; muestra SC-21; Sección SC.	125
Figura 66. Perfiles cromatográficos obtenidos por MRM para los terpanos tricíclicos C ₂₈ , C ₂₉ y C ₃₀ , muestra SC-21; Sección SC.	126
Figura 67. Perfiles cromatográficos obtenidos por MRM para los terpanos tricíclicos: A. C ₃₁ y B. C ₃₂ , muestra SC-21; Sección SC.	127
Figura 68. Perfiles cromatográficos obtenidos por MRM para los terpanos tricíclicos: A. C ₃₃ y B. C ₃₄ , muestra SC-21; Sección SC	128
Figura 69. Fragmentograma de masas del ion en <i>m/z</i> 191, muestra CP-15; Sección CP.	129
Figura 70. Perfil MRM de los hopanos C ₂₇ ; muestra CP-15; Sección CP.	129
Figura 71. Perfiles cromatográficos MRM, hopanos: A. C ₂₈ , B. C ₂₉ y C. C ₃₀ ; muestra CP-15; Sección CP.	131
Figura 72. Perfiles cromatográficos MRM, de hopanos: A. C ₃₁ y B. C ₃₂ ; muestra CP-15, sección CP.	132

Figura 73. Perfiles cromatográficos MRM, hopanos: A. C ₃₃ y B. C ₃₄ ; muestra CP-15; Sección CP.	133
Figura 74. Perfil cromatográfico MRM, hopanos C ₃₅ , muestra CP-15; Sección CP.	133
Figura 75. Fragmentograma de masas de los iones en <i>m/z</i> 217; Sección CP, muestra CP-15.	135
Figura 76. Perfil cromatográfico MRM, esteranos C ₂₂ , muestra CP-15; Sección CP.	135
Figura 77. Perfiles cromatográficos MRM, de esteranos: A. C ₂₃ , B. C ₂₄ y C. C ₂₅ ; muestra CP-15; Sección CP.	137
Figura 78. Perfil cromatográfico MRM, esteranos C ₂₆ ; muestra CP-15; Sección CP.	138
Figura 79. Perfil cromatográfico MRM, esteranos C ₂₇ , muestra CP-15; Sección CP.	139
Figura 80. Perfil cromatográfico MRM, esteranos C ₂₈ , muestra CP-15; Sección CP.	140
Figura 81. Perfil cromatográfico MRM, esteranos C ₂₉ , muestra CP-15; Sección CP.	141
Figura 82. Perfil cromatográfico MRM, esteranos C ₃₀ , muestra CP-15; Sección CP.	142
Figura 83. A. Fragmentograma de masas de los iones en <i>m/z</i> 259 y B. Perfil cromatográfico MRM, diasteranos C ₃₀ ; muestra SC-21; Sección SC.	144
Figura 84. Perfiles cromatográficos MRM, diasteranos: A. C ₂₉ y B. C ₂₈ ; muestra CP-15, Sección CP.	145
Figura 85. Perfil cromatográfico MRM, diasteranos C ₂₇ ; muestra CP-15; sección CP.	146
Figura 86. Perfil cromatográfico MRM de los terpanos tricíclicos C ₁₉ , muestra SC-22,5; Sección SC.	148
Figura 87. Perfil cromatográfico MRM de los terpanos tricíclicos C ₂₀ , muestra SC-22,5; Sección SC.	148

Figura 88. Perfil cromatográfico MRM de los terpanos tricíclicos C ₂₃ , muestra SC-22,5; Sección SC.	149
Figura 89. Perfil cromatográfico MRM de los esteranos C ₃₀ , muestra SC-6,5; Sección SC.	149
Figura 90. Perfil cromatográfico MRM de los metilesteranos C ₃₀ , muestra SC-21; Sección SC.	150
Figura 91. Perfil cromatográfico MRM de los metilesteranos C ₃₀ , muestra CP-9; Sección CP.	151
Figura 92. Perfil cromatográfico MRM de los homohopanos C ₃₄ , muestra SC-22,5; Sección SC.	151
Figura 93. Perfil cromatográfico MRM de los homohopanos C ₃₅ , muestra SC-22,5; Sección SC.	152
Figura 94. Perfil cromatográfico MRM de los esteranos C ₂₉ , muestra CP-15; Sección CP.	153
Figura 95. Perfil cromatográfico MRM de los esteranos C ₂₇ , muestra CP-15; Sección CP.	153
Figura 96. Perfil cromatográfico MRM de los diasteranos C ₂₉ , muestra CP-15; Sección CP.	154
Figura 97. Perfil cromatográfico MRM de los diasteranos C ₂₇ , muestra CP-15; Sección CP.	154
Figura 98. Perfil cromatográfico MRM de los hopanos C ₂₇ , muestra SC-22,5; Sección SC.	155
Figura 99. Perfil cromatográfico MRM de los homohopanos C ₃₂ , muestra CP-15; Sección CP.	155
Figura 100. Perfil cromatográfico MRM de los homohopanos C ₃₃ , muestra CP-15; Sección CP.	156
Figura 101. Perfil cromatográfico MRM de los homohopanos C ₃₄ , muestra CP-15; Sección CP.	156

Figura 102. Perfil cromatográfico MRM de: A. Hopanos C ₃₀ , transición metaestable 412→191; B. Transición metaestable 412→369 y C. Transición metaestable 412→397, muestra SC-21; Sección SC.	158
Figura 103. Comparación de los perfiles cromatográfico MRM de las transiciones metaestables 412→191, 412→369 y 412→397, muestra SC-21; Sección SC.	159
Figura 104. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 330→287, muestra CP-16,7; Sección CP.	159
Figura 105. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 330→287, muestra SC-87.	160
Figura 106. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 330→191, muestra CP-9; Sección CP.	161
Figura 107. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 330→191, muestra SC-21; Sección SC.	161
Figura 108. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 276→247, muestra CP-9; Sección CP.	162
Figura 109. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 274→231, muestra SC-21.	162
Figura 110. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 412→369, muestra CP-9; Sección CP.	163
Figura 111. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 412→369, muestra SC-87; Sección SC.	164
Figura 112. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 426→383, muestra CP-9, Sección CP.	164
Figura 113. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 426→383, muestra SC-87; Sección SC.	165
Figura 114. Perfil cromatográfico MRM de los terpanos tricíclicos C ₁₉ , muestra AP-170; Sección AP.	166
Figura 115. Perfil cromatográfico MRM de los terpanos tricíclicos C ₂₀ , muestra AP-170; Sección AP.	166

Figura 116. Perfil cromatográfico MRM de los terpanos tricíclicos C ₂₃ , muestra AP-170; Sección AP.	166
Figura 117. Perfil cromatográfico MRM de los esteranos C ₃₀ , muestra AP-170; Sección AP.	167
Figura 118. Perfil cromatográfico MRM de los metilesteranos C ₃₀ , muestra CCL-3; Sección CCL.	168
Figura 119. Perfil cromatográfico MRM de los metilesteranos C ₃₀ , muestra AP-172; Sección AP.	168
Figura 120. Perfil cromatográfico MRM de los esteranos C ₂₉ , muestra AP-132,5; Sección AP.	169
Figura 121. Perfil cromatográfico MRM de los diasteranos C ₂₉ , muestra AP-132,5; Sección AP.	170
Figura 122. Perfil cromatográfico MRM de los esteranos C ₂₇ , muestra AP-132,5; Sección AP.	170
Figura 123. Perfil cromatográfico MRM de los diasteranos C ₂₇ , muestra AP-132,5; Sección AP.	170
Figura 124. Perfil cromatográfico MRM de los hopanos C ₂₇ , muestra AP-132,5; Sección AP.	171
Figura 125. Perfil cromatográfico MRM de los homohopanos C ₃₂ , muestra AP-168; Sección AP.	172
Figura 126. Perfil cromatográfico MRM de los homohopanos C ₃₃ , muestra AP-168; Sección AP.	172
Figura 127. Perfil cromatográfico MRM de los homohopanos C ₃₅ , muestra AP-168; Sección AP.	173
Figura 128. Perfil cromatográfico MRM de: A. Hopanos C ₃₀ , transición metaestable 412→191; B. Transición metaestable 412→369 y C. Transición metaestable 412→397; muestra CCL-0,8; Sección CCL.	174
Figura 129. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 330→287, muestra CCL-0,8; Sección CCL.	175

Figura 130. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 330→191, muestra CCL-3; Sección CCL.	175
Figura 131. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 330→191, muestra AP-172; Sección AP.	176
Figura 132. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 276→247, muestra AP-172; Sección AP.	176
Figura 133. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 276→247, muestra CCL-4,5; Sección CCL.	177
Figura 134. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 274→231, muestra CCL-3; Sección CCL.	177
Figura 135. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 274→231, muestra AP-172; Sección AP.	178
Figura 136. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 412→369, muestra CCL-3; Sección CCL.	178
Figura 137. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 426→383, muestra CCL-0,8; Sección CCL.	179

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Relaciones moleculares empleadas como índice de madurez.	39
Tabla 2. Relaciones moleculares empleadas para reconstruir ambientes de depósito.	40
Tabla 3. Transiciones monitoreadas a través de la técnica GC-MS/MS/MRM [1, 28, 116, 122].	49
Tabla 4. Transiciones metaestables monitoreadas por GC-MS/MS-MRM.	75
Tabla 5. Relaciones moleculares de alcanos e isoprenoides, Sección AC.	79
Tabla 6. Relaciones moleculares de alcanos e isoprenoides, sección CP.	90
Tabla 7. Relaciones moleculares de alcanos e isoprenoides, Sección SC.	93
Tabla 8. Relaciones moleculares de alcanos e isoprenoides, Sección AP.	103
Tabla 9. Relaciones moleculares de alcanos e isoprenoides, sección AP.	105
Tabla 10. Esteranos C ₂₆ identificados presuntivamente en la muestra CP-15; Sección CP.	138
Tabla 11. Esteranos C ₂₇ identificados presuntivamente en la muestra CP-15; Sección CP.	139
Tabla 12. Esteranos C ₂₈ identificados presuntivamente en la muestra CP-15; Sección CP.	140
Tabla 13. Esteranos C ₂₉ identificados presuntivamente en la muestra CP-15; Sección CP.	141
Tabla 14. Esteranos C ₃₀ identificados presuntivamente en la muestra CP-15; Sección CP.	143
Tabla 15. Parámetros moleculares calculados a partir de las alturas cromatográficas.	147

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Facies orgánicas identificadas en la Formación Cansona.	202
Anexo B. Resultados de las pruebas de COT.	204
Anexo C. Composición de las fracciones separadas por cromatografía en columna. Las resinas se reportan junto con los asfaltenos, sin embargo, estos últimos compuestos se separan del bitumen antes de aplicar esta técnica.	206
Anexo D. Biomarcadores identificados y cuantificados por GC/MS/SIM	209
Anexo E. Distribución de parámetros moleculares en diagrama bidimensional.	211
Anexo F. Parámetros moleculares.	219

RESUMEN

TÍTULO: CARACTERIZACIÓN MOLECULAR DE *FACIES ORGÁNICAS EN LA FORMACIÓN CANSONA* A PARTIR DE MUESTRAS DE AFLORAMIENTO EN LA CUENCA SINÚ-SAN JACINTO*

AUTOR: SANDRA MILENA RÍOS MALDONADO**

PALABRAS CLAVE: Formación Cansona; biomarcadores; GC-MS; espectrometría de masas tándem; SIM; MRM.

DESCRIPCIÓN:

La Cuenca Sinú-San Jacinto, un área ubicada al noroeste colombiano, ha sido el centro de numerosos estudios con el fin de evaluar su potencial petrolífero; en este marco, se identificó la Formación Cansona como una de las rocas que pueden generar hidrocarburos en el área. El análisis de muestras de afloramiento de la Formación a través de técnicas como la pirólisis y petrografía orgánica, permitió establecer la presencia de cinco facies orgánicas, caracterizadas según el concepto de Jonnes.

Esta investigación profundiza en la definición de las *facies* orgánicas realizada hasta el momento, mediante la integración de biomarcadores saturados, específicamente, de compuestos de las familias de los terpanos y esteranos. El análisis de biomarcadores presentes en el extracto y en la fracción saturada, se realizó a través de técnicas de análisis instrumental, concretamente, la cromatografía de gases con detector de ionización en llama (GC/FID); la cromatografía de gases acoplada a un detector selectivo de masas (GC-MS), con analizador cuadrupolar (Q) y cromatografía de gases acoplada a un sistema de masas tándem, GC-MS/MS, de tres cuadrupolos (QQQ).

La comparación de los perfiles cromatográficos, obtenidos por las técnicas GC-MS-SIM y GC-MS/MS/MRM, permitió establecer que la técnica GC-MS/MS/MRM fue superior en cuanto a su especificidad; esta característica, permitió observar una cantidad superior de compuestos, que no se vislumbraban a través del modo de operación SIM, debido a su baja concentración o debido a su coelución con otros biomarcadores presentes en concentración mayor en los extractos.

* Trabajo de investigación

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Maestría en Química. Directora Elena E. Stashenko Química, Ph.D. Co-director Leonardo Mogollón Galvis M.Sc. en Biología

ABSTRACT

TITLE: CARACTERIZACIÓN MOLECULAR DE *FACIES ORGÁNICAS EN LA FORMACIÓN CANSONA* A PARTIR DE MUESTRAS DE AFLORAMIENTO EN LA CUENCA SINÚ-SAN JACINTO

AUTHOR: SANDRA MILENA RÍOS MALDONADO**

KEYWORDS: Formación Cansona; biomarkers; GC-MS; tandem mass spectrometry; SIM; MRM.

DESCRIPTION:

The Sinú-San Jacinto basin an area located in the Northwestern part of Colombia, has been the focus of numerous studies in order to assess their petroleum potential, in this context, the Cansona Formation have been identified as one of the source rock. The analysis of outcrop samples through techniques such as pyrolysis and organic petrography allowed to stablish the presence of five organic facies, characterized according to the concept of Jonnes.

This research explores the definition of organic facies conducted so far, through the integration of saturated biomarkers, specifically, compounds of the families of terpanes and steranes. The biomarker analysis in the extract and in the saturated fraction is performed through instrumental analysis techniques, which are gas chromatography with flame ionization detector (GC/FID), gas chromatography coupled to a selective mass spectrometry detector (GC-MS) with quadrupole analyzer (Q) and gas chromatography coupled to a tandem mass system, GC-MS/ MS with three quadrupoles (QQQ).

Comparing the chromatographic profiles obtained by GC-MS-SIM and GC-MS/MS/MRM techniques, was possible to establish that GC-MS/MS/MRM technique was superior in terms of specificity; this feature allowed to observe a higher amount of compounds which weren't visualized by SIM mode operation, due to low concentration or because of its co-elution with other biomarkers present in greater concentration in the extracts.

* Master's Thesis

** Faculty of Sciences. School Chemical. Magister Chemical. Directora Elena E. Stashenko Química, Ph.D. Co-director Leonardo Mogollón Galvis M.Sc. en Biología

INTRODUCCIÓN

La geoquímica es una rama de la geología que ha ganado mayores espacios en los programas de exploración y producción de hidrocarburos, gracias al desarrollo de herramientas analíticas de mayor sensibilidad y resolución como la cromatografía de gases y la cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas. La principal aplicación de dichas técnicas en esta área, se orienta a la identificación y cuantificación de compuestos presentes en el crudo y extractos de la roca fuente en cantidades traza, que se llaman los biomarcadores o fósiles moleculares.

El interés suscitado por el estudio de los biomarcadores se origina en la información valiosa que se puede obtener con su aplicación en la investigación de cuencas sedimentarias. Estos compuestos permiten realizar la caracterización de la materia orgánica depositada en términos de madurez, ambiente de depósito, edad geológica y realizar estudios de correlación crudo-roca fuente.

La Cuenca Sinú-San Jacinto, un área ubicada al noroeste colombiano, ha sido el centro de numerosos estudios con el fin de evaluar su potencial petrolífero; en este marco, se identificó la Formación Cansona como una de las rocas que pueden generar hidrocarburos en el área. El análisis de muestras de afloramiento de la Formación a través de técnicas como la pirólisis y petrografía orgánica, permitió establecer la presencia de cinco facies orgánicas, caracterizadas según el concepto de Jonnes [75]. Con su delimitación, se definió para la Formación, los intervalos que representan la mayor prospectividad en cuanto a la generación de hidrocarburos y las variaciones en el sentido vertical y lateral.

Posteriormente, Reyes *et al.* [86] realizaron un estudio de correlación entre fluidos de pozo y rezumaderos de la cuenca Sinú-San Jacinto con extractos de roca de la formación Cansona. Empleando parámetros moleculares, caracterizaron seis secciones estratigráficas; según el análisis geoquímico, hay una variabilidad en cuanto al origen, ambiente de depósito y madurez de la materia orgánica. La correlación genética entre las secciones muestreadas y los fluidos fue positiva y permitió con base en sus características definir 3 grupos.

En la presente investigación, se realizó el estudio de biomarcadores presentes en los extractos obtenidos a partir de muestras de afloramiento de la Formación Cansona. Las muestras estudiadas provienen de diferentes localidades del área Sinú-San Jacinto, y fueron adquiridas entre los meses de abril y mayo del 2010. Previamente, se determinó su contenido de carbono orgánico, con base en éste, se seleccionó un grupo de muestras que fue sometido a un proceso de extracción de bitumen [75].

Este trabajo profundiza en la definición de las *facies* orgánicas realizada hasta el momento, mediante la integración de biomarcadores saturados, específicamente, de compuestos de las familias de los terpanos y esteranos, se resalta el análisis de biomarcadores del tipo diterpanos y sesterpanos, los cuales aportaron mayor información sobre el origen de la materia orgánica depositada en la formación.

El análisis de biomarcadores presentes en el extracto y en la fracción saturada, se realizó a través de técnicas de análisis instrumental, concretamente, la cromatografía de gases con detector de ionización en llama (GC/FID); la cromatografía de gases acoplada a un detector selectivo de masas (GC/MS), con analizador cuadrupolar (Q) y cromatografía de gases acoplada a un sistema de masas tándem, GC/MS/MS, de tres cuadrupolos (QQQ). La cuantificación de los biomarcadores presentes en la fracción saturada se realizó utilizando el método cromatográfico de patrón interno.

La aplicación de las técnicas GC/MS y GC/MS/MS en este estudio, permitió observar las ventajas del uso de una técnica *tándem* en el análisis de una matriz tan compleja, principalmente, debido a la mejora en la especificidad que contribuye a una interpretación más exacta de los parámetros moleculares.

Esta investigación presenta un marco teórico sobre los compuestos bajo estudio, las técnicas de análisis (GC/MS y GC/MS/MS), un marco de antecedentes, la metodología, análisis de resultados y, finalmente, las conclusiones y recomendaciones. Con los resultados de este estudio, se espera contribuir al conocimiento del potencial petrolífero de la Cuenca y al desarrollo de técnicas de análisis instrumental, para el análisis de este tipo de compuestos.

Este trabajo se ejecutó con el aporte financiero del proyecto de investigación “Modelamiento geológico para la reducción de riesgo exploratorio costa afuera”, ECOPETROL S.A., convenio UIS-ICP número 001 de 2003 y el Centro de Cromatografía y Espectrometría de Masas, CROM-MASS, adscrito a la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander, contrato ANH-Colciencias RC-747-2009. Los ensayos preliminares, preparación de muestras y análisis a través de la técnica GC-MS/SIM, se llevaron a cabo en el Laboratorio de Geoquímica adscrito al Instituto Colombiano del Petróleo, ECOPETROL S.A. La preparación de muestras y análisis a través de la técnica GC-MS/MS/MRM se realizó en el Centro de Cromatografía y Espectrometría de Masas, CROM-MASS, adscrito a la Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander.

1. ESTADO DEL ARTE

1.1 LOS BIOMARCADORES

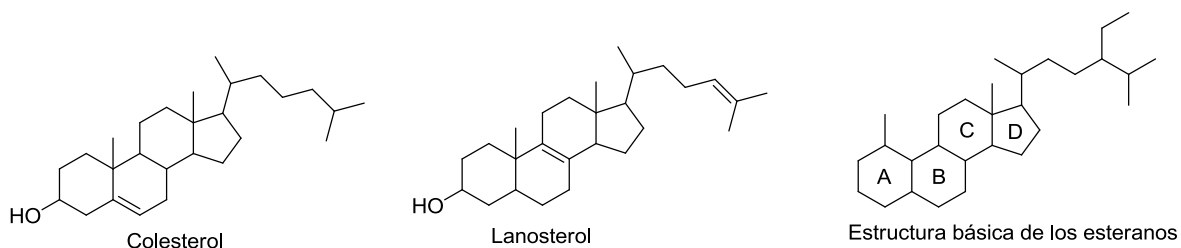
1.1.1 Definición. Los biomarcadores son compuestos orgánicos, también conocidos como “fósiles moleculares”, su origen se extiende a los lípidos que hicieron parte de diversas formas de vida que existieron sobre la Tierra millones de años atrás. Estos lípidos “escaparon” al proceso de remineralización de la materia orgánica y se incorporaron a los sedimentos posteriormente, a pesar de las reacciones de oxidación, reducción, sulfurización y de reordenamiento, entre otras, asociadas al proceso de enterramiento y maduración de la materia orgánica; su estructura básica se preservó casi en su totalidad. Esta característica se ha convertido en una herramienta de gran utilidad al posibilitar trazar la historia de un crudo o del bitumen extraído de una muestra de roca sedimentaria a través del registro geológico para establecer información sobre la materia orgánica de la cual proviene; condiciones químicas y físicas del ambiente de depósito como la litología, pH, nivel de oxigenación (condiciones *Redox*), salinidad y temperatura, edad geológica y nivel de biodegradación. Una aplicación muy importante en la industria del petróleo es correlacionar o establecer vínculo genético entre crudos o entre “crudo-roca fuente” (roca sedimentaria con potencial para generar hidrocarburos). Los biomarcadores se encuentran en el aceite crudo y en la roca sedimentaria, enlazados químicamente con el querógeno o junto con otros hidrocarburos *in situ*, formando una solución conocida mejor como bitumen [106].

Según origen y estructura, los biomarcadores se agrupan en familias, entre estas, los terpanos y los esteranos son los compuestos con mayor aplicación en la exploración de hidrocarburos.

1.1.2 Isoprenoides acíclicos. Los precursores biológicos de estos compuestos, son triterpanos, que constan de seis unidades de isopreno C₅. En este grupo, los biomarcadores de mayor importancia son el pristano y el fitano, se originan a partir del arreglo diagenético de la clorofila presente en organismos fototrópicos y bacterioclorofilas a y b [78].

1.1.3 Los esteranos. Estos compuestos se derivan de los esteroides presentes en organismos eucariotas: plantas superiores, protozoarios y algas, entre otros. Hoy en día, aún no se ha establecido con certeza su origen a partir de bacterias [71, 72]. En su estructura base, se observa la conservación casi completa del esqueleto de los esteroides precursores, esta consiste de cuatro anillos, entre éstos, el D está formado por cinco átomos de carbono (**Figura 1**) [111, 114].

Figura 1. Estructura de esteroides y esteranos.

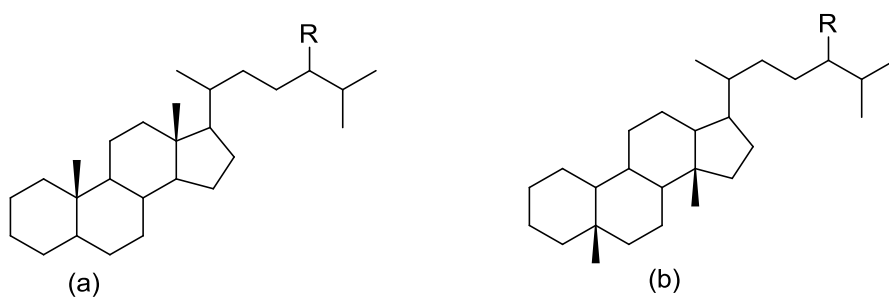


Se han identificado cuatro precursores principales de los esteranos, que contienen 27, 28, 29 y 30 átomos de carbono, los cuales se presentan en numerosos organismos fotosintéticos. Con base en la estructura y estereoquímica, estos compuestos se han organizado en tres grupos: (1) Los esteranos regulares, (2) Los diasteranos y (3) Los 4-metilesteranos.

(1) Los esteranos regulares presentan en su estructura, en la posición 14 y 17, hidrógenos con la configuración $\alpha\alpha$ o $\beta\beta$, respectivamente.

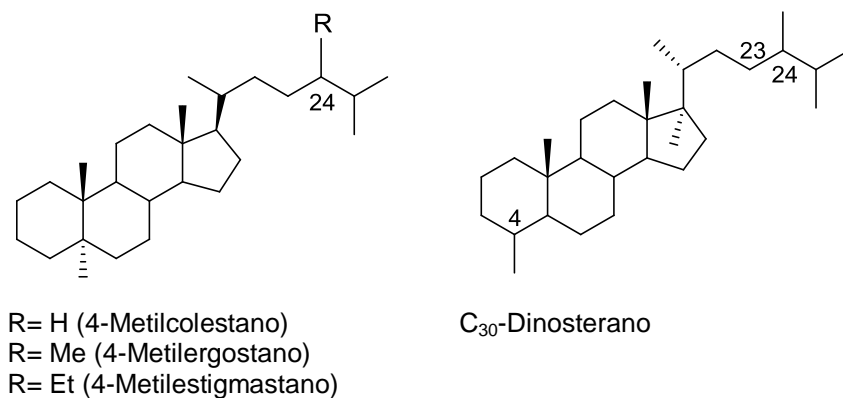
(2) Los diasteranos son hidrocarburos con la estructura mostrada en la **Figura 2**, no tienen un precursor biológico directo, sino que se forman a partir del rearrreglo diagenético de los esteranos regulares.

Figura 2. Estructura básica de (a) esteranos regulares y (b) diasteranos.



(3) Los 4-metilesteranos, una tercera serie de alquilesteranos, poseen un grupo metilo en la posición 4. Los precursores biológicos de estos compuestos parecen ser los dinoflagelados, organismos que contienen concentraciones altas de esteroides con el esqueleto del 4-metilcolestano, 4-metilergostano y 4-metilestigmastano (**Figura 3**).

Figura 3. Estructura de los 4-metilesteranos y dinosteranos

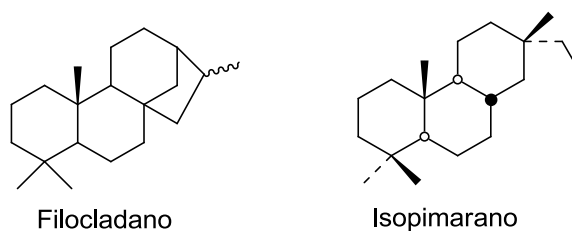


Los dinosteranos, un grupo distinto de 4-metilesteranos (4 α ,23,24-trimetilcolestano), poseen un patrón único de alquilación de la cadena lateral con un grupo metilo adicional en la posición C-23 (**Figura 3**). Su precursor biológico

es el *dinosterol*, que se encuentra mayoritariamente en las especies dinoflageladas.

1.1.4 Los diterpanos. Son compuestos tri- y tetracíclicos formados por 19 a 20 átomos de carbono, se asocian principalmente con las resinas y ceras (presentes en las hojas) de plantas vasculares como las coníferas, una clase de gimnospermas. Los ácidos diterpénicos son los componentes principales de las resinas, su reducción, durante la diagénesis, da origen a los hidrocarburos bi-, tri y tetracíclicos. Ejemplos de estos compuestos son el labdano, isopimarano, rimuano y filocladano (**Figura 4**) [53].

Figura 4. Ejemplos de diterpanos.



1.1.5 Los terpanos. Son moléculas cuyo origen biológico se relaciona principalmente con las bacterias, cianobacterias y plantas terrestres; constan de tres grupos de compuestos, los terpanos tricíclicos, tetracíclicos y pentacíclicos.

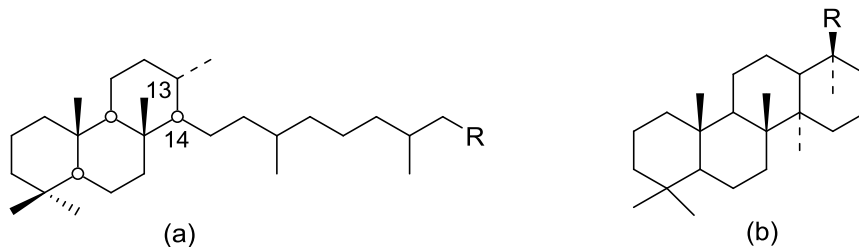
- **Terpanos tricíclicos.** Estos compuestos también conocidos como 13 β (H),14 α (H)-quelantanos, se presentan en una serie pseudohomóloga, que va desde C₁₉ hasta C₅₄ debido a la longitud de la cadena lateral isoprenoide (**Figura 5**). En las posiciones C-13 y C-14 presentan hidrógenos, que dependiendo de su orientación espacial, dan origen a isómeros con las configuraciones $\beta\alpha$, $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$ y $\beta\beta$. En la roca fuente inmadura son abundantes los compuestos con la isomería $\beta\alpha$ y $\alpha\alpha$, sin embargo, con el incremento de la madurez térmica de la materia orgánica, los compuestos con la configuración $\beta\alpha$ llegan a predominar. Aquellos,

con 25 o más átomos de carbono, tienen en su cadena lateral un centro quiral en C-22, que da origen a los isómeros R- y S- [44].

Los terpanos tricíclicos se han encontrado en rocas fuente y crudos de origen lacustre, marino y terrestre. El precursor biológico de estos compuestos aún no se ha establecido con exactitud; se presume, que aquellos con menos de 30 átomos de carbono, provienen de un isoprenoide conocido como triciclohexaprenol, que puede estar presente en las bacterias; no obstante, se ha encontrado una relación estrecha entre los terpanos tricíclicos presentes en crudo y los microfósiles de un alga primitiva conocida como *tasmanita*. En crudos de origen marino predomina el miembro C₂₃, mientras que los miembros C₁₉ y C₂₀ son más abundantes en crudos terrestres [77].

- **Terpanos tetracíclicos.** Estos compuestos constan de cuatro anillos, se originan a partir de la ruptura térmica del anillo terminal de los hopanos pentacíclicos (**Figura 5**). Esta serie comprende compuestos con 24 a 27 átomos de carbono, estos son altamente resistentes a la biodegradación, por tanto, su concentración se incrementa con el aumento de la madurez térmica de la materia orgánica [44].

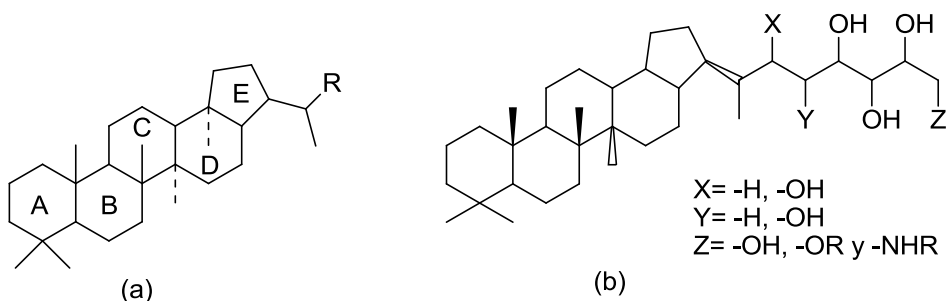
Figura 5. Estructura básica de (a) terpanos tricíclicos y (b) terpanos tetracíclicos.



- **Terpanos pentacíclicos.** Los terpanos pentacíclicos poseen entre 27 y 35 átomos de carbono, como su nombre lo indica, su estructura básica consta de

cinco anillos (**Figura 6**). El anillo E, es un miembro formado por cinco átomos de carbono, a excepción del gamacerano, que posee seis átomos de carbono. Existen dos fuentes biológicas para estos compuestos, que los permiten agrupar en hopanoides y no hopanoides.

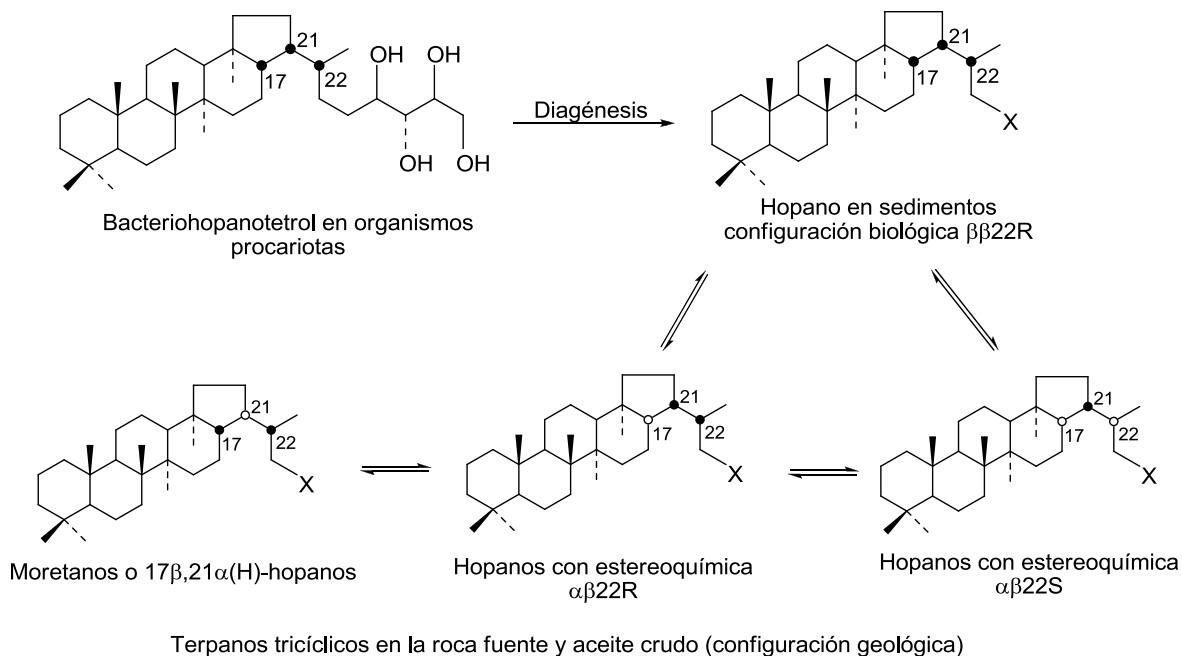
Figura 6. Estructura básica de (a) terpanos pentacíclicos y (b) bacteriohopanopoliol (BPH).



Los hopanoides. Estos compuestos se derivan de los bacteriohopanopoliol (BHP), moléculas presentes en la membrana celular de organismos procariontas (**Figura 6**). Como consecuencia del enterramiento y maduración de la materia orgánica, la configuración biológica de los BHP cambia para dar origen a moléculas con la estereoquímica $17\alpha(H)21\beta(H)$, a las que se les denominan simplemente hopanos o $17\alpha(H)$ hopanos, y a los moretanos, moléculas con la estereoquímica $17\beta(H)21\alpha(H)$ (**Figura 7**) [14].

En los hopanos, cada homólogo difiere en la extensión de la cadena lateral que está sobre el anillo E. Los compuestos con más de 30 átomos de carbono (C_{31} - C_{40}) se conocen como homohopanos u hopanos extendidos, donde el prefijo *homo* se refiere a grupos metileno adicionales unidos al hopano C_{30} .

Figura 7. Origen de los hopanos a partir de un bacteriohopanopoliol [77].



No hopanoides. La fuente principal de estos compuestos son triterpenoides presentes en plantas superiores como el β -amirin, taraxerol, lupeol, betulin, entre otros; en su gran mayoría, poseen 6 átomos de carbono en el anillo E. Ejemplos de algunos de estos compuestos, empleados en el análisis geoquímico, son el oleanano, lupano y taraxastano (**Figura 8**). La presencia de estos biomarcadores en un crudo o roca sedimentaria, indica el aporte de materia orgánica terrestre a los sedimentos [53].

1.1.6 Sesterpanos. Estos compuestos también se conocen como des-A-triterpenoides, se presume, que se originan durante la diagénesis a partir de la oxidación de los triterpenoides pentacíclicos presentes en las plantas superiores de la clase angiospermas; este proceso conduce a la ruptura del anillo A de los precursores. En la **Figura 9** se muestra la estructura de algunos de estos compuestos [53].

Figura 8. Estructura de (a) precursor del 18 α (H)-oleanano, (b) y (c) ejemplos de no hopanoides.

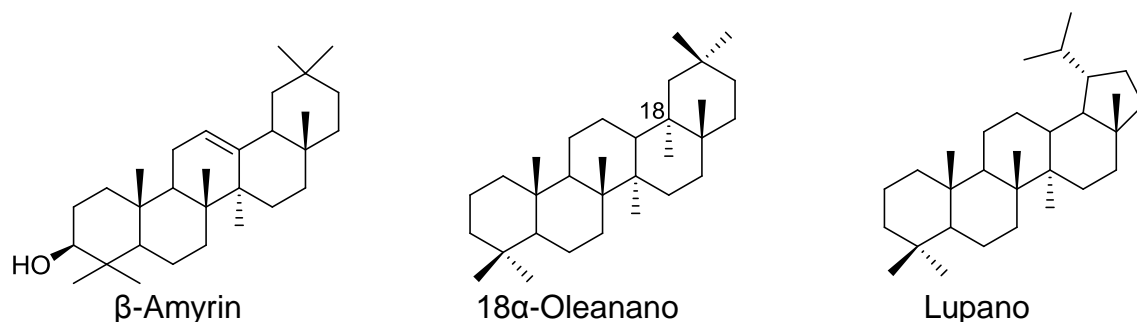
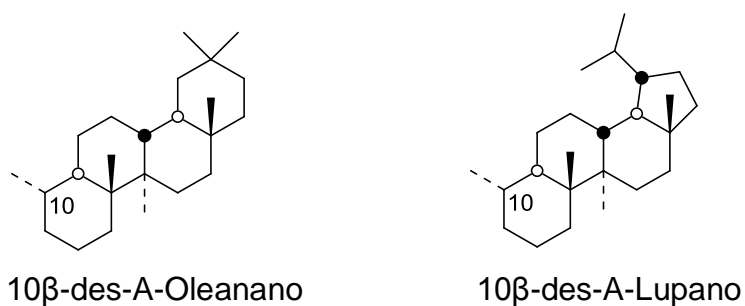


Figura 9. Ejemplos de sesterpanos.



1.1.7 Caracterización de las facies orgánicas a partir de los biomarcadores.

Una *facie* orgánica, es una subdivisión dentro de una roca sedimentaria que puede ser diferenciada de otras adyacentes, por las características de la materia orgánica que contiene. La identificación de las *facies* orgánicas presentes en la roca sedimentaria, permite establecer el tipo y la cantidad de hidrocarburos que se pueden generar, reconstruir condiciones paleoambientales del medio de depósito como la salinidad, la profundidad de la columna de agua, entre otras [29, 44].

De igual manera que las *facies* orgánicas, los biomarcadores, a través de su estructura, facilitan trazar la geohistoria de la materia orgánica depositada en la roca sedimentaria y caracterizarla en términos de ambiente, origen, madurez térmica, edad geológica, calidad y estimar el potencial de generación de crudo. La aplicación de esta herramienta en el estudio de la roca sedimentaria, hace posible

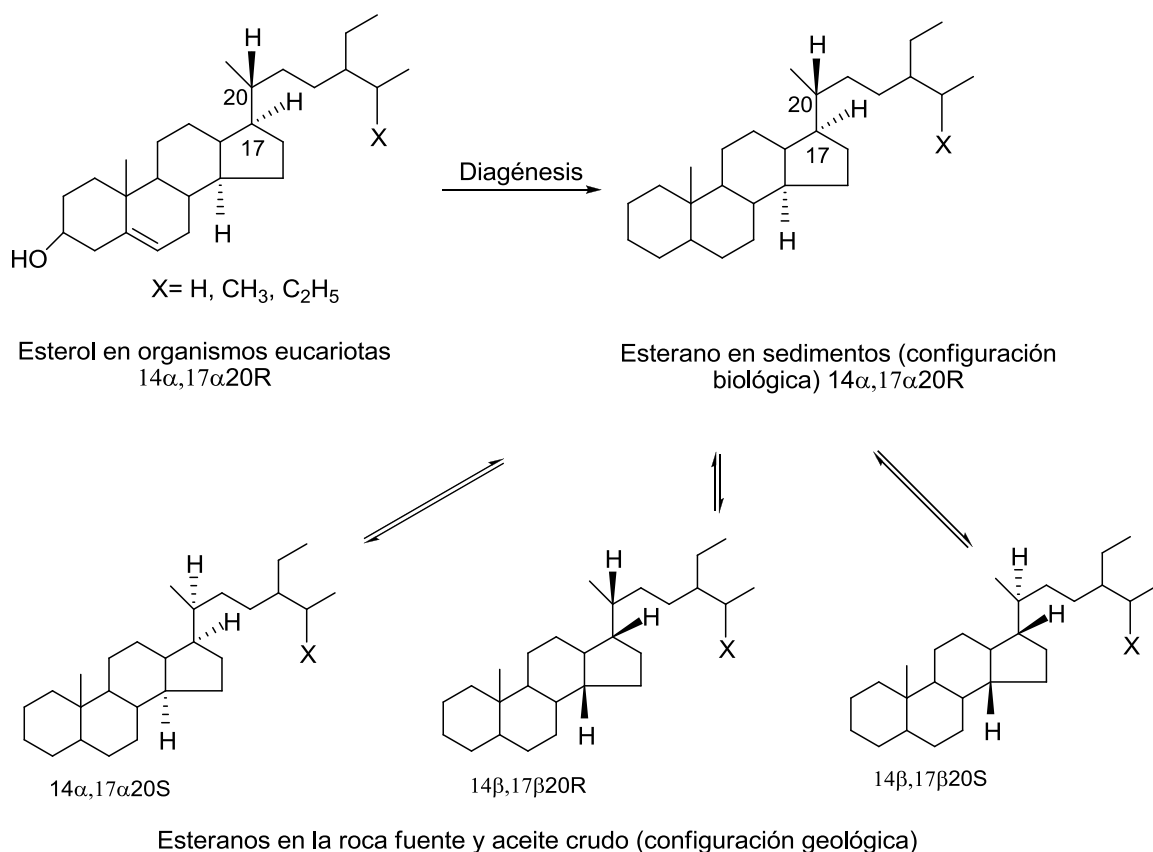
reconocer, con mayor sensibilidad, las variaciones en el sentido lateral y vertical en los sedimentos depositados.

Biomarcadores como indicadores de madurez. Con el enterramiento de los sedimentos, los biomarcadores están sujetos a una serie de reacciones de transformación, las cuales usualmente modifican su estereoquímica, sin que se cambie la estructura principal de la molécula. Estas reacciones son dependientes del tiempo y la temperatura, por lo tanto, pueden ser usadas para monitorear la madurez de los sedimentos y del crudo presente en la roca [77].

En la **Figura 10**, se muestra el cambio en la estereoquímica de los esteroides, precursores biológicos de los esteranos, con la madurez. Los esteroides presentan la configuración $8\beta,9\alpha,10\beta(\text{CH}_3),13\beta(\text{CH}_3),14\alpha,17\alpha(\text{H})20\text{R}$ en los organismos vivos, la maduración de la materia orgánica en la etapa conocida como diagénesis, produce la pérdida de esta estereoespecificidad biológica, particularmente, en posiciones C-5, C-14, C-17 y C-20, lo que genera un amplio rango de isómeros, tal como se observa en la **Figura 10** [114].

El bacteriohopanotetrol, estructura parental de los organismos procariotas, presenta la estereoquímica o configuración biológica $17\beta,21\beta(\text{H})$. Con el enterramiento y calentamiento de la materia orgánica (maduración) este arreglo es termodinámicamente inestable, por tanto, sucede la transformación de su estructura para dar origen a los hopanoides con la estereoquímica más estable: esta configuración se encuentra en crudos y rocas fuente maduras [14].

Figura 10. Cambio de la estereoquímica de los esteroides con la maduración de la materia orgánica [77].



Reconstrucción paleoambiental a partir de biomarcadores. Los ambientes de depósito, además de ser hábitats en los que proliferan determinadas formas de vida, son lugares en los que suceden procesos sedimentarios. Estos escenarios se diferencian de los ambientes contiguos por sus características físicas y químicas como la litología, pH, potencial *redox*, etc.; estas condiciones influirán en las transformaciones, que experimentará la materia orgánica allí depositada, inclusive, posterior a su enterramiento [61, 62].

Los biomarcadores presentes en la roca fuente, permiten reconstruir el ambiente de depósito, ya que a partir de algunos de estos compuestos, se pueden determinar características como el tipo de minerales sedimentados y la salinidad;

además, la catálisis inorgánica del medio y el nivel de oxigenación promueven que muchos de estos compuestos se encuentren en mayor o menor concentración o ausentes en la roca fuente, de tal forma, que a través de su cuantificación y el cálculo de relaciones entre estos, se han logrado reconstruir estos escenarios [14, 42, 53]. Sin embargo, hay biomarcadores que, con sólo definir su presencia en el crudo o bitumen, indican un ambiente de depósito específico, el ejemplo es el 24-*n*-propilcolestano, compuesto indicador del ambiente de depósito marino [26, 77].

1.1.8 Parámetros moleculares. El monitoreo de iones fragmento característicos en espectros de masas, permite estimar la abundancia relativa y absoluta de los biomarcadores. Esta información puede ser empleada, posteriormente, para calcular los parámetros moleculares también conocidos como relaciones diagnóstico de biomarcadores (RD).

Los parámetros moleculares relacionan la concentración, área o altura de un pico cromatográfico de uno o varios biomarcadores. El empleo de estas relaciones conduce a disminuir errores de tipo sistemático e instrumental o efectos de la matriz [111].

La roca sedimentaria, como se mencionó previamente, presenta toda una variedad de características tanto del ambiente de depósito como de la materia orgánica, que pueden ser definidas, con el empleo de las relaciones diagnóstico. Entre estas relaciones, se encuentran los parámetros de madurez, estos “miden” el nivel de madurez térmica de la materia orgánica, de tal forma, que se pueden identificar diferentes etapas del proceso de maduración de la materia orgánica: inmadura, madurez temprana, en ventana de generación o estados más avanzados de madurez como la biodegradación. Estos parámetros se basan en la abundancia relativa del isómero no biológico, más estable térmicamente, en relación al isómero con la estereoquímica del precursor original (biológico). En las

Tablas 1 y 2, se resumen algunos de los parámetros empleados para evaluar el estado de maduración de la materia orgánica y otras características asociadas como el origen, ambiente de depósito, etc [94,96,97].

1.1.9 Determinación y análisis de biomarcadores a partir de técnicas analíticas. La caracterización geoquímica de la materia orgánica contenida en la roca sedimentaria permite evaluar los componentes moleculares presentes en ésta y, en consecuencia, estimar muchas de sus características, tales como el nivel de madurez térmica, edad y ambiente de depósito; por tanto, el análisis geoquímico se ha constituido en una etapa clave para el éxito en la exploración de hidrocarburos [13, 32].

La ruta geoquímica comprende varias técnicas analíticas; este estudio se centra en la cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama (FID), en la cual se aplica el método de crudo total "*whole oil*"; la cromatografía de gases acoplada a un detector selectivo de masas (MSD), con analizador cuadrupolar (Q), y la cromatografía de gases acoplada a un sistema de masas tándem (GC/MS/MS), de tres cuadrupolos (QQQ).

Cromatografía de gases de crudo total

Las parafinas, lineales y ramificadas, son uno de los grupos de hidrocarburos que se encuentra en mayor abundancia en el crudo o bitumen, generalmente, en el rango de C₄ a C₃₅; no obstante, la cantidad de compuestos en la muestra depende del grado de su preservación [21, 88].

Tabla 1. Relaciones moleculares empleadas como índice de madurez.

RELACIONES MOLECULARES ANALIZADAS	EFFECTO AL INCREMENTAR LA MADUREZ	INTERPRETACIÓN
Isómeros del homohopano $22S/(22S+22R)$	Aumenta	Una roca cuya relación de isómeros se encuentra entre 0.50-0.54 ha entrado en la ventana de generación de crudo, mientras que en el rango de 0.57-0.62 se ha alcanzado la fase de generación de crudo o se ha sobrepasado [16, 52].
TS/TM	Aumenta	Esta relación se mantiene constante en muestras de baja madurez y sólo se aprecian cambios significativos a niveles de madurez muy altos [49, 105].
Moretanos/Hopanos	Disminuye	Relación específica para crudos inmaduros o que se encuentran próximos a la ventana de generación. La relación disminuye desde 0.8 hasta un valor próximo a 0.15 en bitúmenes inmaduros, mientras que en crudos y rocas fuente maduras el valor mínimo es de 0.05 [78].
Tricíclicos/17- α -Hopanos	Aumenta	Durante la maduración de la matriz de kerógeno se liberan más terpanos tricíclicos que hopanos [31].
Esteranos isómeros $C_{29} \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$	Aumenta	Con el incremento de la madurez, el isómero biológico $\alpha\alpha$, cambia su estereoquímica a la forma más estable, el isómero geológico $\beta\beta$ [14].
Diasteranos/Esteranos	Aumenta	Esta relación sólo se usa cuando los crudos o bitúmenes comparados, pertenecen a la misma <i>facie</i> orgánica [77].

Tabla 2. Relaciones moleculares empleadas para reconstruir ambientes de depósito.

RELACIÓN MOLECULAR	INTERPRETACIÓN
Relación pristano/fitano (Pr/Ph)	Esta relación se emplea para caracterizar ambientes de depositación óxicos/anóxicos. No es apropiada para interpretar paleoambientes cuando se tienen muestras de baja madurez. Para muestras que se encuentran en ventana de generación de crudo, una relación mayor que 3 indica el aporte de material terrestre bajo condiciones óxicas [18, 82].
Relación de esteranos regulares/17 α -Hopanos	Refleja el aporte de organismos eucariotas y procariotas a la roca fuente. Una relación mayor o igual que 1, se entiende como una mayor contribución de materia orgánica marina. El caso contrario, una baja relación de estos compuestos sucede cuando hay un aporte de materia orgánica terrestre a la roca fuente [24].
Hopanos C ₂₉ /C ₃₀	Esta relación indica la litogía del medio de depositación, si es mayor que 1 se considera que predominan minerales carbonatados [78].
Índice de oleanano	El oleanano es un compuesto derivado de plantas superiores, su presencia en el bitumen se asocia con el origen de la materia orgánica a partir de material terrestre [21, 88].
Índice de homohopanos C ₃₅ /(C ₃₁ -C ₃₅)	La distribución relativa de estos compuestos se emplea como un índice del potencial <i>redox</i> del ambiente durante la depositación de la roca fuente. Una relación alta indica condiciones fuertemente reductora, mientras que una relación inversa es característica de ambientes subóxicos [16].

Cromatografía de gases de crudo total

Las parafinas, lineales y ramificadas, son uno de los grupos de hidrocarburos que se encuentra en mayor abundancia en el crudo o bitumen, generalmente, en el rango de C₄ a C₃₅; no obstante, la cantidad de compuestos en la muestra depende del grado de su preservación [21, 88].

Considerando que la concentración de estos compuestos en la matriz es prominente, no se requieren técnicas de sensibilidad y especificidad alta para su identificación y cuantificación. La cromatografía de gases acoplada con un detector de ionización en llama, FID, permite obtener el perfil cromatográfico completo de estos compuestos. Con esta técnica se emplea el método GC-*whole oil*, el cual, como su nombre lo indica, requiere la inyección de una muestra de crudo o bitumen para su análisis independientemente de la matriz de la cual provenga (crudo de pozo, corazones de pozo-*piston core*, crudo de rezumadero-*oil seeps*, muestras de afloramiento, etc) [8, 21].

Si bien la aplicación de la cromatografía de gases permite obtener el perfil de los hidrocarburos totales presentes en una muestra, no siempre el patrón de hidrocarburos observado en el cromatograma es bien resuelto sino que se presenta como una mezcla mejor conocida como *Unresolved Complex Mixture (UCM)* y una elevación en la línea base conocida como GC "*humps*". Estas mezclas son manifiestas principalmente en el perfil de crudos biodegradados [103, 109, 115].

Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

Los hidrocarburos derivados de esteroides y terpenos, los biomarcadores saturados, a diferencia de los alcanos, generalmente, se encuentran en cantidades traza en la matriz de origen. Ellos constituyen una pequeña fracción del crudo total, su concentración es alrededor de dos órdenes inferior a la de los compuestos más abundantes (10-10.000 ppm), por tal razón, es necesario usar

un detector más específico y selectivo tal como es el espectrómetro de masas [53, 78].

El acoplamiento de un detector de masas (MS, MSD) a un cromatógrafo de gases, permite elucidar información estructural de cada uno de los componentes que se separan en la columna cromatográfica. Un detector selectivo de masas (*Mass Selective Detector, MSD*, por sus siglas en inglés), puede operar en tres modos de adquisición de datos: universal, selectivo y específico. Los sistemas con único analizador, operan en el modo universal y selectivo, quedando la aplicación del modo específico para sistemas *tándem* [99].

En la operación de barrido completo o *full scan*, el MSD funciona como detector universal, todos los iones fragmento generados para cada uno de los analitos, que emergen de la columna cromatográfica, atraviesan el analizador (cuadrupolo, magneto, etc) y se registran en el espectro de masas. A diferencia del modo universal, la operación del MSD en modo selectivo, implica el monitoreo de iones seleccionados (*Selected Ion Monitoring, SIM*, por sus siglas en inglés). En el análisis GC/MS/SIM, el *analizador cuadrupolar* (Q) sólo atraviesan iones con una determinada relación masa/carga (m/z), característicos del analito. Para cada uno de estos iones, se realiza la reconstrucción de la corriente iónica parcial en función del tiempo, el registro resultante se llama *fragmentograma de masas* [98, 99].

Las ventajas del modo de operación SIM sobre el universal, hacen de este método el más usual para el análisis de una matriz tan compleja, como en la que se encuentran los biomarcadores. La reducción del ruido químico y la disminución en los niveles de detección permiten una identificación y cuantificación más sensible, lo cual es indispensable para definir con confianza los parámetros geoquímicos. Las diferentes familias de biomarcadores presentan estructuras distintivas que posibilitan su análisis a través de la técnica GC-MS/SIM. En este

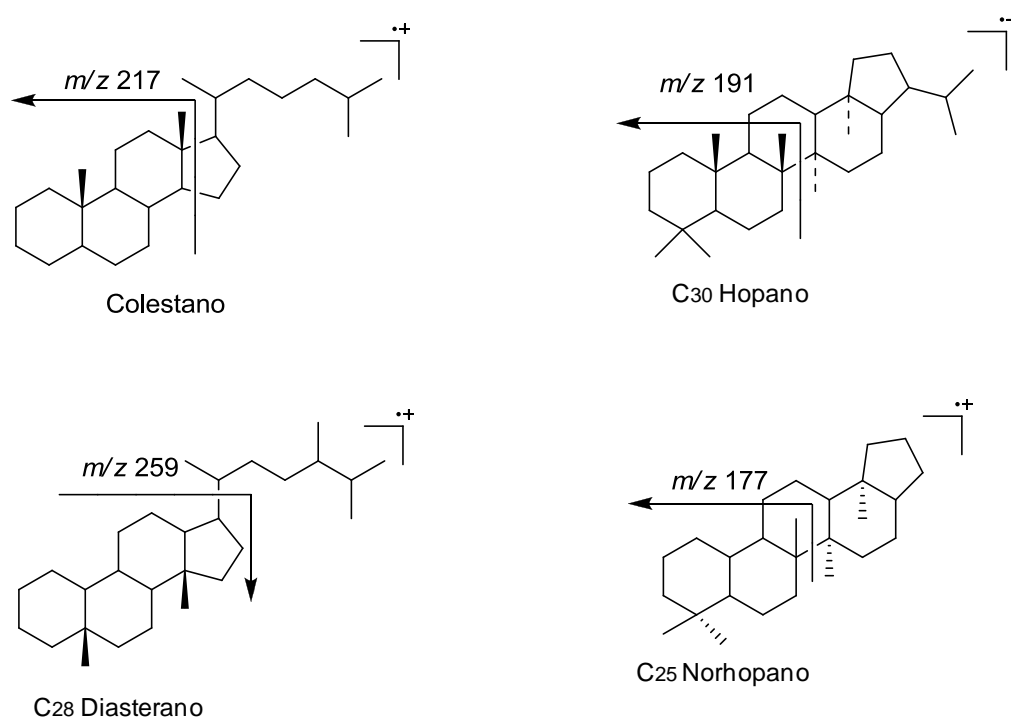
modo de operación, se reducen las múltiples superposiciones entre los compuestos eluidos en comparación con el empleo de la técnica GC-MS en modo de barrido completo [100].

La elección de las señales a monitorear, depende del patrón de fragmentación observado en el espectro de masas de estos compuestos. Al analizar el espectro de masas de los terpanos, esteranos, esteranos monoaromáticos y esteranos triaromáticos, se resalta la presencia del pico del ion molecular (M^+), un pico que corresponde a la pérdida de un radical metilo (M^+-15) y el ion pico de base [28, 67, 113].

Los iones, pico de base, son los más abundantes entre todos los que se registran en el espectro de masas, por tanto, su intensidad es un criterio de importancia para la selección [94, 96]. Para los terpanos, este ion corresponde a una relación m/z 191; para los esteranos, las relaciones son m/z 217, 218 y 259, dependiendo del isómero que se esté analizando; para los esteranos monoaromáticos, la relación m/z 253 y para los esteranos triaromáticos, la relación m/z 231 [68, 113, 118].

El ion m/z 191, se forma a partir de la ruptura del enlace entre los carbonos que se encuentran en las posiciones 9 y 11 y, 8 y 14, en el anillo C, quedando los anillos condensados (A+B) y (D+E), ambos presentes en la molécula original, sin fragmentar (**Figura 11**). En el caso de los triterpanos desmetilados, aunque se observa la presencia del ion m/z 191 en el espectro de masas, es más apropiado el monitoreo del ion m/z 177 que es de mayor intensidad y es el ion pico de base en el espectro de masas. En el caso de los norhopanos, este ion-fragmento se forma a partir de los anillos condensados (A+B); su presencia en el espectro de masas, también se extiende a los triterpanos metilados, empero estos iones se registra con una intensidad menor [113].

Figura 11. Iones-fragmento empleados en el análisis geoquímico de biomarcadores saturados.



Los iones-fragmento en m/z 217 y 218, se forman a partir de la ruptura de los enlaces entre los carbonos que se encuentran en las posiciones 13 y 17 y, 14 y 15, en el anillo D, en la gran mayoría de $14\alpha(H)$ - y $14\beta(H)$ - esteranos, quedando los anillos condensados (A+B+C) sin fragmentar (**Figura 11**). Los esteranos con la estereoquímica $\beta\alpha\alpha$ y $\alpha\alpha\alpha$, presentan el fragmento en m/z 217 como el ion pico de base, mientras que los esteranos con la estereoquímica $\alpha\beta\beta$, el ion pico de base aparece en m/z 218 [113, 114].

Cromatografía de gases acoplada a un sistema de masas tándem. El empleo de una configuración en tándem con el cromatógrafo de gases, convierte al detector selectivo de masas en un sistema de detección específico. Este sistema presenta significativas ventajas sobre el GC/MS, que consta de un solo analizador. En matrices complejas, como mezcla de crudos, la configuración

tándem permite aumentar la especificidad, la sensibilidad y la detección de compuestos a nivel de trazas [99, 100].

Dentro de los analizadores en tándem se encuentran los del triple cuadrupolo (QQQ o QqQ); este sistema consta de tres cuadrupolos en serie, que pueden operar en varios modos de adquisición de la corriente iónica: primero, el barrido completo (*full scan*); segundo, el barrido o monitoreo de iones seleccionados (*SIM*); tercero, el barrido de ion-fragmento (*product ion scan*); cuarto, el barrido del ion precursor (*parent ion scan*); quinto, el barrido de fragmento neutro (*constant neutral loss scan*) y sexto, el monitoreo de reacción múltiple (*MRM*, *Multiple Reaction Monitoring*, por sus siglas en inglés), cada uno de ellos suministra una información específica [99].

En el modo GC/MS/*SIM*, a pesar de ser un sistema de detección específico, la señal del ion seleccionado puede coincidir con la de algunas generadas por compuestos interferentes, lo que afecta la confiabilidad del análisis. Contrario a este modo de operación, el *MRM* hace del detector de masas de triple cuadrupolo un sistema específico, altamente selectivo y sensible, en lugar de monitorear los iones característicos, se hace el seguimiento de las transiciones entre los pares de iones, precursor y su producto. El primer cuadrupolo (Q1), es un analizador que opera en el modo *SIM*, filtrando iones-precursores seleccionados F1. En el segundo cuadrupolo (Q2), que tiene entrada de un gas inerte (He, Ar o N₂), o gas de colisión, los iones F1 se “activan”, por colisiones con moléculas del gas inerte, y se fragmentan. Los iones-fragmento formados en este sector, son transmitidos al tercer cuadrupolo (Q3), que opera en el modo *SIM*, filtrando un ion-producto (F2), correspondiente a una reacción de transición F1→F2. Los iones monitoreados, F1 y F2, deben ser estables y, en general, abundantes en el espectro de masas del analito. Este modo de operación aumenta la especificidad del análisis, puesto que elimina casi en su totalidad la probabilidad de que una reacción de transición del analito, coincida con la de algún compuesto

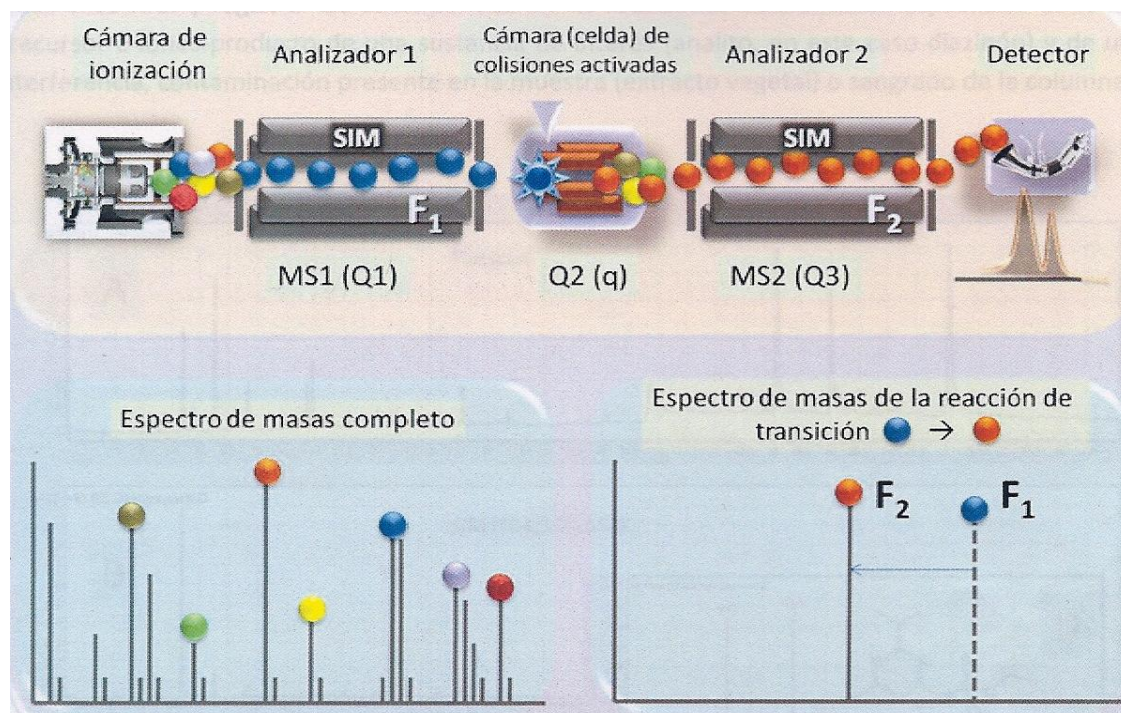
interferente, contaminante o señal de *background*. La especificidad química de este modo de operación, aumenta la relación señal/ruido (S/N, *Signal/Noise*) mucho más que cuando se usa el sistema convencional GC/MS operado en modo SIM (**Figura 12**) [98, 99].

En el análisis de los terpanos tricíclicos y pentacíclicos, a través de la técnica GC-MS/SIM, monitoreando el ion fragmento m/z 191, se presenta la coelución de algunos compuestos, específicamente, en la región del fragmentograma de masas en la que eluyen los hopanos en el rango de carbonos C_{27} - C_{35} . En otro caso, los terpanos tricíclicos saturados C_{19} , pueden presentar coelución con terpenos tricíclicos C_{19} monoinsaturados, diterpanos, metilfenantrenos y metilantracenos, compuestos que, al fragmentarse, también generan iones en m/z 191 [25, 26].

Estos problemas, entre otros, han motivado el empleo de una técnica más específica como GC-MS/MS, en el modo de adquisición *MRM*, para el análisis de las diferentes familias de biomarcadores [5, 28].

Para analizar la serie homóloga de esteranos en el rango C_{27} - C_{30} , en el modo de adquisición *MRM*, se exploran las transiciones $M^+ \rightarrow m/z$ 217. El ion producto m/z 217, proviene de la fragmentación de iones moleculares en el rango de m/z 274-428. Para los hopanos C_{27} - C_{35} , los iones precursores monitoreados se encuentran en el rango de masas, m/z 370-482, estos iones se fragmentan en un ion producto de alta intensidad con una relación m/z 191 [78, 113].

Figura 12. Operación del GC/MS/MS en el modo MRM [99].



La aplicación de la técnica GC-MS/MS, en el modo MRM, en apoyo con otras técnicas instrumentales como la resonancia magnética nuclear, *RMN*, y la espectroscopía de infrarrojo, *IR*, ha permitido la identificación de nuevos biomarcadores, por citar algunos, los hopanos hexacíclicos y sus homólogos metilados, oleananos rearrreglados, terpano tetracíclico C_{27} y terpanos tricíclicos C_{21} y C_{25} y una serie de hopanos rearrreglados dentro del rango C_{29} - C_{35} identificados como 21-metil-28-nor-hopanos; la alta especificidad de este sistema de detección, permite emplear con confianza estos compuestos en el cálculo de los parámetros moleculares [70, 87].

Transiciones monitoreadas a través de GC-MS/MS. Para este trabajo de investigación, se monitorearon transiciones metaestables de biomarcadores derivados de plantas superiores y eucariotas (dinosteranos), que se relacionan en la **Tabla 3**. La estructura de los compuestos estudiados con esta técnica, se relaciona en la **Figura 13** [9, 28, 50, 71, 112]. Se eligió como ion precursor, el ion

molecular, mientras que el ion producto, corresponde al ion pico de base en el espectro de masas o un ion representativo de abundancia alta en el espectro de masas del compuesto.

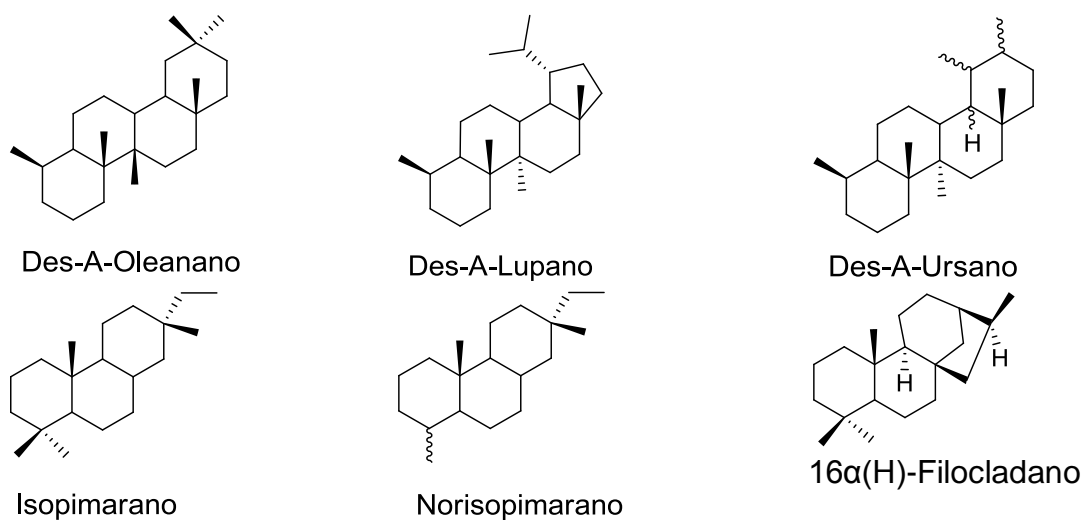
En la literatura [28] se reporta la resolución de los des-A-triterpenoides, también conocidos como terpanos tetracíclicos: des-A-oleanano (des-A-ol), des-A-ursano (des-A-u), des-A-lupano (des-A-l) y nor-des-A-ursano (nor-des-A-u), aplicando la técnica GC-MS/MS (QqQ) y monitoreando las transiciones reportadas en la tabla. En el espectro de masas del des-A-ol y des-A-u, se destacan, por su abundancia, los iones m/z 177 y 191. Aunque el des-A-l presenta en su espectro de masas una alta abundancia del ion m/z 191, su ion más intenso corresponde a la relación m/z 287, este fragmento, $[M-43]^+$, se forma por la pérdida de un radical isopropilo a partir del ion molecular [116]. En general, estos cuatro compuestos, también conocidos como terpanos tetracíclicos, se emplean en geoquímica como marcadores que indican la contribución de plantas superiores de la familia angiosperma [28].

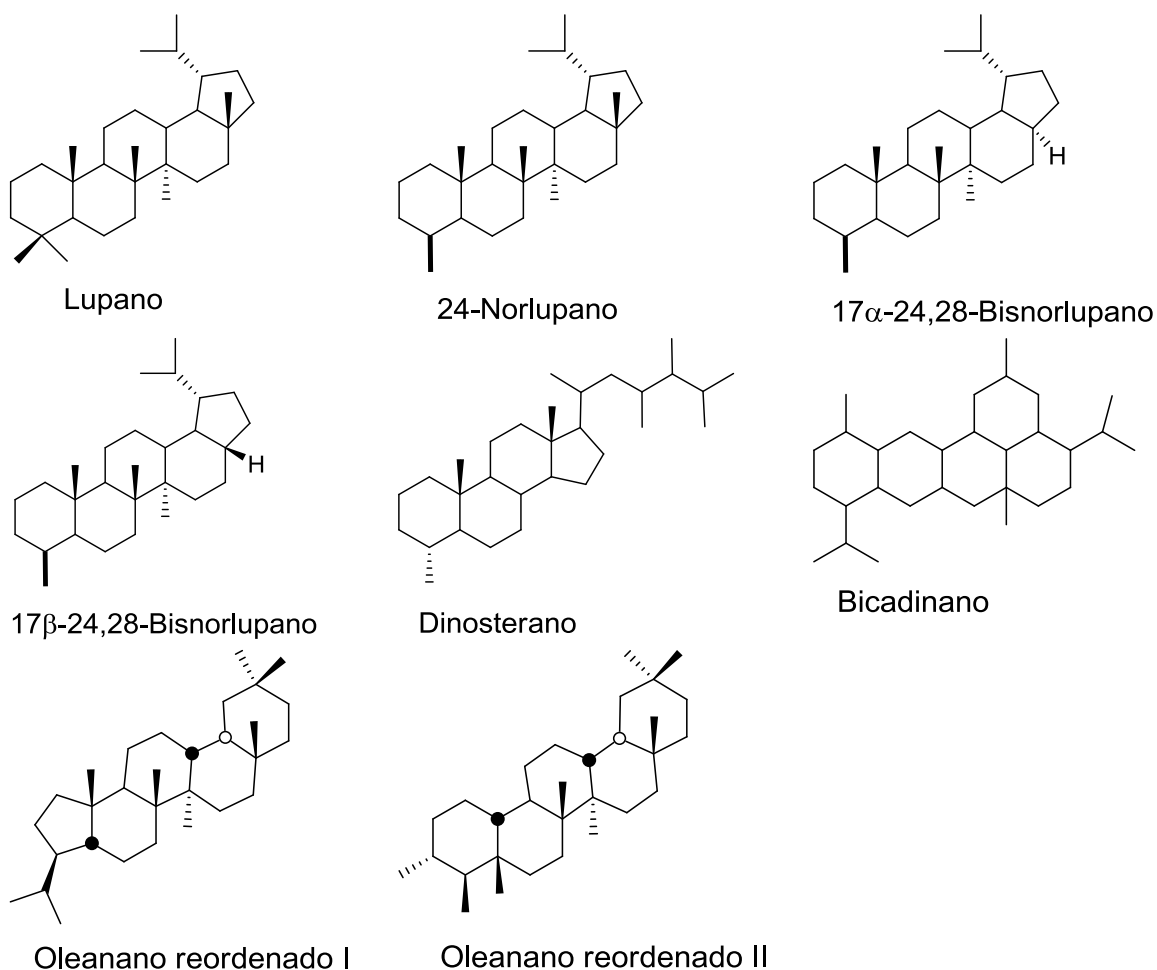
El isopimarano y el norisopimarano, diterpanos tricíclicos, poseen en su espectro de masas los iones comunes en m/z 123, 191 y 247. Para el isopimarano, el ion-precursor, es el ion molecular en m/z 276. Como ion-producto, se monitorea el fragmento m/z 247; que se forma a partir del ion molecular que pierde un radical etilo, $[M^+-29]$, y se caracteriza, por ser el ion pico de base en el espectro de masas de este compuesto. El ion-precursor del norisopimarano, en m/z 262, de acuerdo con la literatura [123], genera ion-producto en m/z 191.

Tabla 3. Transiciones monitoreadas a través de la técnica GC-MS/MS/MRM [1, 28, 116, 122].

Compuesto	Transición
Des-A-oleanano	330 → 191
Des-A-ursano/taraxastano	330 → 191
Des-A-lupano	330 → 206, 330 → 287
Nor-des-A- ursano/taraxastano	316 → 177
Isopimarano	276 → 247
Norisopimarano	262 → 191
16 α (H)-filocladano	274 → 123
Lupano	412 → 191, 412 → 369
24-Norlupano	398 → 177, 398 → 355, 412 → 191
Dinosterano	414 → 231, 414 → 98
Oleanano rearreglado I	412 → 191, 412 → 369
Oleanano rearreglado II	412 → 191
Oleanano rearreglado III	412 → 191, 412 → 342
Bicadinano	412 → 369
Bicadinanos metilados	426 → 383

Figura 13. Estructura de los compuestos analizados a través de la técnica GC-MS/MS [23, 28].





El diterpenoide tetracíclico, 16 α (H)-filocladano, registra en su espectro de masas el ion molecular, M^+ , con una relación m/z 274. La pérdida de los radicales metilo, etilo y propilo, a partir del ion molecular, da origen a los iones fragmento en m/z 259, 245 y 231, respectivamente. Otros iones característicos se producen con la ruptura de los enlaces C-C en los anillos A y D; estos iones fragmento aparecen en m/z 189 y 231. El ion pico de base y, por tanto, monitoreado como ion producto, es un catión alilo estabilizado por resonancia; se registra en m/z 123 y se forma por la ruptura de dos enlaces C-C en el anillo B de la molécula [122].

El lupano es un biomarcador que puede ser monitoreado a través de dos transiciones metaestables empleando la técnica GC-MS/MS. Los iones-

precursores en ambas reacciones, corresponden al ion molecular, M^+ , en m/z 412. El ion-producto m/z 191, es el ion pico de base del espectro de masas del lupano, su presencia se debe a la ruptura de dos enlaces C-C en el anillo C de la molécula. En este caso, el ion fragmento puede contener el anillo A y B o el anillo D y E. En la segunda transición metaestable, se monitorea como ion-producto, el ion m/z 369. Este fragmento se produce con la pérdida de un radical isopropilo a partir del ion molecular, su abundancia en el espectro de masas del lupano, es más baja en comparación con la del ion m/z 191. A pesar de esto, es un ion más específico, puesto que permite diferenciar este compuesto de otros terpanos pentacíclicos que presentan el mismo peso molecular y el mismo ion pico de base, por ejemplo, los iones presentes en el espectro de masas del oleanano [23, 69].

Los bicadinanos presentan un ion molecular intenso con una relación m/z 412. La eliminación de un radical isopropilo a partir del ion molecular, $[M^+-43]$, conduce a la formación del ion-fragmento en m/z 369. En el caso de los bicadinanos metilados, aunque no se encontró en la literatura consultada el reporte del espectro de masas, se presume que el ion-fragmento en m/z 342, también se forma por eliminación de un radical isopropilo a partir del ion molecular [9, 15, 28].

Los oleananos rearrreglados I, II y III, presentan el ion molecular en m/z 412. El ion producto m/z 191 de la primera transición metaestable, aparece como el ion pico de base en el espectro de masas de los tres compuestos. Para el oleanano rearrreglado I, el ion producto se registra en m/z 369, de la segunda transición metaestable, y se genera por la pérdida de un radical isopropilo en el anillo A, en la posición C3. El oleanano rearrreglado III, presenta otro ion producto característico con una relación m/z 342 [71].

2. CIENCIOMETRÍA

La bibliometría es una herramienta que permite la evaluación de la actividad científica en función del tiempo a través de indicadores cuantitativos. Los análisis bibliométricos consideran la ciencia como una disciplina o actividad económica, por tanto, a través de estos, se puede evaluar su desarrollo y comparar las políticas científicas de países y organizaciones [107].

Los indicadores bibliométricos se derivan del análisis de publicaciones científicas, artículos, libros, presentaciones en congresos, revisiones y patentes, y se han clasificado al menos en 30 categorías [38]:

- Indicadores de publicación miden la calidad y el impacto de las publicaciones científicas.
- Indicadores de citación determinan la cantidad y el impacto de las asociaciones o relaciones entre las publicaciones científicas.
- Indicadores de actividad proporcionan datos sobre el volumen y el impacto de las actividades de investigación mediante simples recuentos de elementos bibliográficos (palabras clave, citas, autores, etc.).
- Indicadores relacionales proponen conocer los vínculos y las interacciones entre los diferentes elementos bibliográficos mediante los conceptos de cocitación y coocurrencia, e intentan describir el contenido de las actividades y su evolución.

Con el objeto de analizar el estado actual de las investigaciones sobre los biomarcadores en el petróleo y roca fuente, se realizó un estudio bibliométrico

de la producción científica empleando dos bases de datos, *Scopus (Elsevier)* y *Web of Science (ISI Web of Knowledge, Thomson)*.

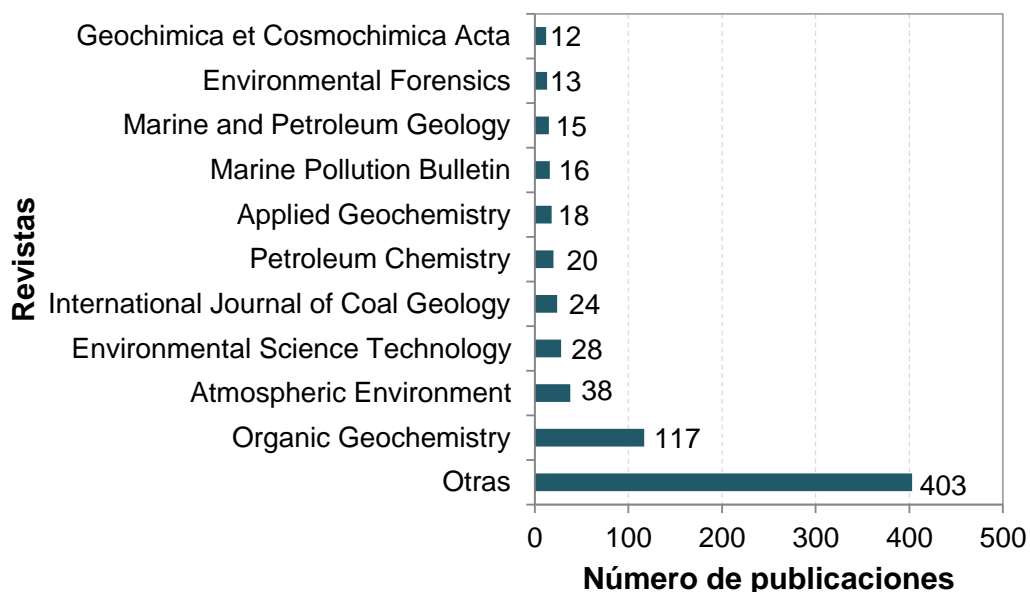
2.1 BASE DE DATOS WEB OF SCIENCE (*ISI Web of Knowledge, Thomson*).

El análisis de los artículos publicados en el periodo de 2001-2013 en las revistas científicas de mayor impacto, permitió establecer una perspectiva actualizada con respecto al desarrollo de las investigaciones en torno a los biomarcadores presentes en el petróleo y las rocas sedimentarias.

La geoquímica orgánica fue reconocida oficialmente como una geociencia, en el año de 1960, con el primer encuentro de la División Geoquímica Orgánica de la Sociedad Geoquímica. En ese entonces, no se disponía de un medio de circulación activo que difundiera los avances de esta geociencia. Sólo hasta 1977, *Irving Breger*, fundó *Organic Geochemistry*, la primera revista dirigida a difundir artículos técnicos relacionados con diferentes tópicos de la geoquímica orgánica. En la **Figura 14**, se observa, que hoy en día, *Organic Geochemistry*, se consolida como la revista con mayor número de publicaciones especializadas en la investigación de crudos, carbones, gas natural, *shales*, entre otros [54-56].

En la **Figura 15** se observa la participación de la química orgánica y analítica en el estudio de los biomarcadores. Se estima, que la geoquímica orgánica se estableció como una geociencia alrededor del año 1860, sin embargo, el interés por la caracterización, a nivel molecular, de los crudos o sedimentos se inició en los años 1920-1930. En esta etapa, *Alfreid Triebs*, un químico orgánico alemán, identificó porfirinas en crudo, *shale* y carbones, y realizó la correlación estructural entre estos compuestos y la estructura de la clorofila, de tal forma, que demostró el vínculo entre estos compuestos y aquellos presentes en seres vivos [42, 45].

Figura 14. Relación entre las revistas científicas y el número de publicaciones sobre los grupos de biomarcadores hopanos, esteranos y terpanos tricíclicos.



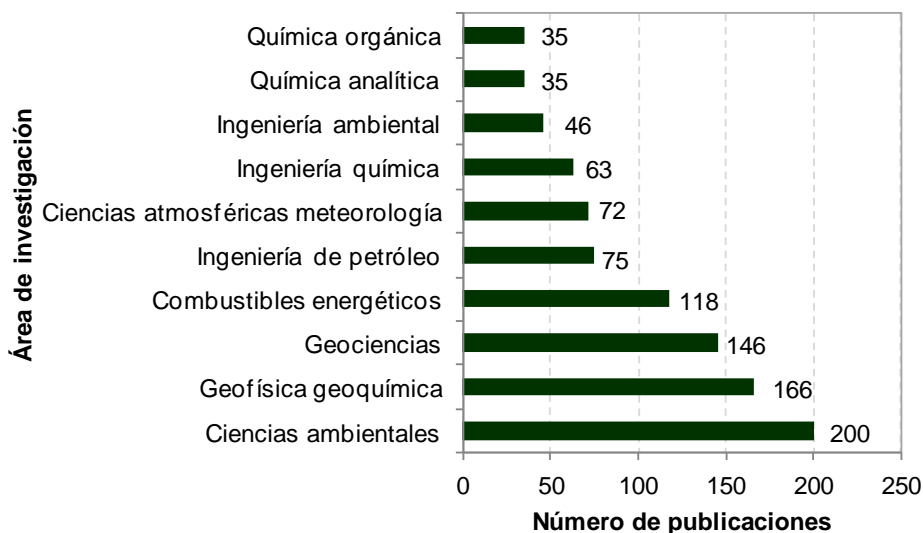
Fuente: Base de datos: *Web of Science*. Periodo de observación: 2001–2013. Consulta: 2 de agosto de 2013. Ecuación de búsqueda: TITLE-ABS-KEY("steranes OR hopanes OR tricyclic terpane").

En los siguientes años y con los avances de las técnicas analíticas como la cromatografía líquida y gaseosa y la espectrometría de masas, se identificaron nuevas familias de compuestos y de diferente complejidad estructural. Hoy en día, estas técnicas son ampliamente utilizadas para identificar series de biomarcadores como los hopanos, terpanos tricíclicos, esteranos, algunos compuestos específicos como el oleanano; establecer la composición de una serie de crudos o productos de la industria petroquímica. La complejidad de las muestras estudiadas limita, en algunos casos, la aplicación de la cromatografía en una dimensión debido a la resolución baja de estas mezclas; como se observa en muchas publicaciones en química analítica u orgánica, este problema se ha logrado resolver, en parte, con el empleo del acoplamiento GC-MS o GC-MS/MS con detectores de alta resolución (*ultrahigh-resolution Fourier-transform ion*

cyclotron resonance mass spectrometry, FT-ICR MS; quadrupole-time-of-flight, QTOF) o la cromatografía en dos dimensiones GC x GC en acople a detectores convencionales o a un detector en tándem de alta especificidad (QqQ) o a un detector de alta resolución (*Time-of-Flight Mass Spectrometry, TOFMS*). Recientemente, se ha reportado la aplicación de la técnica *GC/APCI-MS (Gas Chromatography/Atmospheric Pressure Chemical Ionization- Mass Spectrometry)*, aunque la fuente de iones fue desarrollada para el acoplamiento *LC-MS (Liquid Chromatography- Mass Spectrometry)*. Según sus autores, este acoplamiento mejora la sensibilidad del análisis y proyecta grandes resultados en el análisis de biomarcadores en petróleo [46, 60, 101, 110].

Según la base de datos *Web of Science*, en los últimos trece años, las publicaciones sobre los biomarcadores van en aumento (**Figura 16**). En décadas anteriores, las investigaciones se dirigían principalmente a identificar los diferentes tipos de biomarcadores y emplearlos en la geoquímica del petróleo, con el objeto de mejorar la eficiencia de la exploración a través de correlaciones roca-crudo, crudo-crudo, migración de crudo y geoquímica del reservorio. Ahora, el análisis de estos compuestos se ha extendido a otros campos como la ingeniería ambiental, ciencias ambientales y atmosféricas donde se emplean como trazadores de contaminación por derrames en afluentes, suelos, aire o incluso en investigaciones forenses por casos de toxicología [10, 51, 91, 92] (**Figura 15**).

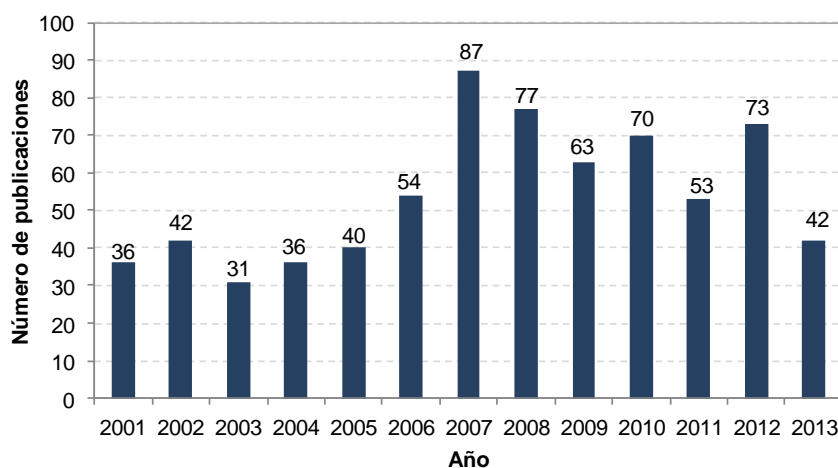
Figura 15. Relación entre publicaciones realizadas sobre diferentes grupos de biomarcadores, hopanos, esteranos y terpanos tricíclicos, en diferentes campos de investigación.



Fuente: Base de datos: *Web of Science*. Periodo de observación: 2001–2013. Consulta: 2 de agosto de 2013. Ecuación de búsqueda: TITLE-ABS-KEY("steranes OR hopanes OR tricyclic terpane").

En la **Figura 17** se observa que, entre diferentes países, la producción bibliográfica se destaca en los Estados Unidos y China. En el caso de China, la literatura reporta el estudio de un gran número de cuencas sedimentarias con potencial petrolífero, entre ellas, Biyang, Tarim, Qaidam, Junggar, Pearl River Mouth y Sichuan. Las rocas fuente ubicadas en estas regiones, corresponden a diferentes edades geológicas; esta característica, se convierte en un problema, puesto que con la posterior generación, migración y carga en reservorio de los hidrocarburos generados, se presenta la mezcla de crudos provenientes de múltiples rocas sedimentarias. En estos casos, el análisis de la distribución de los biomarcadores, ha sido una herramienta eficiente para establecer "vínculos genéticos" a través de correlaciones "crudo-crudo" y "crudo-roca fuente", para determinar el origen y otras características de los hidrocarburos [16-19, 41, 57, 119-121].

Figura 16. Relación año-número de publicaciones sobre diferentes grupos de biomarcadores, hopanos, esteranos y terpanos tricíclicos.



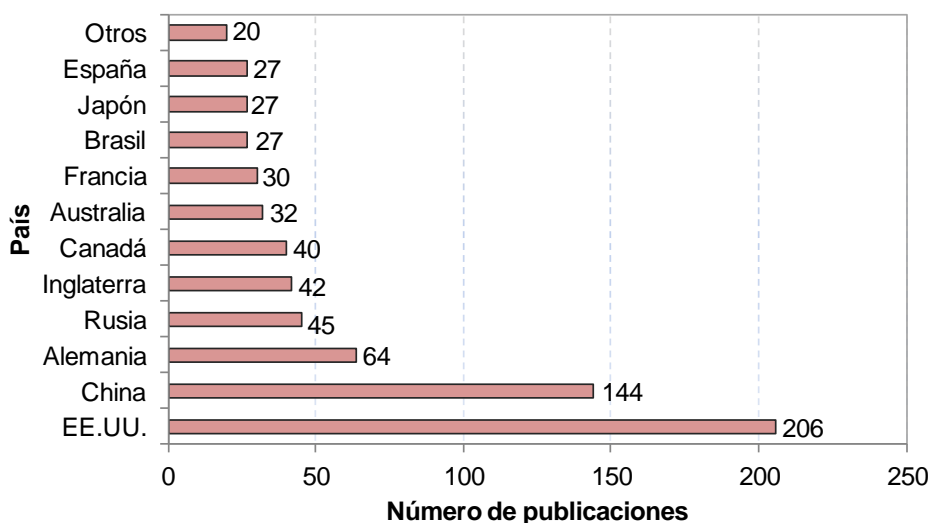
Fuente: Base de datos: *Web of Science*. Periodo de observación: 2001– 2013. Consulta: 2 de agosto de 2013. Ecuación de búsqueda: TITLE-ABS-KEY(“steranes OR hopanes OR tricyclic terpane”).

2.2 BASE DE DATOS *Scopus* (Elsevier).

En el periodo de tiempo comprendido entre los años 1980 y 2010, se observa que, según esta base de datos, las publicaciones sobre biomarcadores en crudo y roca fuente, aparecen principalmente en la revista *Organic Geochemistry*.

En el periodo de tiempo de 1990-2010, se observa que la revista *Organic Geochemistry*, publicó un número mayor de trabajos de biomarcadores en crudo. En la **Figura 18** se observa la distribución de las 9 revistas con mayor número de publicaciones sobre el estudio de biomarcadores en el petróleo: la mayoría de estas son especializadas en ciencias de la tierra.

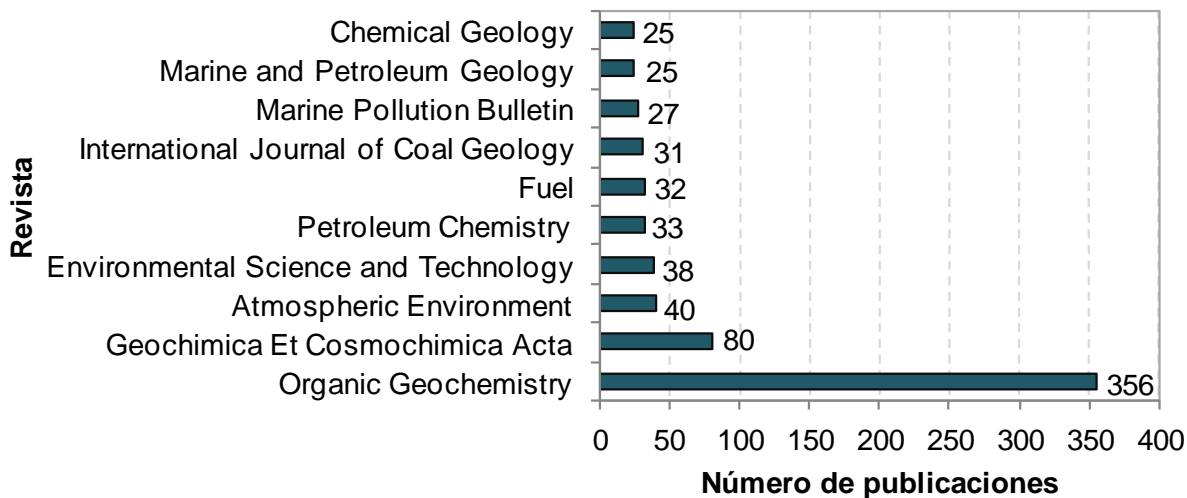
Figura 17. Relación países-número de publicaciones sobre grupos de diferentes biomarcadores, hopanos, esteranos y terpanos tricíclicos.



Fuente: Base de datos: *Web of Science*. Periodo de observación: 2001 – 2013. Consulta: 2 de agosto de 2013. Ecuación de búsqueda: TITLE-ABS-KEY("steranes OR hopanes OR tricyclic terpane").

La **Figura 19** muestra, que la mayor cantidad de publicaciones se presentan en ciencias terrestres y planetarias. En la revisión, se encontró que según la caracterización de los diferentes tipos de fluidos (bitumen, crudo, gas, etc.), que se pueden generar o extraer de la roca sedimentaria, éstas no han llegado a un punto estacionario. El interés en identificar, cuantificar e interpretar el origen de nuevos compuestos, ha permitido agregar nuevos biomarcadores a las familias ya existentes. Estos alcances fueron posibles gracias al desarrollo de técnicas analíticas de mayor resolución y sensibilidad, y a la optimización, en el caso de los crudos y extractos de roca, del método de separación de las fracciones que los componen (asfaltenos, maltenos, saturados, aromáticos y resinas) [12, 115]. Por ejemplo, Aguiar y colaboradores [3], identificaron tentativamente, una serie de metilhopanos y metilmoretanos en crudos provenientes de la Cuenca Ceará, Brasil. Estos compuestos no eran resueltos con la cromatografía monodimensional, para lograrlo, se empleó la configuración GC X GC-TOFMS [3].

Figura 18. Relación entre las revistas científicas y el número de publicaciones sobre grupos de biomarcadores, hopanos, esteranos y terpanos tricíclicos.

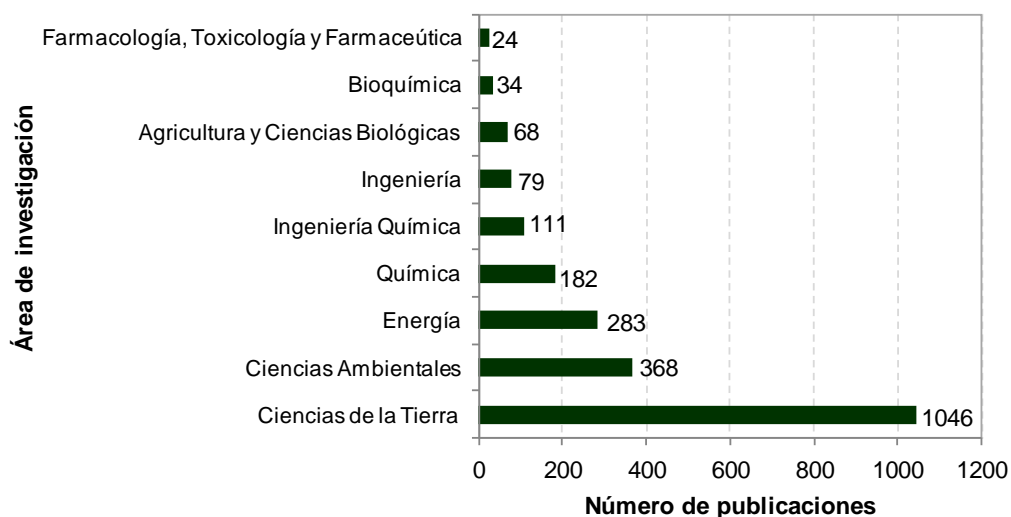


Fuente: Base de datos: *Scopus (Elsevier)*. Periodo de observación: 1980 –2013. Consulta: 2 de agosto de 2013. Ecuación de búsqueda: TITLE-ABS-KEY("steranes OR hopanes OR tricyclic terpane").

En la **Figura 20** se muestra un incremento en los estudios de biomarcadores presentes en el petróleo y roca sedimentaria en función del tiempo. Estos resultados son consecuentes con la extensión de la aplicación de estos compuestos, a otras áreas de investigación como las citadas, anteriormente en la **Figura 19** [51, 60, 76] .

En la **Figura 21** se observa, nuevamente, que los Estados Unidos y China, lideran la producción de publicaciones sobre estos grupos de biomarcadores. Entre los países latinoamericanos, se destacan Brasil y Venezuela.

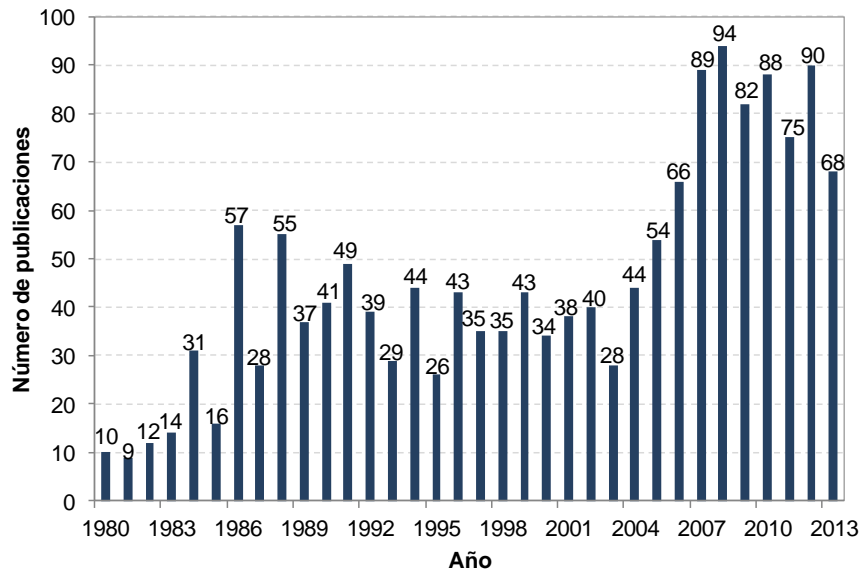
Figura 19. Relación entre publicaciones realizadas sobre los grupos de biomarcadores hopanos, esteranos y terpanos tricíclicos en diferentes campos de investigación.



Fuente: Base de datos: *Scopus (Elsevier)*. Periodo de observación: 1980– 2013. Consulta: 2 de agosto de 2013. Ecuación de búsqueda: TITLE-ABS-KEY(“steranes OR hopanes OR tricyclic terpane”).

Colombia es un país que presenta un índice de publicaciones relacionadas con estos tópicos muy bajo. Los trabajos reportados, involucran la caracterización de hidrocarburos de la Cuenca de la Guajira [83], la Cuenca del Valle Superior del Magdalena [89, 90], la Cuenca del Magdalena Medio [81, 82], la Cuenca del Putumayo [37] y la Cuenca Central de los Llanos Orientales [21, 22]. En general, el estudio de los extractos y fracciones o crudos, se realizó empleando las técnicas GC-FID, GC-MS/SIM, GC-MS/MS y el análisis isotópico de carbono. Dentro del grupo de biomarcadores identificados, se encuentran los terpanos tricíclicos y tetracíclicos, esteranos y hopanos.

Figura 20. Relación año-número de publicaciones sobre los grupos de biomarcadores hopanos, esteranos y terpanos tricíclicos.

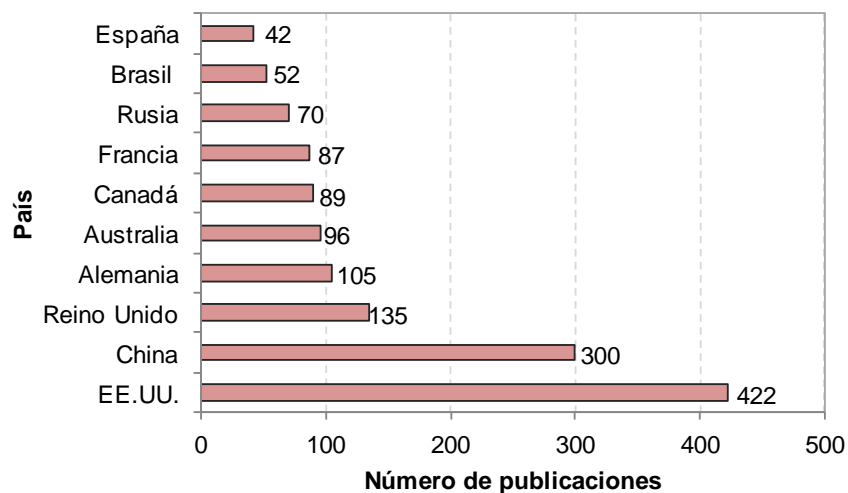


Fuente: Base de datos: *Scopus (Elsevier)*. Periodo de observación: 1980 – 2013. Consulta: 2 de agosto de 2013. Ecuación de búsqueda: TITLE-ABS-KEY(“steranes OR hopanes OR tricyclic terpane”).

Entre las Cuencas colombianas estudiadas, se resalta el trabajo realizado por Dzou y colaboradores [26], sobre crudos generados en la Cuenca Central de los Llanos Orientales. En estudios anteriores de esta zona, los crudos se asociaron con rocas generadoras marinas del Cretáceo tardío. Sin embargo, en otros estudios se encontró evidencia de la existencia de crudos generados a partir de rocas sedimentarias Terciarias. Estos últimos, reportaron una abundancia alta de compuestos con más de 25 átomos de carbono, en el perfil de alcanos lineales e isoprenoides; un contenido alto de diterpanos no identificados, valores de la relación pristano/fitano entre 2 y 3, y el índice de oleanano mayor que 0,2. Estas características eran consistentes con un alto aporte de materia orgánica terrígena. Dzou y colaboradores, realizaron el análisis de los crudos por GC-MS/SIM, e identificaron biomarcadores de biodegradación como los norhopanos y tres diterpanos, que se presume, son isómeros del biomarcador derivado de plantas coníferas, *fichtelite*. Con base en estos resultados y el análisis de parámetros

moleculares, se concluyó que los crudos estudiados, correspondían a una mezcla de hidrocarburos generada a partir de rocas sedimentarias de edad Cretácica y Terciaria [26].

Figura 21. Relación país-número de publicaciones sobre los biomarcadores, hopanos, esteranos y terpanos tricíclicos.



Fuente: Base de datos: *Scopus (Elsevier)*. Periodo de observación: 1980 – 2013. Consulta: 2 de agosto de 2013. Ecuación de búsqueda: TITLE-ABS-KEY("steranes OR hopanes OR tricyclic terpane").

3. GENERALIDADES DEL ÁREA DE ESTUDIO

3.1 LOCALIZACIÓN

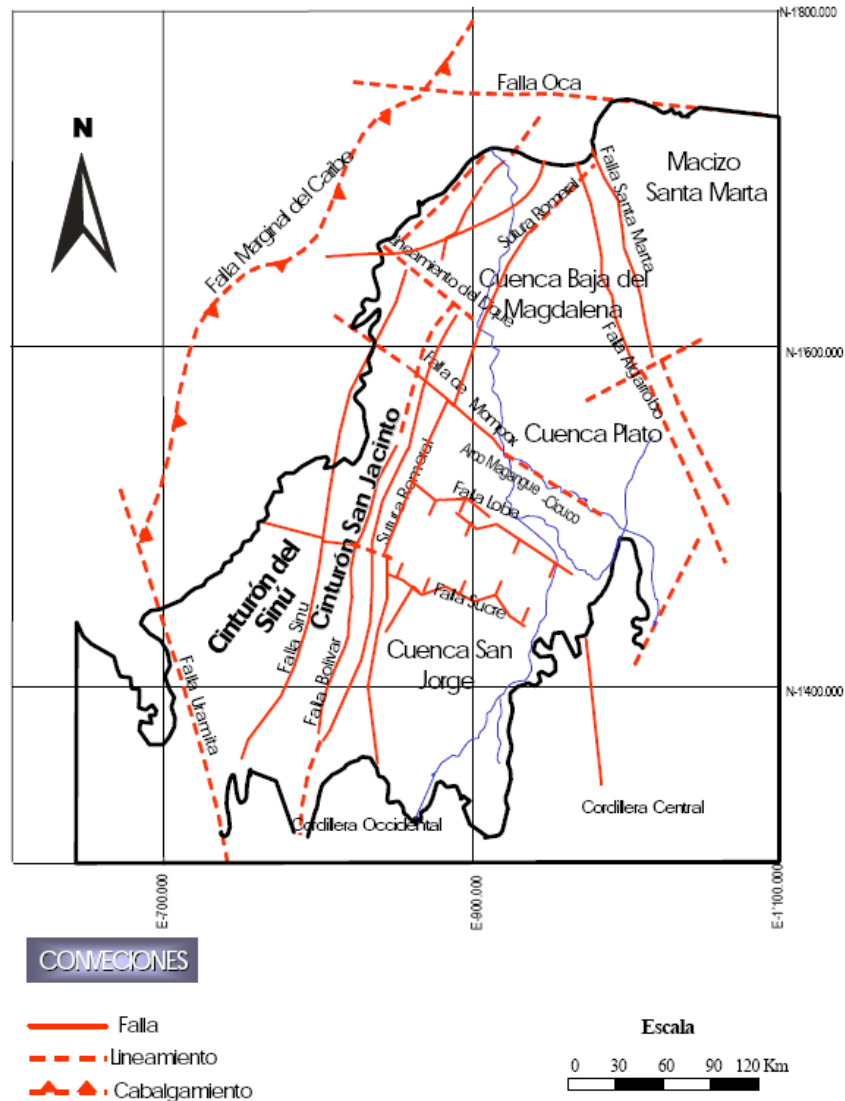
La cuenca Sinú-San Jacinto está ubicada en el margen Caribe del noroeste colombiano, limita al norte-noroeste con la costa Caribe, al oeste, con el sistema de fallas de Uramita, al sur, con la Cordillera Occidental y, al este, con el sistema de fallas de Romeral [104]. Esta cuenca se encuentra constituida por dos cinturones plegados adyacentes: el cinturón plegado de San Jacinto del Paleógeno, con una extensión hacia el norte, y el cinturón plegado del Sinú del Neógeno, localizado al margen oeste del cinturón plegado de San Jacinto. Cada cinturón tiene sus propias características estratigráficas (**Figura 25**) [64,88].

3.2 ANTECEDENTES

Sobre la presencia de hidrocarburos en superficie y subsuperficie en la Cuenca San Jacinto-Sinú se ha conocido hace tiempo. El estudio de estas manifestaciones se inició en 1908, con la perforación del pozo Las Perdices hacia el norte del Cinturón Plegado de San Jacinto. Entre 1940 y 1960, varios campos fueron descubiertos en las subcuencas del Plato y San Jorge, así como en la Cuenca de Sinú, entre estos, el Floresanto y Jaraguay Norte. Sin embargo, con la perforación de pozos en estos campos no se logró encontrar alguna acumulación de gas o crudo de importancia económica [40, 74].

Posteriormente, compañías como *Gulf Oil Exploration and Company*, en 1983, *Chevron*, en 1986, *ESRI-ILEX*, en 1995, y *Ecopetrol-ICP*, en 1999 y 2003, evaluaron las rocas con potencial de generación de hidrocarburos.

Figura 22. Localización geográfica de la cuenca Sinú-San Jacinto [48].



La compañía *Gulf Oil Exploration and Company* realizó el levantamiento de una columna estratigráfica en la Quebrada Cacao, área Cerro Cansona, Formación Cansona. El análisis geoquímico de las muestras de afloramiento indicó que el contenido de carbono orgánico es de 0,14-1,07; el querógeno presenta un potencial para producir aceite y gas, de calificación pobre-regular [36].

En el estudio realizado por *Chevron*, se tomaron muestras de pozo y afloramiento, para el análisis geoquímico. Los afloramientos muestreados fueron Cerro

Cansona, San Sebastián y Cantera Purgatorio. Las muestras de la sección Cerro Cansona, presentaron un contenido de carbono orgánico entre 0 y 7,05; en la mayoría de muestras, los valores fueron inferiores que uno. El querógeno se clasificó como tipo II y III. Las muestras de la sección Cantera Purgatorio, presentaron un contenido de carbono orgánico entre 0,05 y 12,2%, con un promedio de 4,97; estos resultados indican que en cuanto a cantidad la sección presenta un potencial de producción alto. El querógeno es principalmente de tipo I y II, esta clasificación se asocia con un potencial de generación de hidrocarburos líquidos. Los resultados de carbono orgánico total de la sección San Sebastián fueron variables, se reportaron valores en el rango 0,0-8,79%, con un promedio de 2,36; estos resultados indicaron que el potencial de generación de la sección es bajo. El análisis de la materia orgánica permitió distinguir dos grupos de muestras, uno con querógeno de tipo I y II (contenido alto de materia orgánica marina), mientras que el otro, con querógeno de tipo III (contenido alto de materia orgánica terrígena) [20].

En el estudio de *ESRI-ILEX* [30], se realizó el levantamiento de columnas estratigráficas en afloramientos de las secciones Cerro Cansona, San Sebastián y El Purgatorio; en este trabajo, se identificaron cuatro secuencias de posibles rocas generadoras.

La primera secuencia, de edad Cretácico superior, se identificó como la Formación Cansona; esta unidad presentó un contenido de carbono orgánico entre 0,5 y 12,2%, el índice de hidrógeno presentó valores en el rango 64-1164 mg/g lo que se asocia, con querógeno de tipo II. Esta información indicó que la Formación Cansona, en cuanto a cantidad y calidad, posee un potencial de generación excelente.

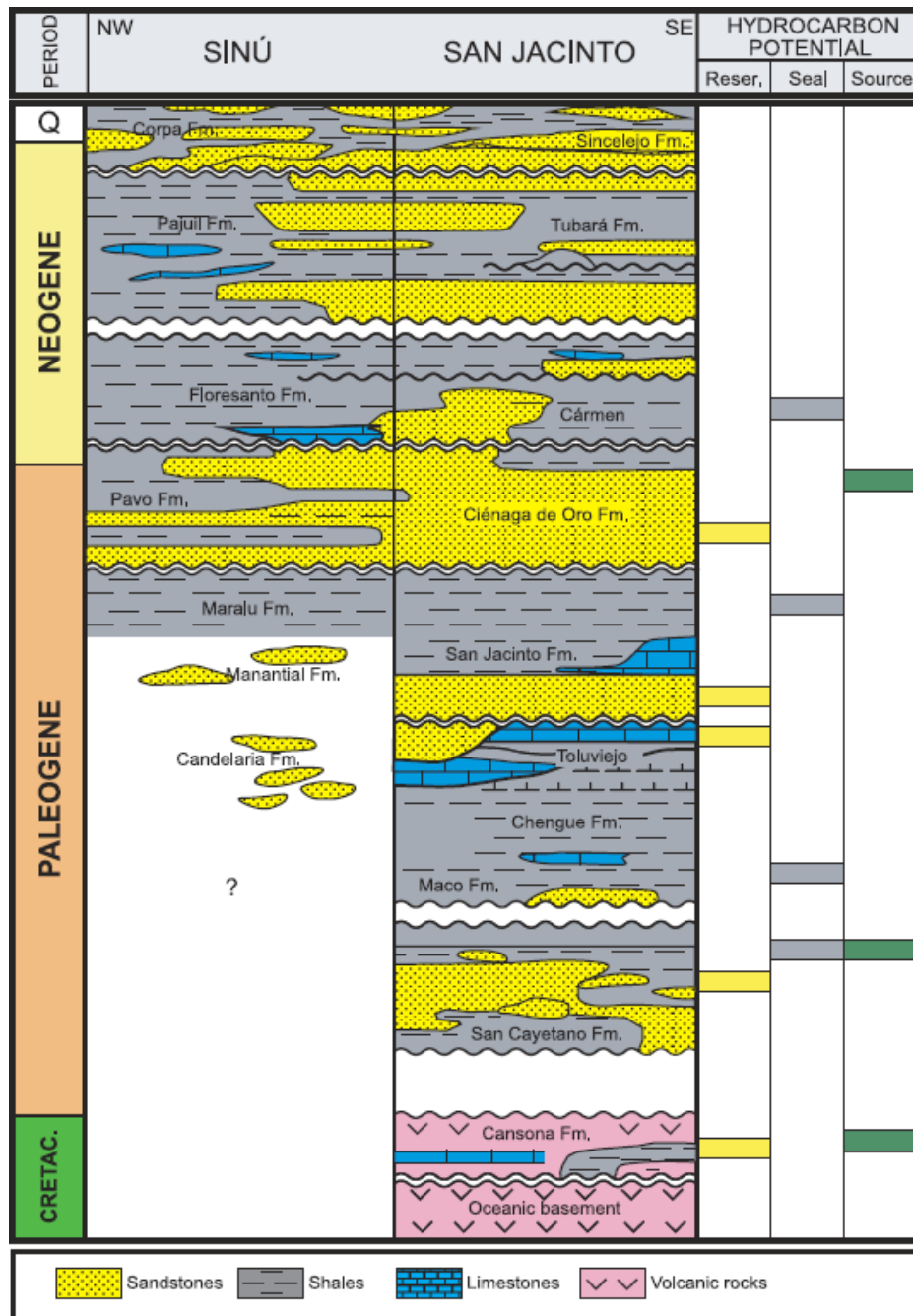
La segunda secuencia, de edad Paleoceno-Eoceno, se identificó como la Formación San Cayetano; esta unidad presentó un contenido de carbono

orgánico entre 0,5 y 2,46%, valores de índice de hidrógeno menores de 60 mg/g. El querógeno se clasificó como tipo I y II. Se concluyó, que esta secuencia, posee un potencial de generación bajo, en cuanto a la cantidad de hidrocarburos.

La tercera secuencia, de edad Eoceno medio-Eoceno superior, se identificó en tres unidades: las formaciones, Arroyo de Piedra, Chengue y Toluviejo. El estudio de esta secuencia, se realizó con muestras de pozos localizados en el Cinturón Plegado de San Jacinto y la Cuenca San Jorge. Las *facies* carbonatadas, en la Cuenca San Jorge, presentaron un contenido de carbono orgánico entre 0,99 y 2,32%; las *facies* clásticas presentaron un contenido de carbono orgánico promedio, inferior a 0,5. Las muestras del Cinturón Plegado de San Jacinto, presentaron un contenido de carbono orgánico entre 0,5 y 1,2%. Se concluyó que el potencial de generación de aceite, en esta secuencia es bajo; se proyecta en la generación, principalmente, de gas.

La cuarta secuencia, de edad Oligoceno inferior-Mioceno inferior, se identificó en las formaciones Ciénaga de Oro, Porquero Inferior, Carmen Inferior y Perdices. El contenido de carbono orgánico es bajo, los valores máximos se encuentran alrededor de 0,75 y, el querógeno se clasificó como tipo III y IV. Con base en estos resultados, se concluyó, que esta unidad presenta un potencial para generar gas seco [30].

Figura 23. Columna estratigráfica generalizada de las cuencas Sinú y San Jacinto [11].



En el año 1999, ECOPEPETROL S.A., evaluó el potencial petrolífero del área Sinú-Urabá. En este trabajo, no se tomaron muestras de campo y pozo para el estudio

de la Formación Cansona; se emplearon los datos reportados por *CHEVRON* (1986). A partir de esta información se concluyó, que la Formación presenta un contenido de carbono orgánico máximo del 11%; algunos intervalos presentan querógeno de buena calidad (índice de hidrógeno mayor que 300). La madurez de la materia orgánica es variable, en la sección Cerro Cansona, la materia orgánica es inmadura, mientras que en las secciones San Sebastián y El Purgatorio, se encuentra en ventana de generación de hidrocarburos [47].

En el año 2003, ECOPETROL S.A-ICP, ejecutó un trabajo orientado a calificar y cuantificar la capacidad generadora de la formación Cansona. Se seleccionaron muestras de afloramiento y fluidos, de sectores de Montería, Lórica, Sincelejo, Finca Vieja y Cerro Cansona, almacenados en la Litoteca Nacional adscrita al Instituto Colombiano del Petróleo, para su respectivo análisis geoquímico.

Los resultados indicaron que la Cantera Golf, posee un contenido de carbono orgánico regular a bueno (0,11-6,47%) y tiene potencial para generar hidrocarburos líquidos y aceite. La sección Cerro Cansona, presentó un contenido de carbono orgánico entre 0,60 y 0,74%, estos resultados indican un potencial de generación regular. La sección Arroyo Columbita presentó, en la mayoría de muestras, un contenido de carbono orgánico menor que 1%; su potencial de generación se clasificó entre regular y bueno. El análisis de muestras de la Quebrada Chalán indicó que el contenido de carbono orgánico es regular (0,60-0,84). En este trabajo, se concluyó que la gran mayoría de muestras, presentan querógeno tipo I y II; entre las secciones estudiadas, la sección Cantera Golf presentó el mejor potencial para generar hidrocarburos [64].

En el siguiente estudio, realizado por Sánchez y Permanyer [88], consideraron las manifestaciones de crudos en superficie -rezumaderos-*oil seeps*- en la cuenca Sinú-San Jacinto, y realizaron la correlación crudo-roca, con el fin de encontrar las rocas generadoras. Se estudiaron dos posibles rocas fuente, ubicadas en la

cuenca, la Formación Ciénaga de Oro, de edad Oligoceno-Mioceno inferior, y la Formación Cansona, de edad Cretácico superior. Finalmente, a través del análisis de los crudos, se identificaron dos *facies* orgánicas; la primera, constituida por materia orgánica terrestre depositada con sedimentos siliciclásticos en un ambiente marino marginal a deltaico. La segunda, constituida por materia orgánica marina depositada en un ambiente de plataforma marino costero a pelágico. La correlación entre los crudos de rezumaderos, asociados con la segunda facie, y los extractos de la Formación Cansona fue positiva, confirmando el potencial de generación de la Formación. No obstante, a pesar de estos resultados, aún no se conocían los intervalos que representaban la mayor prospectividad en cuanto a generación de hidrocarburos en la Formación Cansona, lo cual condujo a un estudio posterior [88].

3.3 IDENTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE *FACIES* ORGÁNICAS

En el año 2010, nuevamente, se realizó un trabajo de campo con el fin de identificar las *facies* orgánicas presentes en la Formación Cansona, y evaluar las variaciones tanto laterales como verticales de las mismas, con base en criterios de calidad, cantidad y madurez. La empresa contratista de Ecopetrol-ICP, UT.DTH-EOS, realizó la campaña de campo en la que levantaron seis secciones estratigráficas: AC, AP, CCL, CC, SC y CP (**Figura 24**).

Las *facies* orgánicas de la Formación Cansona fueron identificadas y caracterizadas a partir de parámetros obtenidos con la aplicación de técnicas de análisis directo de roca, carbono orgánico total y pirólisis, junto con técnicas petrográficas. Los resultados de los análisis permitieron establecer cinco *facies* orgánicas con base en el modelo de *Jonnes* [104]: estas son las *facies* AB, B, BC, C y CD. La descripción completa de las *facies* aparece en el **Anexo 1**.

Figura 24. Localización de las secciones levantadas en campo en la Cuenca Sinú-San Jacinto [75].



En el último estudio de la Cuenca Sinú-San Jacinto, ejecutado por Reyes *et al* [86], se realizó la caracterización de extractos de roca obtenidos a partir de muestras de afloramiento provenientes de las secciones estatigráficas estudiadas por Pacheco *et al* [75]. La información geoquímica de los extractos se correlacionó con la de aceites crudos provenientes de pozos y rezumaderos del sector, esto, con el fin de establecer un vínculo genético. Los rezumaderos de los cerros El Cerrito y El Tesoro, presentaron una correlación óptima con los extractos de roca de las secciones SC y CP, mientras que los crudos de los pozos Perdices West y Florisanto-6, mostraron una correlación óptima con los extractos de roca de la sección CCL [75, 86].

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 MATERIALES Y REACTIVOS

4.1.1 Reactivos y solventes. Se emplearon los siguientes reactivos: *n*-pentano (99%), *n*-hexano (99%), tolueno (99.9%), disulfuro de carbono (99.9%) comprados a *Merck* (Darmstadt, Alemania), diclorometano (99.8%), ácido clorhídrico (37% p/v), metanol (99.8%) de *J.T. Baker* (Filadelfia, EE.UU).

4.1.2 Material de referencia certificado. Se empleó 5 β -colano como patrón interno, proveedor: *Chiron AS* (Trodheim, Noruega).

4.1.3 Material de laboratorio. Se utilizaron los siguientes materiales de laboratorio: balanza analítica B120S de *Mettler Toledo* (Schwerzenbach, Suiza), micropipetas de 2-20, 25-250, 100-1000 μ L, puntas plásticas para micropipetas, tubos cónicos de poli(propileno) de 1.5 mL de Brand (Wertheim, Alemania), viales cromatográficos, con tapa rosca y septa, de 1.5 mL, microviales de 100 μ L y microgeringa para inyección de 50 μ L de *Agilent Technologies* (Melbourne, Australia).

4.2 MUESTRAS DE AFLORAMIENTO

En el trabajo de campo se levantaron 10 secciones estatigráficas sobre localidades de la Cuenca Sinú-San Jacinto, *i.e.*, el Cerro Cansona en los Montes de María, Bolívar; Arroyo Peñitas y Columbita, en el municipio de Chalán, Sucre; la cantera San Carlos, en el municipio de Lorica, Córdoba; y las canteras El

Purgatorio y El Clan, en el municipio de Montería, Córdoba. Se colectaron 600 muestras de afloramiento.

En la Litoteca Nacional, ubicada en el Instituto Colombiano del Petróleo, Piedecuesta, se realizó el remuestreo de las secciones levantadas. De acuerdo con las características físicas de las muestras, se seleccionaron muestras para evaluar el contenido de carbono orgánico.

4.3 SEPARACIÓN DEL BITUMEN EN FRACCIONES

4.3.1 Ensayo preliminar. El contenido de carbono orgánico total (COT) en las muestras de roca se analizó en un determinador de carbono en muestras sólidas LECO C230 (*Leco Corporation*, St. Joseph, Miami, EE.UU), que consta de un horno de combustión, trampas de celulosa y anhídrona y una celda de detección en el infrarrojo. Previo al análisis de las muestras en el determinador de carbono, se realizó su acidificación con ácido clorhídrico, para eliminar los carbonatos presentes.

4.3.2 Extracción de bitumen. Para realizar esta etapa, las muestras se secaron en horno hasta peso constante. Luego, se trituraron en un molino de bolas y se pulverizaron. Se tomaron 100 g de muestra pulverizada para la obtención de los compuestos orgánicos extraíbles de la roca. Este proceso se realizó en un equipo extractor ASE-350 (*Dionex Corporation*, Sunnyvale, California, EE.UU.), que utiliza el método de extracción con solvente acelerada (*ASE, Accelerated Solvent Extraction*, por sus siglas en inglés) para extraer la materia orgánica impregnada o contenida en muestras litológicas con solventes orgánicos. La extracción se realizó durante 1.5 horas a una presión de 1500 Psi y temperatura de 100°C.

4.3.3 Precipitación de asfaltenos. El bitumen extraído se mezcló con 30 mL de *n*-pentano, la mezcla se agitó vigorosamente y se filtró. Para asegurar la precipitación total de los asfaltenos, se realizaron varios lavados del recipiente contenedor del bitumen. En el papel filtro se colectaron los asfaltenos, el filtrado se llevó a evaporación para cuantificar los maltenos.

4.3.4 Cromatografía líquida en columna abierta. En esta etapa, a partir de los maltenos, se realizó la separación de las fracciones, saturada, aromática y resinas, empleando una columna abierta y como sustrato, gel de sílice y alúmina. Los hidrocarburos saturados fueron eluidos con *n*-hexano, la fracción de aromáticos fue separada con una mezcla hexano:tolueno (3:2) y las resinas se separaron con una mezcla tolueno-metanol (8:2).

4.4 ANÁLISIS INSTRUMENTAL

4.4.1 Análisis de crudo total (*whole oil*). El análisis cromatográfico se realizó usando un cromatógrafo *Agilent Technologies* 6890N (Palo Alto, California, EE.UU), equipado con un detector de ionización en llama, FID, y una columna apolar DB-1 (30 m x 0,32 mm x 0.25 μ m). La temperatura del horno se programó desde 40 °C hasta 310 °C (19 min) con una rampa de calentamiento de 6 °C/min. El procesamiento de los datos se realizó a través del sistema de datos *Agilent ChemStation*, versión A.10.02.

4.4.2 Análisis de biomarcadores saturados por GC-MS. El análisis cromatográfico se realizó usando un cromatógrafo de gases *Agilent Technologies* 7890N (Palo Alto, California, EE.UU), equipado con un puerto de inyección *split/splitless* 7683B, acoplado a un detector selectivo de masas *Agilent Technologies* 5975C, con sistema de ionización por impacto de electrones (70 eV,

EI) y analizador cuadrupolar, operado en el modo *SIM*. Se utilizó una columna capilar apolar, DB-5, 60 m x 0.25 mm (d.i.) x 0.25 µm (f.e.).

La temperatura del horno se programó desde 60 °C hasta 150 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min, luego a 3 °C/min hasta 320 °C. El procesamiento de los datos se realizó a través del sistema de datos *ChemStation* de *Agilent Technologies*, versión A.10.02. Los biomarcadores analizados se resumen en el **Anexo 3**.

4.4.3 Análisis de biomarcadores saturados por GC/MS/MS. Los biomarcadores presentes en la fracción saturada se analizaron en un cromatógrafo de gases *Agilent Technologies* 7890N acoplado a un detector de masas de triple cuadrupolo (QqQ) *Agilent Technologies* 7000, operado en el modo MRM. Véanse las transiciones metaestables utilizadas, en la **Tabla 4**.

La temperatura del horno se programó desde 60 °C hasta 150 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min, luego a 3 °C/min hasta 320 °C. El procesamiento de los datos se realizó a través del programa *MassHunter Qualitative Analyses* B.04.00.

4.5 CUANTIFICACIÓN DE BIOMARCADORES SATURADOS ANALIZADOS CON GC/MS Y GC/MS/MS.

Los biomarcadores presentes en la fracción saturada se cuantificaron aplicando el método de estandarización interna. Se empleó el 5β-colano (*Chiron AS*, Trondheim, Noruega), como estándar interno, este compuesto se adicionó a la fracción saturada antes de realizar el análisis cromatográfico.

Tabla 4. Transiciones metaestables monitoreadas por GC-MS/MS-MRM.

Compuesto	Transición
Des-A-oleanano	330 → 191
Des-A-ursano/taraxastano	330 → 191
Des-A-lupano	330 → 206, 330 → 287
Isopimarano	276 → 247
Norisopimarano	262 → 191
Rimvano	276 → 247
Isorimvano	276 → 247
16 α (H)-Filocladano	274 → 123
Lupano	412 → 191, 412 → 369
24-Norlupano	398 → 177, 398 → 355, 412 → 191
17 α (H)-24,28-Bisnorlupano	384 → 177, 384 → 341
17 β (H)-24,28-Bisnorlupano	384 → 177, 384 → 341
Dinosteranos	414 → 231
Oleanano rearreglado I	412 → 191, 412 → 369
Oleanano rearreglado II	412 → 191
Bicadinanos	412 → 369
Bicadinanos metilados	426 → 383
Estándar interno (5 β -Colano)	330 → 217

Para la cuantificación, se comparó el área del 5 β -colano con la de los picos de cada analitos. La concentración de cada biomarcador se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$C_x = C_A \times \frac{A_x}{A_A}$$

Donde:

C_x: Concentración del analito de interés x (ppm).

C_A: Concentración del estándar interno, 5 β -colano (ppm).

A_x: Área del analito de interés x (cuentas).

A_A: Área del estándar interno, 5 β -colano en cuentas.

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1. ENSAYO PRELIMINAR

Con base en el análisis de carbono orgánico total, de un conjunto de 476 muestras de roca, se seleccionaron 91, entre las diferentes localidades de la formación, que presentaron un contenido de materia orgánica mayor que 0,5%. En el **Anexo 2**, se reportan los valores de carbono orgánico total de las muestras.

5.2 PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN DE LAS FRACCIONES SEPARADAS

Con base en la masa de bitumen extraída de cada muestra, se reporta el porcentaje de las fracciones separadas así: compuestos saturados totales, compuestos aromáticos y, por último, los compuestos polares, que consisten en las resinas más los asfaltenos (**Anexo 3**).

5.3 CARACTERIZACIÓN MOLECULAR DE LAS *FACIES* ORGÁNICAS

En el trabajo realizado por Pacheco, *et al.* [75], se identificaron 5 *facies* orgánicas, según la clasificación de Jonnes: las *facies* AB, B, BC, C y CD, que representan de izquierda a derecha, una variación paleoambiental en la oxigenación del medio de depósito, entre condiciones subóxicas-anóxicas a altamente óxicas, y en el contenido de materia orgánica.

Las *facies* AB, B y BC, se consideran depositadas en un ambiente anóxico-disóxico. En la *facie* AB, la materia orgánica se deriva principalmente de algas o

bacterias, pero es diluida y parcialmente degradada. La *facie* B, se encuentra en la gran mayoría de rocas sedimentarias de origen marino. Su formación sucede, especialmente, en un ambiente de depósito de aguas profundas asociado con surgencia (*upwelling*), y puede contener, materia orgánica de origen terrestre. La *facie* BC, se forma a partir de un ambiente de depósito marino o lacustre. El contenido de fitoclastos, es más alto en comparación con el de las *facies* AB y B, debido a su clima o distancia de la fuente fluvio-deltaica.

Las *facies* C y CD son propias de un ambiente de depósito de plataforma proximal fluvio-deltaica a prodeltaica-óxica. Presentan un contenido alto de fitoclastos debido a su tendencia proximal o cercanía a una fuente fluvio-deltaica. En la *facie* C, la materia orgánica dominante es de origen terrestre y poco oxidada. En la *facie* CD, la materia orgánica dominante es altamente oxidada y “retrabajada”.

Con el fin de realizar la caracterización de las *facies* orgánicas a nivel molecular e interpretar sus variaciones, se definieron 3 grupos de muestras así: el GRUPO I, constituido por muestras de las *facies* AB y B; el GRUPO II, constituido por muestras de la *facie* BC y el GRUPO III, formado por muestras de las *facies* C y CD. A continuación, para cada uno de los grupos, se describe el ambiente de depósito, el tipo de materia orgánica y su madurez, con base en la interpretación de los parámetros moleculares.

En el **Anexo 7**, se describe la interpretación, de los parámetros moleculares utilizados en la caracterización de los extractos.

5.3.1 Grupo I

Características de *n*-alcanos e isoprenoides

El perfil cromatográfico de *n*-alcanos e isoprenoides de la fracción saturada, sección AC, se muestra en las **Figuras 25-26**. Los *n*-alcanos aparecen en el

rango C₁₄-C₃₅ a una concentración baja; se observa una elevación de la línea base o “*hump*”, lo que indica que las muestras se biodegradaron moderadamente.

En la **Tabla 5**, se reportan los valores de las relaciones pristano/fitano, pristano/*n*-C₁₇ (P/ *n*-C₁₇), fitano/*n*-C₁₈ (F/ *n*-C₁₈) e IPC (Índice de Preferencia de Carbono), calculados a partir de las alturas cromatográficas.

Las muestras presentan una relación pristano/fitano menor que 1: estos valores sugieren un ambiente de depósito anóxico o reductor. Las relaciones, pristano/ *n*-C₁₇ (P/*n*-C₁₇) y *n*-C₂₉/*n*-C₁₇, presentan valores altos, que indican el aporte de material orgánico de origen terrestre, durante el depósito de los sedimentos.

Figura 25. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método *whole-oil*, fracción saturada de la muestra AC-1.5; Sección AC.

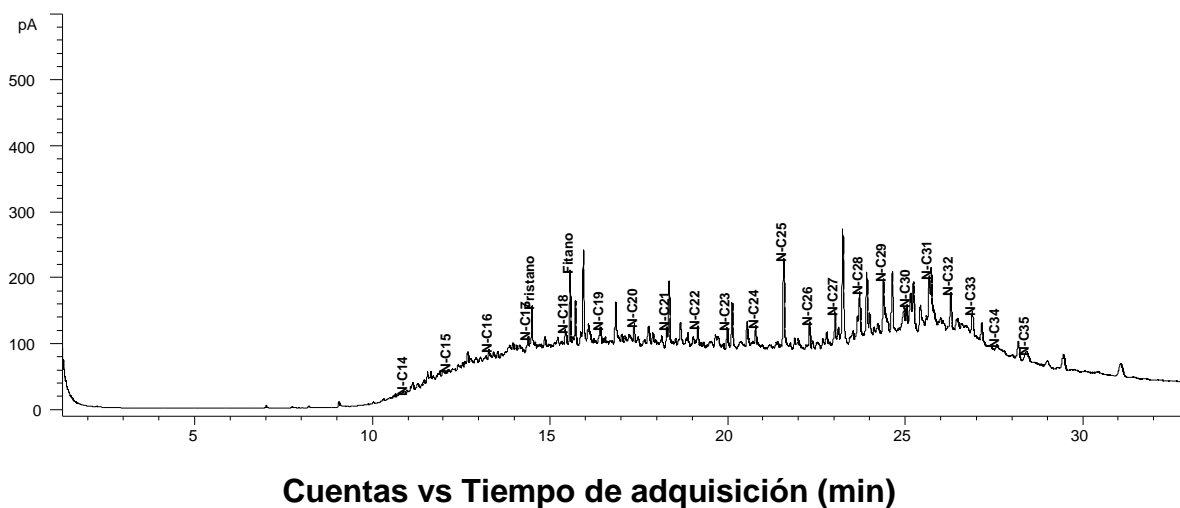
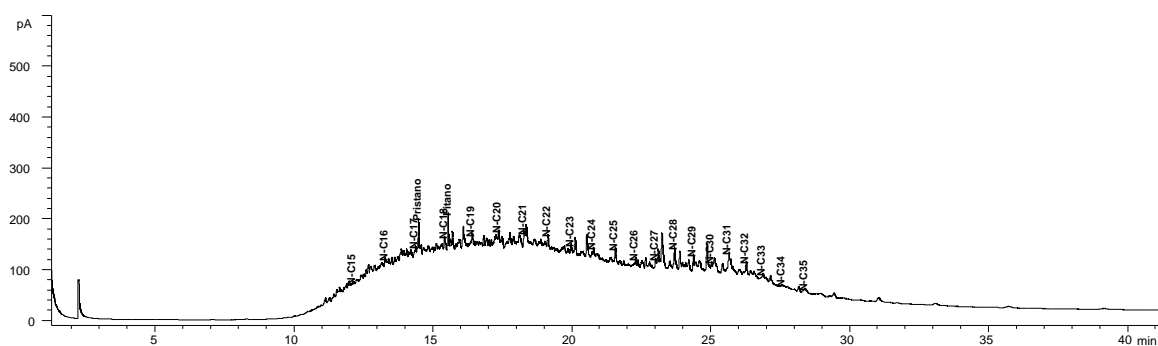


Figura 26. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método *whole-oil*, fracción saturada de la muestra AC-7.5; Sección AC.



Cuentas vs Tiempo de adquisición (min)

Tabla 5. Relaciones moleculares de alcanos e isoprenoides, Sección AC.

Código muestra	P/F	P/ <i>n</i> -C ₁₇	F/ <i>n</i> -C ₁₈	IPC	<i>n</i> -C ₂₉ / <i>n</i> -C ₁₇
AC-1.5	0,461	3,07	5,42	1,81	3,34
AC-6	0,729	1,80	1,80	1,18	0,877
AC-7.5	0,773	3,83	3,94	0,965	1,28

En la **Figura A5.2 (Anexo 5)**, se grafican las relaciones P/*n*-C₁₇ y F/*n*-C₁₈. Según la distribución de las muestras de la sección AC, la materia orgánica es de origen marino y se depositó en un ambiente reductor. El ambiente de depósito de esta sección, se encuentra próximo a un ambiente transicional o fluvio-deltaico.

El índice preferencial de carbono (IPC) es una relación que indica la abundancia de las parafinas impares sobre las pares. Cuando se presentan valores mayores que 1, esto se interpreta como la contribución de plantas terrestres a los sedimentos. En este conjunto de muestras, las parafinas impares, se encuentran en mayor abundancia, por tanto, hay presencia de materia orgánica terrestre, tal como se indicó en las relaciones anteriores de compuestos.

Descripción de los fragmentogramas de masas de los iones seleccionados

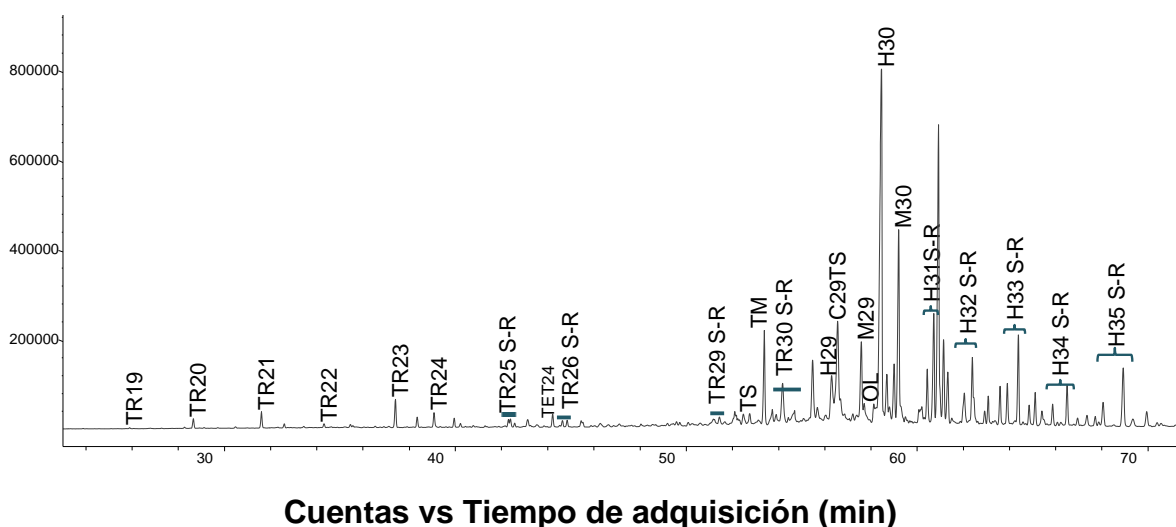
En el fragmentograma de masas de los iones en m/z 191, se registran los terpanos tricíclicos, tetracíclicos y pentacíclicos, en cuyos espectros este fragmento es característico.

En este grupo de muestras, los terpanos tricíclicos presentan, en general, una abundancia relativa baja. Los $17\alpha(H),21\beta(H)$ -hopanos se encuentran en alta abundancia, predominando el pico del hopano C_{30} ; los compuestos en el rango C_{31} - C_{35} presentan los isómeros S- y R-. La isomería dominante en esta serie es la R- e indica la inmadurez de la materia orgánica. Los moretanos C_{29} y C_{30} , se presentan en una abundancia alta. El compuesto TM (17α -22,29,30-trisnorhopano) predomina sobre TS (18α -22,29,30-trisnorneohopano) (**Figura 27**).

El norhopano C_{25} (25,28,30-trisnorhopano) se encuentra en una cantidad muy baja. La presencia de este compuesto indica, que la materia orgánica fue degradada por bacterias.

Con base en los fragmentogramas de masas de los iones en m/z 217 y m/z 218, se identificaron los esteranos y los diasteranos. En cuanto a los esteranos, el ion m/z 217 es característico de los $\alpha\alpha\alpha$ -esteranos, mientras que el ion m/z 218, de los $\alpha\beta\beta$ -esteranos (**Figuras 28 y 29**).

Figura 27. Fragmentograma de masas del ion m/z 191, muestra AC-1,5; Sección AC.



El perfil de los esteranos C_{27} , C_{28} y C_{29} , muestra, que predomina la estereoquímica $\alpha\alpha R$ -, con respecto a la de la $\alpha\alpha S$ -. Estos resultados indican que las muestras de la sección AC presentan un nivel bajo de evolución térmica [24]. La isomerización del esteroano C_{29} en C_{14} y C_{17} , representada por los isómeros $\alpha\beta\beta$ -, R- y S-, y los isómeros $\alpha\alpha$ -, R- y S-, es baja. Los diasteranos se presentan en una abundancia relativa baja en comparación con los esteranos.

Interpretación de parámetros geoquímicos: origen y ambiente de depósito de la materia orgánica

En las **Tablas A6.1 y A6.2 (Anexo 6)** se resumen las principales relaciones moleculares, que permitieron caracterizar el ambiente de depósito y origen de la materia orgánica.

Para diferenciar las muestras, según las condiciones de oxigenación del medio de depósito, se emplearon las relaciones pristano/fitano y hopanos C_{35}/C_{34} .

Los valores del parámetro hopanos C_{35}/C_{34} , son próximos o mayores que 1 e indican un ambiente de depósito marino anóxico (**Tabla A6.1, Anexo 6**). En la

Figura A5.1 (Anexo 5), se muestra la distribución de las relaciones hopanos C_{35}/C_{34} y pristano/fitano. Se observa una correlación entre estos dos parámetros moleculares, que indica, el depósito de la materia orgánica contenida en la sección AC, en un ambiente marino reductor, es decir, de condiciones de oxigenación bajas.

Figura 28. Fragmentograma de masas del ion m/z 217, muestra AC-1,5; Sección AC.

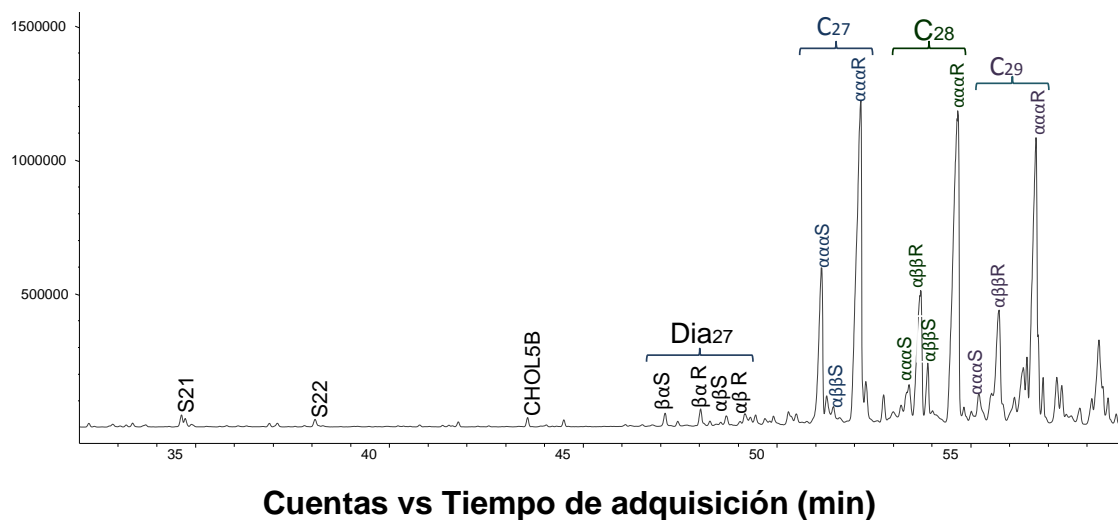
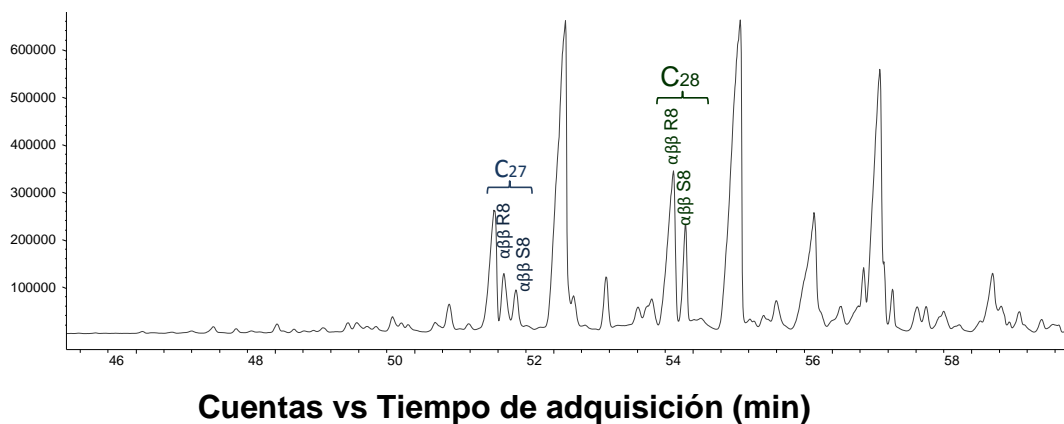


Figura 29. Fragmentograma de masas del ion m/z 218, muestra AC-1,5; Sección AC.



Con el fin de evaluar las diferencias entre los grupos, se realizó un análisis comparativo de los esteranos regulares C₂₇, C₂₈ y C₂₉ en un diagrama ternario (**Figura A5.3**). La distribución de estos esteroides refleja el tipo de materia orgánica depositada en la roca sedimentaria.

En este grupo, el porcentaje de esteranos C₂₈ es alto, el porcentaje de esteranos C₂₇ es moderado, mientras que los esteranos C₂₉, sólo se identificaron en una muestra (**Tabla A6.1**). Los esteranos C₂₇, son compuestos, cuyos precursores, se encuentran en algas rojas (*Rodophyceae*) y animales; los esteranos C₂₈, son comunes en hongos, diatomeas (*Bacillariophyceae*) y en otras clases de microalgas. Los esteranos C₂₉, abundan en plantas superiores, pero también se encuentran en una variedad de microalgas de agua dulce, tales como *Eustigmatophytes* y *Chrysophytes*, y algas verdes de la clase *Chlorophyceae* [14].

Aunque el esteroano C₂₉ no se identificó en todas las muestras, se presume, que esto se debe a una contribución baja de material terrígeno al medio de depósito. El contenido bajo de oleanano, compuesto marcador que indica el aporte de plantas angiospermas, es consistente con una descarga menor de material orgánico terrígeno (**Tabla A6.1**).

El contenido elevado de esteranos C₂₈ se debe, probablemente, a un contenido alto de algas diatomeas marinas. Sin embargo, según la distribución de los esteranos C₂₇, C₂₈ y C₂₉, dos de las muestras se ubican en una zona lacustre o ambiente sedimentario lacustre. Para descartar esta última afirmación, es necesario emplear otros parámetros de biomarcadores que permitan diferenciar entre ambientes de depósito marino, lacustre hipersalino, lacustre salobre o dulce, tales como la relación poliprenoides tetracíclicos/diasteranos C₂₇, hopanos/esteranos, dibenzotiofeno/fenantreno y gamacerano/hopano C₃₀.

Los poliprenoides tetracíclicos C_{30} , son compuestos que se encuentran en concentración alta en medios de depósito de baja salinidad, por ejemplo, lagos de agua dulce-salobre. Su presencia en otros ambientes, por ejemplo, el lacustre salino y el marino, se debe al transporte de materia orgánica continental a estos escenarios [43]. En este grupo, la relación de poliprenoides muestra valores bajos-moderados (0,80-4,32); la muestra AC-1.5 presenta la concentración más alta de estos compuestos. Los valores de esta relación indican, que hay presencia de algas derivadas de ambientes de depósito continentales de agua dulce-salobre.

En la **Figura A5.4**, se grafica la distribución de las relaciones poliprenoides tetracíclicos/diasteranos C_{27} y hopanos/esteranos. El parámetro de la relación hopanos/esteranos, presenta valores altos, cuando hay una considerable contribución de biomasa bacteriana y se relaciona con aporte de materia orgánica continental. Valores bajos en esta relación se asocian con ambientes marinos parálisis debido a una mayor concentración de esteroides derivados de organismos eucariotas. La relación de hopanos/esteranos muestra valores bajos en las muestras AC-6 y AC-7.5. La muestra AC-1.5, posee una concentración de hopanos mayor que la de estas dos muestras. De acuerdo con la **Figura A5.4**, las muestras AC-6 y AC-7.5, exhiben características de un ambiente de depósito marino, mientras que la muestra AC-1.5, se relaciona con un ambiente de depósito lacustre. Hasta el momento, en la literatura, no se ha reportado en Colombia la existencia de rocas sedimentarias lacustres, por tanto, el contenido alto de poliprenoides tetracíclicos y hopanos, puede ser por contaminación con material de una facie fluvio-deltaica, próxima al ambiente de depósito de esta sección.

La salinidad del ambiente de depósito se analizó a través del índice de gamacerano. Los valores de este parámetro (**Tabla A6.1**) son altos e indican estratificación de la columna de agua en el ambiente de depósito. En la **Figura**

A5.5 aparece la distribución de las relaciones poliprenoides tetracíclicos/diasteranos C_{27} y gamacerano/hopano C_{30} .

La litología del ambiente de depósito se caracterizó a través del análisis de los parámetros diasteranos/esteranos, hopanos C_{35}/C_{34} , dibenzotiofeno/fenantrenos y su correlación con el parámetro pristano/fitano. En general, hay variabilidad en cuanto a los minerales presentes en el ambiente de depósito, sin embargo, el contenido de arcillas es muy bajo.

La relación de biomarcadores aromáticos, dibenzotiofeno/fenantreno se emplea como un indicador de la litología de la roca fuente. Una relación de dibenzotiofeno/fenantreno mayor que 1, indica una litología carbonática y la incorporación de azufre a la materia orgánica; mientras que una relación menor que 1 indica una litología tipo *shale*, donde el azufre ha reaccionado con el hierro presente en minerales arcillosos: en consecuencia, el contenido de dibenzotiofeno es menor. Esta relación se representa junto con la relación pristano/fitano para establecer las condiciones paleoambientales del medio de depósito [22]. En la **Figura A5.6** se observa que las muestras se agrupan en la zona 2, que corresponde al depósito de la materia orgánica en un ambiente marino anóxico y lacustre hipersalino, pobre en sulfato.

La distribución de las relaciones diasteranos/esteranos C_{27} y hopanos C_{29}/C_{30} , en la **Figura A5.7**, permite inferir que el conjunto de muestras presenta una concentración baja de arcillas (diasteranos/ esteranos, en el rango 0,028-0,063), y se depositaron en un ambiente reductor. En el ambiente de depósito, también hay presencia de minerales carbonatados como indica la relación de hopanos C_{29}/C_{30} (0,285-0,467), también, en abundancia baja.

El análisis de relaciones de terpanos tricíclicos, permite confirmar las características de la litología del ambiente de depósito mencionadas en el párrafo

anterior. Los miembros C_{23} y C_{25} , compuestos dominantes en crudos de origen marino, se encuentran en muy baja concentración. Los terpanos tricíclicos C_{19} y C_{20} , compuestos empleados para caracterizar rocas madre o crudos con aporte de materia continental, no muestran una abundancia alta. Según las relaciones de terpanos tricíclicos C_{26}/C_{25} (0,824-0,865) y C_{24}/C_{23} (0,521-0,643), se evidencia, que, en este grupo de muestras, la materia orgánica es de origen marino y se depositó en un ambiente con un bajo contenido de minerales siliciclásticos [49, 53].

Por último, el índice de oleanano de este conjunto de muestras, indica presuntivamente, que los sedimentos se depositaron en el periodo Cretácico (**Figura A5.8**) [22].

En general, la litología del **grupo I**, es mixta, hay presencia de minerales carbonáticos y silicilásticos, en concentración baja. La materia orgánica se depositó en un ambiente marino anóxico, con bajo aporte de material orgánico continental (valores hopanos/esteranos menores que 1). La presencia de poliprenoides tetracíclicos indica el aporte de algas de agua dulce al ambiente sedimentario. Se presume, que hubo una contaminación con materia orgánica de una *facie* próxima fluvio-deltaica, tal como lo indica la presencia de poliprenoides tetracíclicos, sin embargo, queda abierta la hipótesis de la existencia de un ambiente de depósito lacustre.

Interpretación de parámetros geoquímicos: madurez

Se seleccionaron algunos parámetros moleculares propuestos en la literatura [32, 77], para indicar el nivel de evolución térmica de la materia orgánica contenida en las muestras de afloramiento.

Los cocientes de isomerización de esteranos C_{29} $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ y $S/(S+R)$ son útiles para estimar el nivel de madurez de los crudos y la materia orgánica de una roca

sedimentaria. Según la literatura [24, 77], se considera que los valores de la relación $C_{29} \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ en el rango de 0,67-0,71 y los valores de la relación $C_{29} S/(S+R)$ en el rango de 0,55-0,62, indican que la materia orgánica se encuentra en la fase o ventana de generación de crudos. Cuando la relación $C_{29} S/(S+R)$ presenta valores en el rango de 0,51-0,58 y 0,52, esto indica, que la materia orgánica se encuentra en la etapa de madurez temprana e inmadura, respectivamente. La distribución de estas dos relaciones de isómeros de esteranos C_{29} en la **Figura A5.9**, muestra que la materia orgánica de este grupo se encuentra en estado inmaduro. Las relaciones $C_{29} S/(S+R)$ y $C_{29} \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$, presentan valores dentro del rango 0,063-0,214 y 0,263-0,426, respectivamente: estos son muy inferiores a los valores de equilibrio (**Tabla A6.2**).

La relación TS/TM se empleó para confirmar estas observaciones. Según la literatura [21, 45], en el estado inmaduro, sólo existe el compuesto TM. Al iniciar la maduración, se produce el compuesto TS y se incrementa su concentración hasta que la relación alcanza un valor máximo de 1, al final de la ventana de generación de crudo. En la **Figura A5.10**, se observa una correlación positiva entre la relación de esteranos $C_{29} S/(S+R)$ junto con este parámetro, sus valores se encuentran dentro del rango 0,093-0,135; lo que indica un nivel de madurez termal muy bajo.

En los homohopanos u hopanos extendidos (C_{31} - C_{35}), está presente un centro quiral en el C_{22} de la cadena lateral, susceptible a isomerizarse; por tanto, esta medición se convierte en una herramienta útil para evaluar la madurez de bitumen y crudo. Los precursores biológicos de los hopanos tienen una configuración R- en el C_{22} también llamada 22R. Con la maduración de la materia orgánica, los compuestos con esta configuración se isomerizan formándose una mezcla de los diasterómeros 22R- y 22S-. Durante la maduración, la relación $22S/(22S+22R)$ puede tener valores desde 0 hasta 0,6 (alrededor de 0,57-0,62, en el equilibrio).

La relación $H_{31} S/(S+R)$ muestra valores en el rango 0,325-0,363, lo que indica que este grupo de muestras aún no ha iniciado su maduración.

A partir de la relación de los compuestos $17\beta,21\alpha$ -moretano y $17\alpha,21\beta$ -hopano, se verificó también el estado inmaduro de las muestras; los valores se encuentran en el rango 0,430-0,608. Según la literatura [78], el aumento de la evolución térmica de la materia orgánica conduce a una disminución de esta relación desde 0,8, en el estado inmaduro, hasta valores de 0,15 o más bajos, en el estado de madurez.

La relación terpanos tricíclicos/hopanos presenta valores en el rango 0,042-0,128, los cuales son bajos, la literatura indica [32, 78] que, con el progreso de la maduración, se liberan proporcionalmente más terpanos tricíclicos, que hopanos, a partir del kerógeno. En la **Figura A5.11**, se muestra la distribución de la relación tricíclicos/hopanos y esteranos $C_{29} S/(S+R)$: se observa una correlación positiva entre estos parámetros, pues indican que la materia orgánica sí es inmadura.

5.3.2 Grupo II. Este grupo se encuentra distribuido en las secciones SC y CP, está representado por 36 muestras.

Características de *n*-alcanos e isoprenoides

Los perfiles cromatográficos de *n*-alcanos e isoprenoides de la fracción saturada, sección CP, se muestran en las **Figuras 30- 32**. En la mayoría de las muestras, se identificaron *n*-alcanos en el rango C_{14} a C_{38} y los isoprenoides, pristano y fitano. La línea de base presenta elevación debido, posiblemente, a la biodegradación parcial de estos compuestos.

El perfil de las parafinas no es unimodal; en el rango de $n-C_{15}$ a $n-C_{22}$, se observa que la abundancia de las parafinas aumenta con el número de carbonos, hasta alcanzar un máximo en algunos casos, en el compuesto C_{20} . Desde el compuesto

n -C₂₁ en adelante, la abundancia de los n -alcanos disminuye, gradualmente, con el aumento de la longitud de la cadena carbonada.

Figura 30. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método *whole-oil*, fracción saturada de la muestra CP-3; Sección CP.

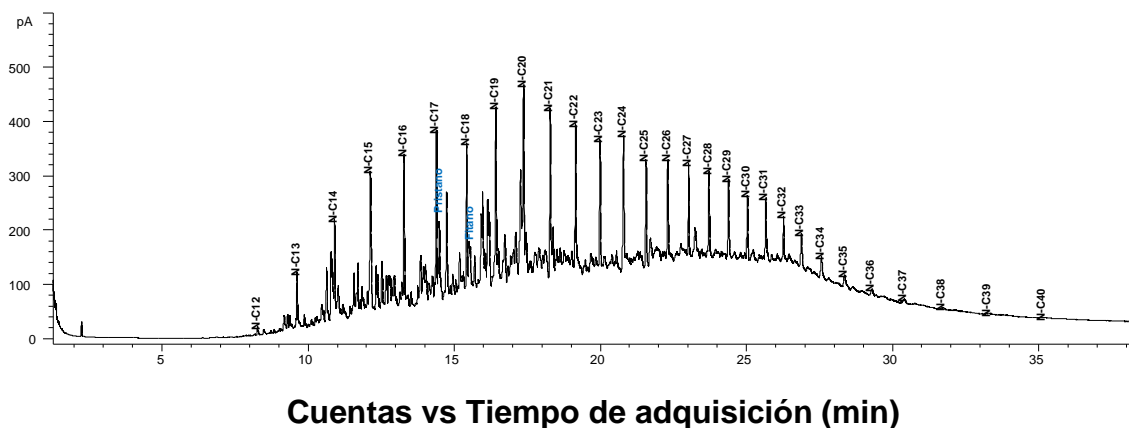


Figura 31. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método *whole-oil*, fracción saturada de la muestra CP-13,5; Sección CP.

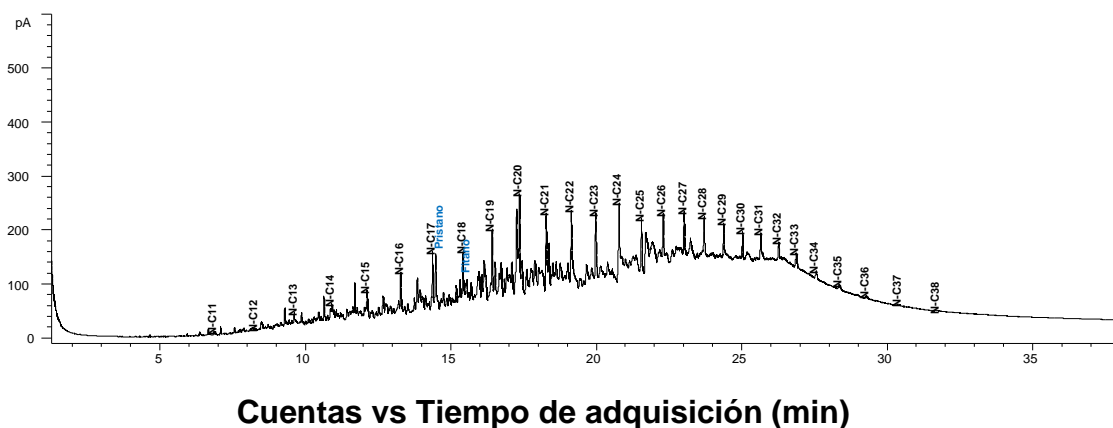
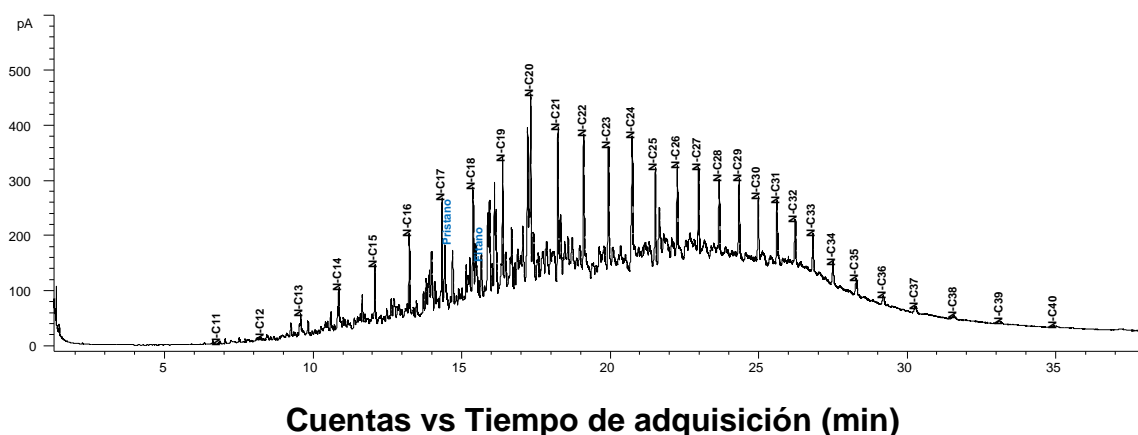


Figura 32. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método *whole-oil*, fracción saturada de la muestra CP-29; Sección CP.



Los *n*-alcanos de bajo peso molecular (C₁₅ a C₂₂), son compuestos que se derivan de organismos marinos, por ejemplo, el fitoplancton, algas bentónicas y pelágicas y bacterias. Por otra parte, los *n*-alcanos de alto peso molecular (C₂₃ a C₃₃), se derivan de ceras producidas en plantas terrestres. La distribución no uniforme de estos compuestos, en el perfil cromatográfico de las muestras, se asocia con el aporte mixto de materia orgánica (marina y continental) [8, 58].

La distribución de las relaciones P/*n*-C₁₇ y F/*n*-C₁₈ en la **Figura A5.2**, también indica la deposición de materia orgánica mixta, pero, en un ambiente menos reductor que las muestras del **grupo I**. Los valores de la relación pristano/fitano (0,882-4,446) (**Tabla 6**), se asocian con condiciones de oxigenación del medio depósito que varían entre suboxicas-óxicas.

Tabla 6. Relaciones moleculares de alcanos e isoprenoides, sección CP.

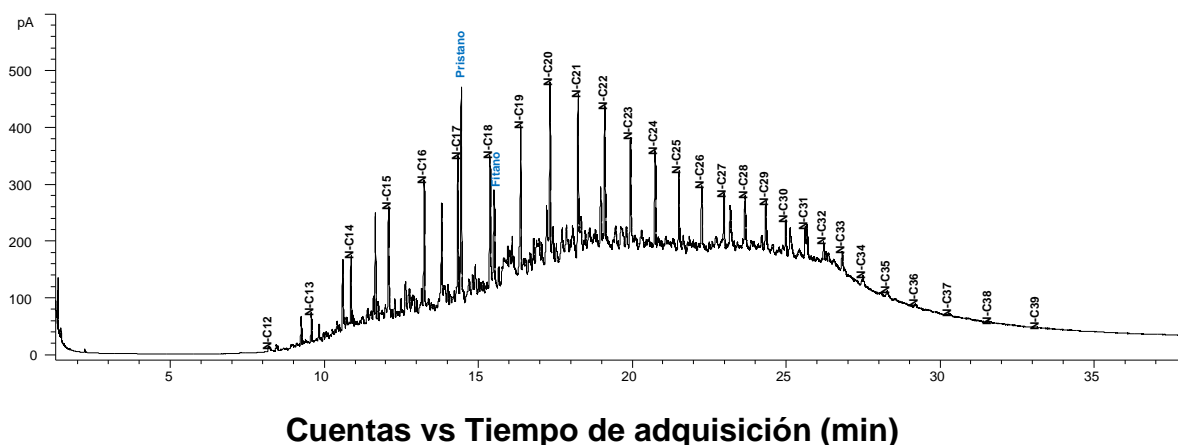
Código de muestra	P/F	P/ <i>n</i> -C ₁₇	F/ <i>n</i> -C ₁₈	<i>n</i> -C ₂₉ / <i>n</i> -C ₁₇	IPC
CP-0	1,571	0,374	0,212	0,577	N.D.
CP-1,6	1,092	0,205	0,23	0,796	1,024
CP-2	1,190	0,372	0,309	0,329	0,983
CP-3	1,272	0,306	0,278	1,536	1,281
CP-6	0,882	0,201	0,281	0,513	0,989

Código de muestra	P/F	P/ <i>n</i> -C ₁₇	F/ <i>n</i> -C ₁₈	<i>n</i> -C ₂₉ / <i>n</i> -C ₁₇	IPC
CP-7	0,806	0,183	0,276	0,275	0,982
CP-9	2,959	0,55	0,173	0,619	1,014
CP-11	2,026	0,331	0,169	0,288	0,988
CP-11,5	1,764	0,319	0,173	1,897	N.D.
CP13,5	4,124	0,848	0,246	0,700	N.D.
CP-15	1,403	0,423	0,221	0,875	1,023
CP-16,7	1,819	15,56	5,799	0,517	0,980
CP-18	1,040	0,716	0,402	0,503	0,992
CP-21	2,070	2,301	1,047	0,573	1,012
CP-23	1,345	0,357	0,226	0,672	1,089
CP-29	2,203	0,527	0,24	1,468	0,830
CP-32	4,446	1,907	0,431	1,230	1,034
CP-37,5	1,590	0,491	0,382	0,833	N.D.

La relación de *n*-alcanos C₂₉/C₁₉ menor que 1 y los valores del índice preferencial de carbono, permiten establecer que el aporte de material terrígeno no predomina sobre el marino (**Tabla 6**).

El perfil cromatográfico no unimodal de los *n*-alcanos e isoprenoides de la sección SC se muestra en las **Figuras 33-35**. En general, el nivel de biodegradación de la materia orgánica de esta sección, es mayor que el de la sección CP. A una profundidad menor que 19 m, los compuestos de menor peso molecular, C₁₃-C₂₂, se encuentran en mayor cantidad relativa, que los hidrocarburos más pesados, C₂₃-C₃₅. Estos rasgos indican, que el contenido de materia orgánica marina es dominante. A una profundidad mayor de 21 m, el patrón cambia, los hidrocarburos livianos y pesados se presentan en una cantidad muy baja. Esta tendencia se debe, probablemente, a un nivel de biodegradación más avanzado en comparación con el resto de la sección.

Figura 33. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método *whole-oil*, fracción saturada de la muestra SC-3; Sección SC.



El aporte de materia orgánica terrestre en la sección SC, es bajo, considerando las relaciones de *n*-alcanos C_{29}/C_{19} y el IPC. La distribución de las relaciones $P/n-C_{17}$ y $F/n-C_{18}$ en la **Figura A5.2**, muestra, que el contenido de materia orgánica es homogéneo. El ambiente de depósito de esta sección es muy similar al de la sección CP: las condiciones de deposición de la materia orgánica son más oxidantes en comparación con el grupo I. Los valores de la relación pristano/fitano, indican la sedimentación de la materia orgánica en un régimen de oxigenación disódico (**Tabla 7**).

Figura 34. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método *whole-oil*, fracción saturada de la muestra SC-10,5; Sección SC.

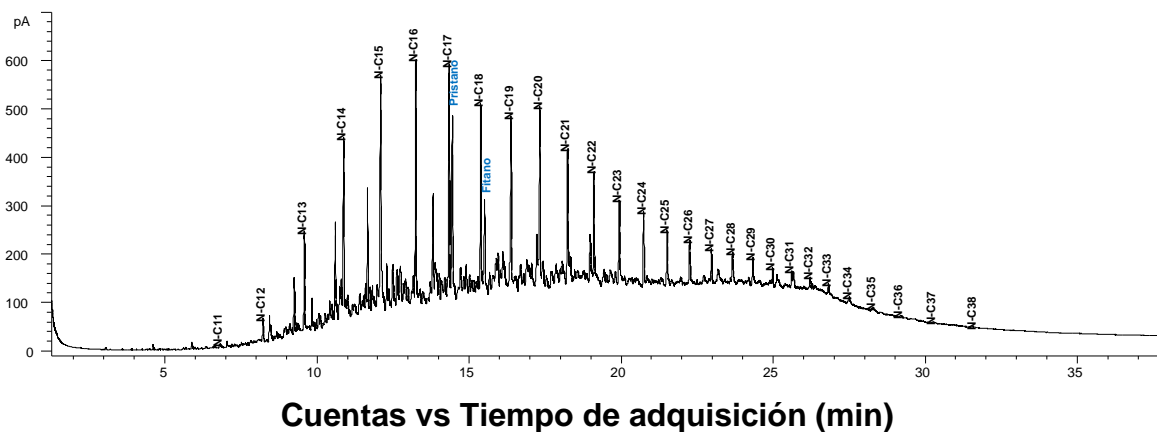


Figura 35. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método *whole-oil*, fracción saturada de la muestra SC-87; Sección SC.

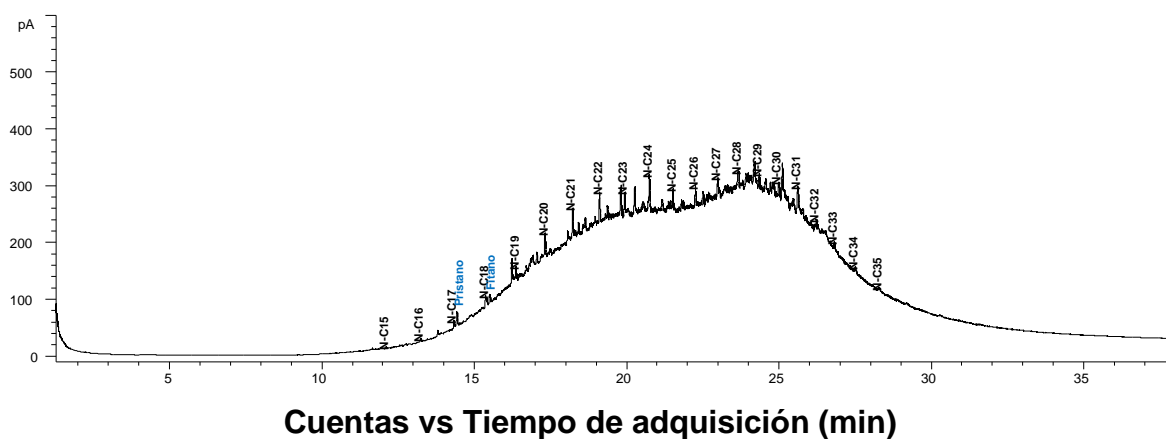


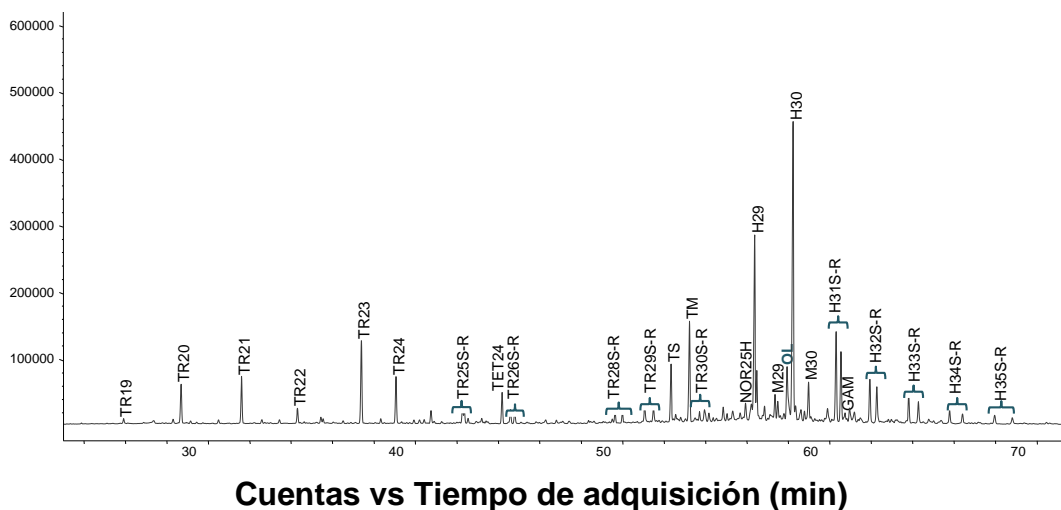
Tabla 7. Relaciones moleculares de alcanos e isoprenoides, Sección SC.

Código de muestra	P/F	P/n-C ₁₇	F/n-C ₁₈	IPC	n-C ₂₉ /n-C ₁₇
SC-3	1,977	0,736	1,32	0,330	1,007
SC-4,5	1,453	1,279	1,93	0,591	1,020
SC-5	0,092	0,569	0,0878	0,281	0,969
SC-6,5	1,986	0,523	0,838	0,185	0,918
SC-7,5	1,561	0,486	0,64	0,170	0,970
SC-9	1,704	0,441	0,651	0,182	0,962
SC-10,5	1,751	0,495	0,683	0,161	0,973
SC-12	1,808	0,503	0,818	0,201	0,980
SC-13,6	1,819	0,427	0,842	0,329	1,191
SC-15	1,909	0,644	1,097	0,250	0,975
SC-16,5	1,483	3,189	4,778	2,885	1,010
SC-18	1,527	2,503	5,064	0,889	1,012
SC-18,4	1,851	0,695	1,205	0,286	0,959
SC-21	1,066	1,481	1,985	0,747	1,000
SC-22	1,601	1,658	1,961	0,315	0,972
SC-22,5	1,704	2,074	2,798	0,290	0,945
SC-59,5	1,938	0,289	1,822	0,788	0,641
SC-87	1,307	0,826	1,688	1,232	0,806
SC-88,5	1,469	0,646	1,284	1,018	0,904

Descripción de los fragmentogramas de masas de los iones seleccionados

En la sección CP, los terpanos tricíclicos presentan una abundancia relativa menor que los hopanos. Entre los hopanos se destacan los compuestos C₂₉ y C₃₀; a partir del compuesto C₃₁, se presentan los isómeros S- y R-. En la serie C₃₁-C₃₅, el isómero S- muestra mayor abundancia que el R-, esto se asocia con maduración de la materia orgánica. El compuesto TM predomina sobre TS. Los moretanos C₂₉ y C₃₀ están presentes en abundancia baja. El gamacerano presenta una abundancia relativa muy baja, mientras que el oleanano, considerable, en comparación con los terpanos tricíclicos y hopanos. La presencia del norhopano C₂₅ indica procesos de biodegradación de la materia orgánica (Figura 36).

Figura 36. Fragmentograma de masas del ion m/z 191, muestra CP-32; Sección CP.



En la **Figura 37**, se observa que la estereoquímica $\alpha\alpha\alpha$ R- de los esteranos C₂₇, C₂₈ y C₂₉, está presente en abundancia relativa, levemente mayor, con respecto a la estereoquímica $\alpha\alpha\alpha$ S-; estos resultados concuerdan con el inicio del proceso de maduración de la materia orgánica. La **Figura 38**, muestra que los isómeros S- y

R-, no presentan una diferencia alta en la abundancia relativa. Los diasteranos se encuentran en una abundancia relativa baja en comparación con los esteranos.

En el fragmentograma de masas del ion m/z 191, sección SC, se observa una abundancia relativa baja de los terpanos tricíclicos, solo se destacan los compuestos C_{20} , C_{21} , C_{23} y C_{24} . Entre los hopanos, sobresalen los compuestos C_{29} y C_{30} ; los moretanos C_{29} (M29) y C_{30} (M30), se encuentran en abundancia baja y, el compuesto TM se encuentra en mayor abundancia con respecto a TS. En la serie de hopanos C_{31} - C_{35} , se resalta por su abundancia relativa el isómero S. Los compuestos oleanano y gamacerano, se encuentran presentes en una abundancia muy baja. El norhopano C_{25} se encuentra en abundancia muy baja, sin embargo, su presencia en el bitumen indica la biodegradación de la materia orgánica (Figura 39).

Figura 37. Fragmentograma de masas del ion m/z 217, muestra CP-32; Sección CP.

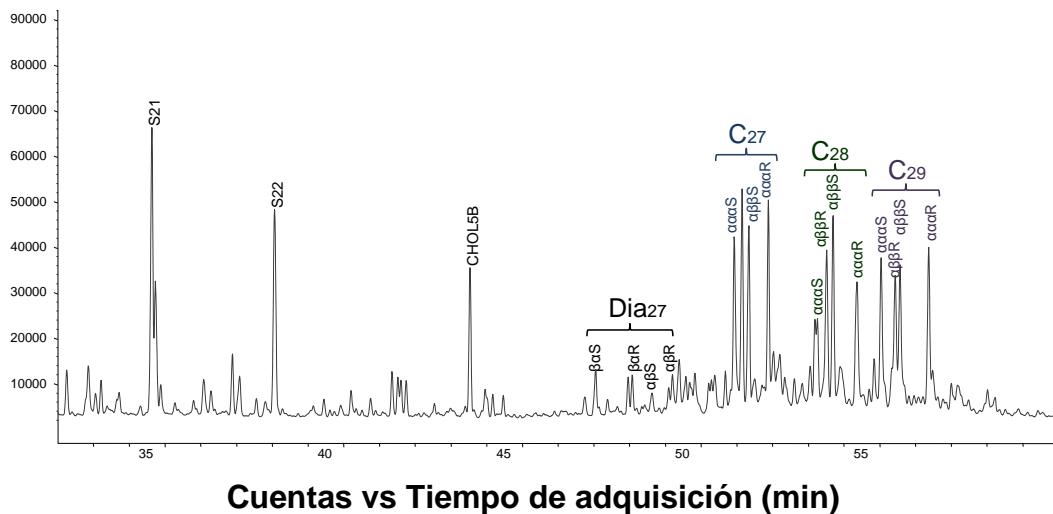


Figura 38. Fragmentograma de masas del ion m/z 218, muestra CP-32; Sección CP.

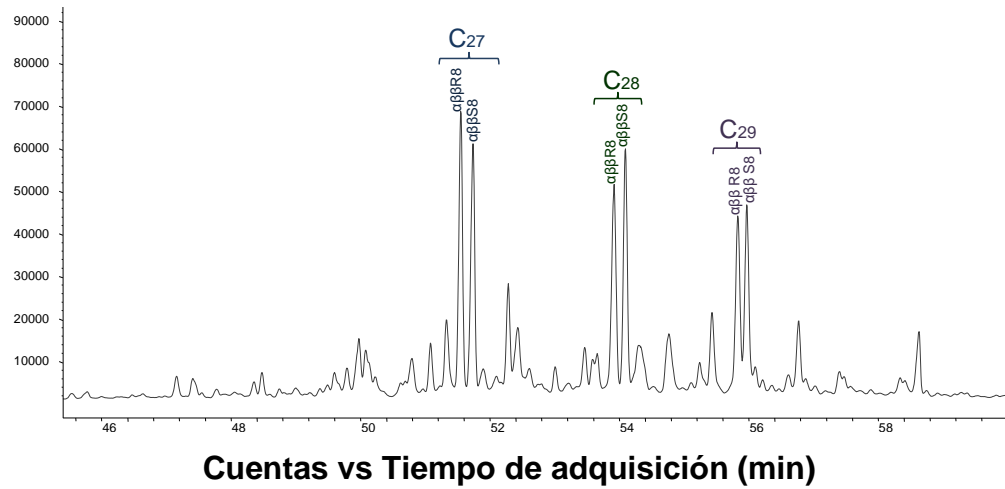
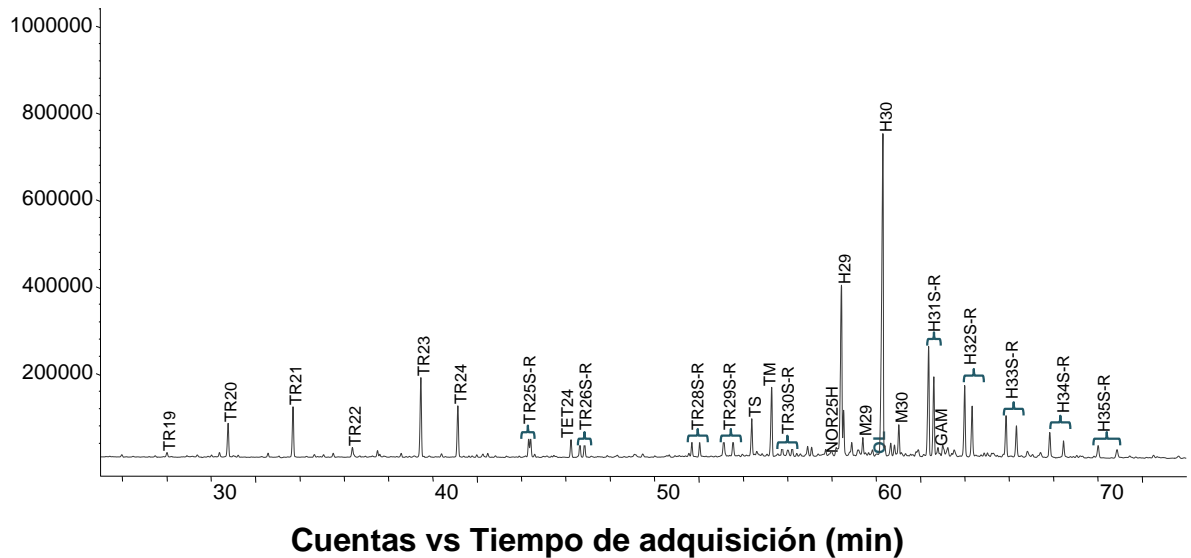


Figura 39. Fragmentograma de masas del ion m/z 191, muestra SC-9; sección SC.



En el fragmentograma de masas del ion en m/z 217, se observa, que los esteranos con la isomería $\alpha\alpha R-$, presentan una abundancia relativa ligeramente mayor que los esteranos $\alpha\alpha S-$. Estos resultados indican que la materia orgánica ha iniciado su proceso de maduración (**Figura 40**).

En la **Figura 41**, se observa que el isómero S- de los esteranos C_{28} y C_{29} , se encuentra en abundancia relativa mayor en comparación con el isómero R-. En general, no se observa una amplia diferencia en las abundancias relativas entre los isómeros de los esteranos C_{27} , C_{28} y C_{29} ; estos resultados indican que la materia orgánica está evolucionando térmicamente.

Figura 40. Fragmentograma de masas del ion en m/z 217, muestra SC-9; Sección SC.

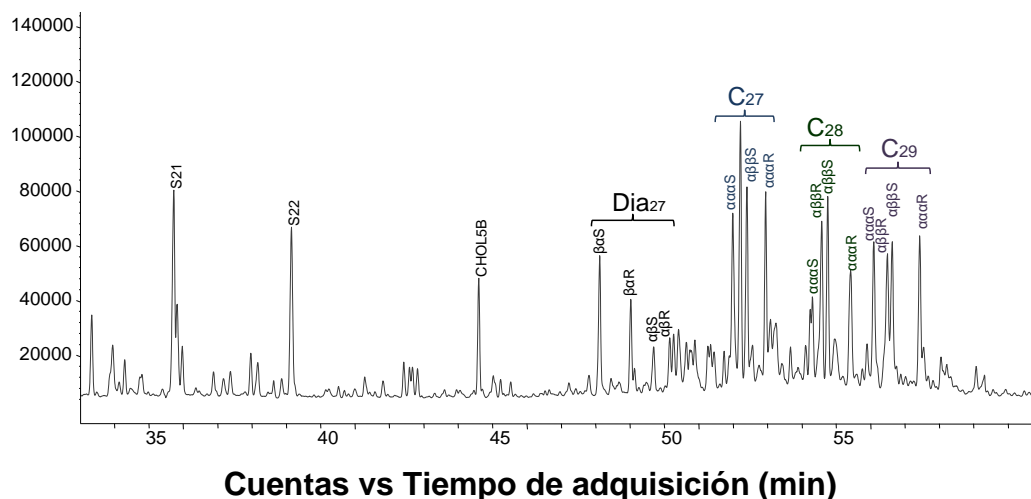
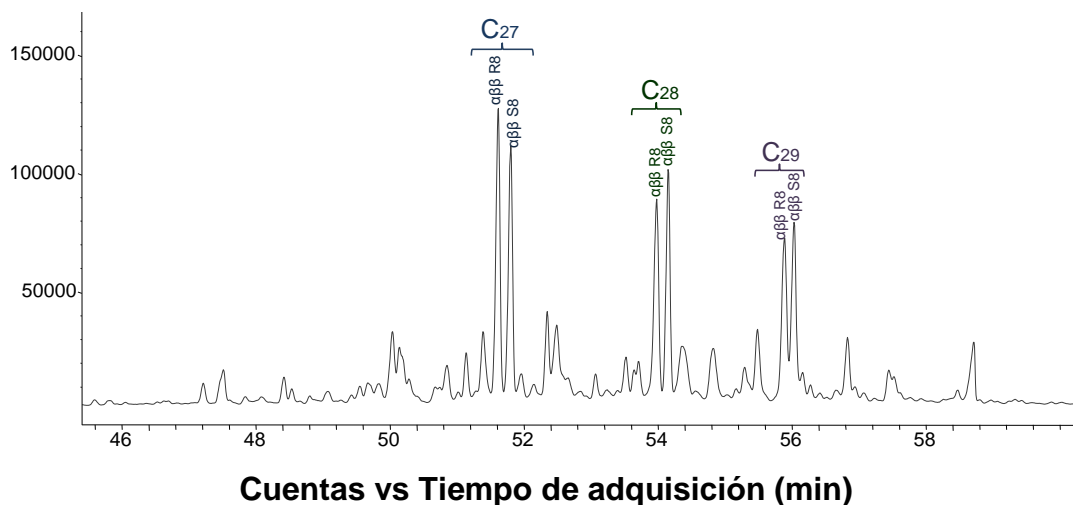


Figura 41. Fragmentograma de masas del ion en m/z 218, muestra SC-9; Sección SC.



Interpretación de parámetros geoquímicos: origen y ambiente de depósito de la materia orgánica

La relación de hopanos C_{35}/C_{34} con valores entre 0,806-2,96, indica que el régimen de oxigenación del ambiente de depósito es subóxico- anóxico [24, 84]. La distribución de esta relación, junto con el parámetro pristano/fitano, sugiere la deposición de la materia orgánica en un ambiente marino más oxigenado que el **grupo I**.

El parámetro hopanos/esteranos muestra que hay un aporte alto de material procariota en el ambiente de depósito (**Tablas A6.3 y A6.5**). La distribución de los parámetros pristano/fitano y hopanos/esteranos, muestra en general, que las dos secciones se diferencian en el régimen de oxigenación y contenido de materia orgánica con respecto a los grupos I y III (**Figura A5.12**).

La distribución de esteranos C_{27} , C_{28} y C_{29} , en el diagrama ternario, sugiere que el contenido de materia orgánica en las secciones CP y SC es muy similar (**Figura A5.3**). A partir del análisis del contenido de cada uno de estos compuestos, se observó, que el esteroano C_{27} se encuentra en un porcentaje mayor, seguido del esteroano C_{28} . Esta tendencia indica que impera la deposición de materia orgánica marina, sin embargo, el contenido de material terrígeno es significativamente mayor que en el grupo I, si se considera el contenido de esteroano C_{29} . En el diagrama ternario se observa, que el ambiente de depósito corresponde a una zona proximal, por ende, la descarga de material orgánico continental en los sedimentos es mayor.

Comparando el contenido de esteranos C_{27} de las secciones CP y SC, se observa, que la sección SC presenta un contenido ligeramente mayor de este compuesto. Esta característica podría indicar la transición del ambiente de

depósito, desde una columna de agua de mayor profundidad en la sección SC, hacia una columna de agua somera y de mayor energía en la sección CP.

En la **Figura A5.13**, aparecen las relaciones moleculares de hopanos/esteranos e índice de oleanano. Se observa, que en esta distribución, sí existen considerables diferencias en el contenido de material orgánico entre las dos secciones. Las variaciones en el índice de oleanano, permiten establecer que en la sección CP, hay mayor aporte de material orgánico derivado de plantas terrestres. Por tanto, la evaluación de esta distribución de parámetros moleculares, también fundamenta la existencia de una transición de *facies*.

La relación de poliprenoides tetracíclicos/diasteranos C_{27} , muestra resultados consistentes con el análisis anterior. En general, la presencia de los poliprenoides tetracíclicos en estas secciones, se asocia con el transporte de algas de agua dulce/salobre desde ambientes no marinos (**Figura A5.4**). La variación en la concentración de estos compuestos, entre las secciones SC y CP, es consecuente con un cambio facial. La sección CP, presenta un contenido superior de algas precursoras de los poliprenoides tetracíclicos, por tanto, es una sección más proximal.

La distribución de las relaciones de hopanos C_{29}/C_{30} y diasteranos/esteranos C_{27} , no muestra amplias diferencias en la litología de las secciones CP y SC (**Figura A5.7**). Los valores de la relación de diasteranos/esteranos C_{27} son menores de 1 y sustentan un contenido moderado de minerales siliciclásticos. Su concentración se incrementa hacia la sección SC.

La **Figura A5.6** muestra la correlación de los parámetros pristano/fitano y dibenzotiofeno/fenantreno. Se observa, que la mayoría de muestras se ubican en la zona 3, que corresponde a un ambiente de depósito marino o lacustre en el que hay presencia de arcillas. Este grupo de muestras no exhibe características

propias de un ambiente de depósito lacustre, por tanto, estos resultados se interpretan como el depósito de la materia orgánica en un ambiente marino que contiene minerales siliciclásticos. La relación de hopanos C_{29}/C_{30} , aunque presenta valores menores de 1, muestra que en este grupo de muestras, también hay presencia de minerales carbonatados.

Interpretación de parámetros geoquímicos: madurez

Los resultados de la relación $C_{29} S/(S+R)$ de la sección CP y SC, muestran que la materia orgánica va a entrar en la etapa de madurez temprana, es decir, va a iniciar el proceso de maduración. La sección CP presenta valores en el intervalo 0,479-0,520, mientras que la sección SC, en el rango 0,475-0,511. Sólo tres muestras, hacia el tope de la sección SC, se encuentran en la ventana de generación de crudo.

Al analizar el parámetro $C_{29} \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$, se observa, que la sección CP presenta valores en el rango 0,463-0,552; la sección SC, en el intervalo 0,350-0,469. En general, estos resultados se encuentran cercanos a los valores de equilibrio de este parámetro (0,67-0,71), reportados en la literatura y que indican, que la materia orgánica es madura. Por tanto, se puede establecer, con base en el parámetro $C_{29} \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$, que la materia orgánica de las dos secciones ha iniciado su proceso de maduración.

En la **Figura A5.9**, se observa la evolución térmica de la materia orgánica a través de la distribución de las relaciones de isómeros $C_{29} S/(S+R)$ y $C_{29} \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$. Aunque los valores reportados apenas se acercan a los de equilibrio, se puede deducir que la materia orgánica está en proceso de maduración.

El análisis del parámetro $TS/(TS+TM)$, muestra en la sección CP, valores en el rango 0,343-0,411 y, en la sección SC, entre 0,209-0,398. Estos valores, aunque

son menores de 1, también permiten confirmar que la materia orgánica presente en las muestras del grupo II, inició su proceso de maduración térmica.

Los terpanos tricíclicos, se encuentran en mayor concentración que los hopanos, mientras que la relación moretano/hopano enseña valores menores que 2. La relación de isómeros $H_{31}S/(S+R)$, es mayor que cero, lo que sugiere la isomerización del hopano C_{31} R- a su forma más estable S- (**Tabla A6.4 y A6.6**). Los resultados de estas relaciones indican características asociadas con el proceso de maduración de la materia orgánica.

5.3.3 Grupo III

Características de *n*-alcanos e isoprenoides

En el perfil de la sección AP, la línea de base presenta elevación, una consecuencia del proceso de biodegradación de la materia orgánica en el ambiente sedimentario, y que ha disminuido severamente la concentración de las parafinas. La serie de alcanos identificados se encuentra en el rango de carbonos C_{15} - C_{35} , sin presentar una distribución unimodal (**Figuras 42- 44**).

En la **Figura A5.2**, la correlación de las relaciones de $P/n-C_{17}$ y $F/n-C_{18}$, presenta la distribución de la sección AP en dos zonas. Se observa, que hay un gradiente en el potencial redox del ambiente de depósito y el tipo de materia orgánica, indicando que, probablemente, hay una transición de *facies*. La primera zona, en donde se ubica la mayor parte de las muestras, sugiere que el potencial redox del ambiente de depósito es anóxico y la materia orgánica es, principalmente, de origen marino. La segunda zona, presenta un ambiente de depósito más oxigenado, disóxico, con un aporte mayor de materia orgánica terrígena. La relación de pristano/fitano, presenta valores en el rango 0,487-1,75 (**Tabla 8**), estos resultados también indican que el régimen de oxigenación del ambiente de depósito es variable.

Figura 42. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método *whole-oil*, fracción saturada de la muestra AP-89,2; Sección AP.

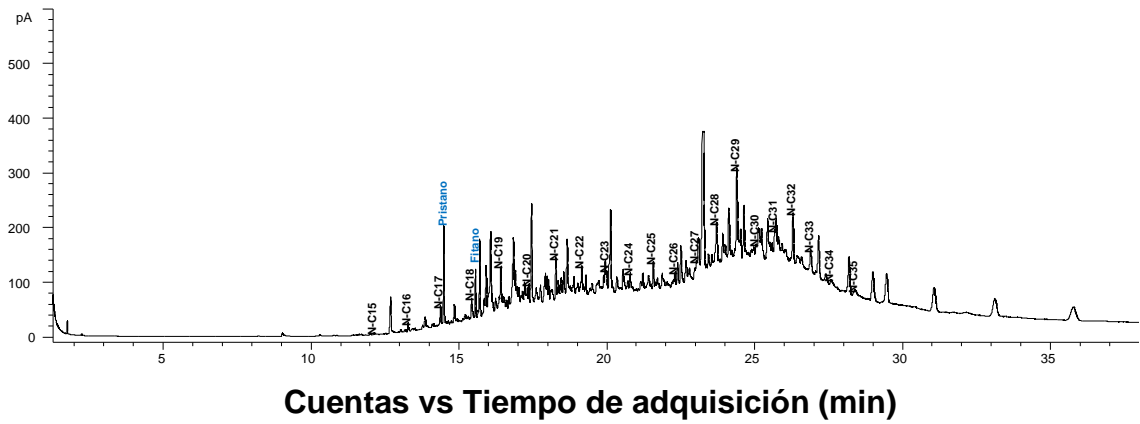


Figura 43. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método *whole-oil*, fracción saturada de la muestra AP-114; Sección AP.

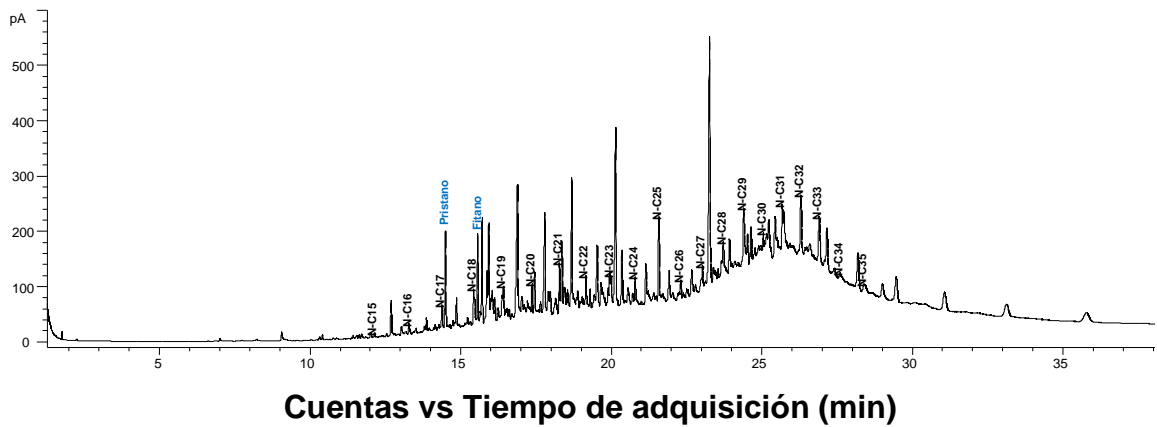


Figura 44. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método *whole-oil*, fracción saturada de la muestra AP-170; Sección AP.

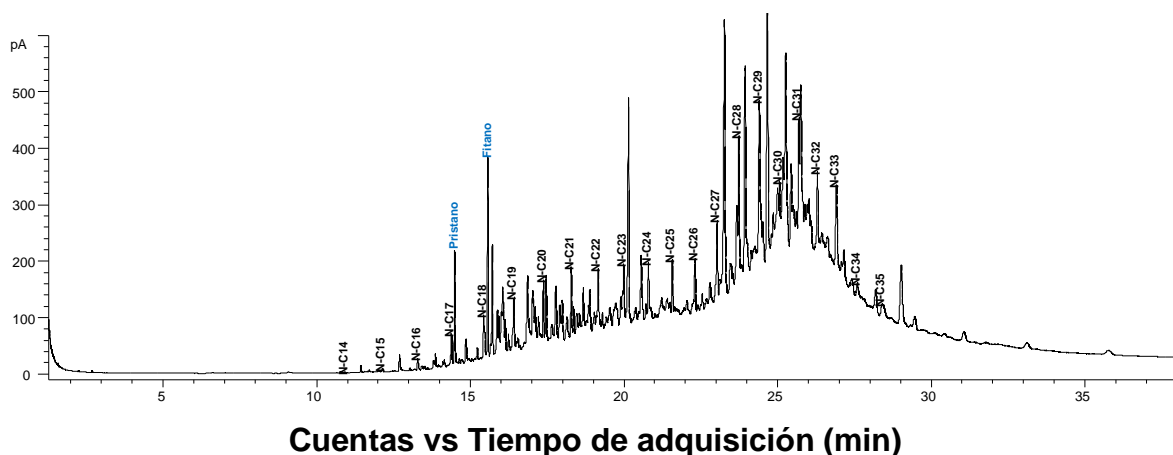
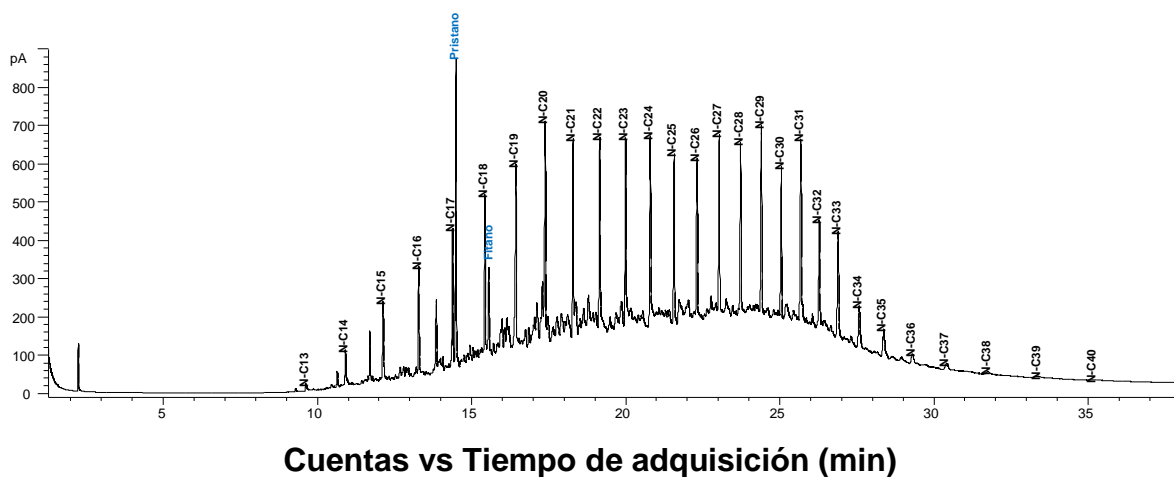


Tabla 8. Relaciones moleculares de alcanos e isoprenoides, Sección AP.

Código de muestra	P/F	P/n-C ₁₇	F/n-C ₁₈	IPC	n-C ₂₉ /n-C ₁₇
AP-69,1	1,87	1,344	1,168	0,843	2,040
AP-87,5	1,196	0,956	0,502	0,989	1,806
AP-89,2	1,753	4,58	2,611	2,254	1,507
AP-112,5	0,863	3,478	2,317	2,397	1,938
AP-114	0,947	3,617	2,568	1,968	1,982
AP-114,7	0,559	2,004	1,085	2,478	1,610
AP-115,5	0,971	3,157	2,897	1,648	1,627
AP-120	0,927	3,332	17,288	2,774	1,881
AP-131	0,766	1,693	1,646	1,437	1,647
AP-132	0,859	1,385	1,308	1,511	1,469
AP-132,5	1,187	3,587	4,688	2,046	1,631
AP-166,5	1,022	2,378	2,871	1,947	1,667
AP-168	1,552	1,307	2,051	1,308	1,964
AP-169,5	0,555	1,935	3,444	1,069	1,432
AP-170	0,487	3,252	4,979	3,197	1,193
AP-171,4	0,759	6,141	8,105	2,005	1,455
AP-172	0,808	5,568	6,705	1,873	1,767
AP-172,5	0,605	5,283	6,191	2,264	1,251

Los perfiles cromatográficos de *n*-alcanos e isoprenoides de la sección CCL se muestran en las **Figuras 45-48**. Los compuestos se presentan en el rango de carbonos C₁₃ a C₃₇, y son mejor resueltos en comparación con la sección AP.

Figura 45. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método *whole-oil*, fracción saturada de la muestra CCL-3; Sección CCL.



La mayor parte de las muestras de esta sección, presenta una distribución bimodal de las parafinas. A una profundidad entre 0 y 4,5, y 14, se destacan, por su abundancia, los alcanos C₂₀ y C₂₇, C₂₈, C₂₉. Entre 10,5 y 15 m, los alcanos C₂₇, C₂₈, C₂₉ y C₃₁, se encuentran en alta abundancia. La relación de alcanos de bajo peso molecular sobre los alcanos de alto peso molecular, presenta valores menores de 1; esto se asocia con un aporte alto de materia orgánica derivada de plantas superiores [57, 58].

Figura 46. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método *whole-oil*, fracción saturada de la muestra CCL-12,5; Sección CCL.

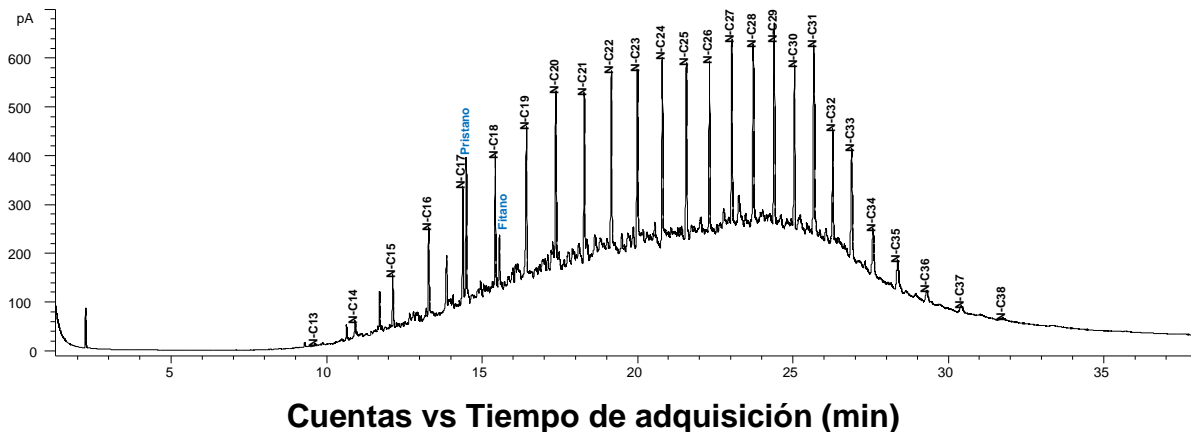
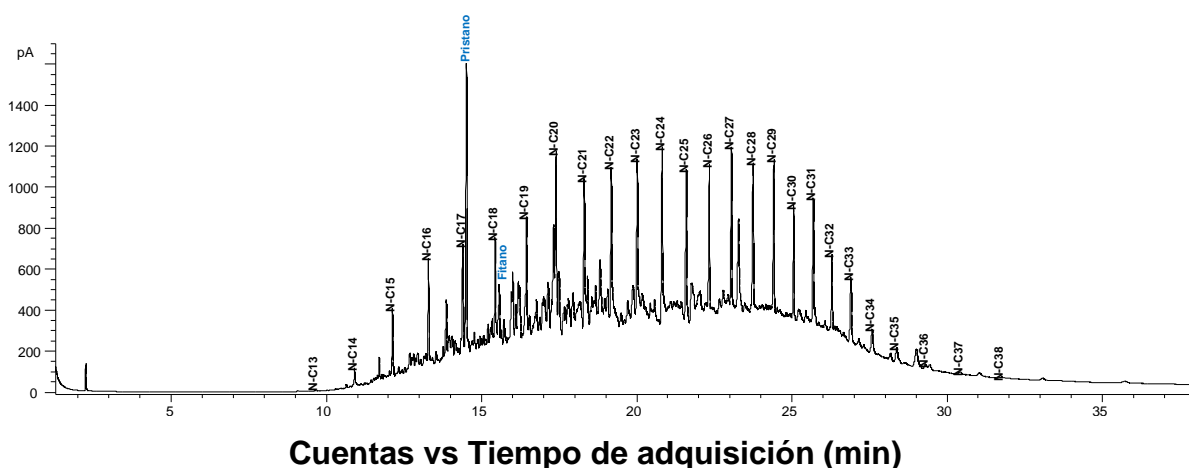


Figura 47. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método *whole-oil*, fracción saturada de la muestra CCL-15; Sección CCL.



La correlación de las relaciones de $P/n-C_{17}$ y $F/n-C_{18}$, en la **Figura A5.2**, advierte que la mayoría de las muestras se distribuye en una zona característica por su mayor oxigenación y alto aporte de materia orgánica continental. De acuerdo con la relación de pristano/fitano, el ambiente de depósito de esta sección es altamente oxidante. Los valores altos de este parámetro se asocian con un aporte considerable de materia orgánica terrígena (**Tabla 9**).

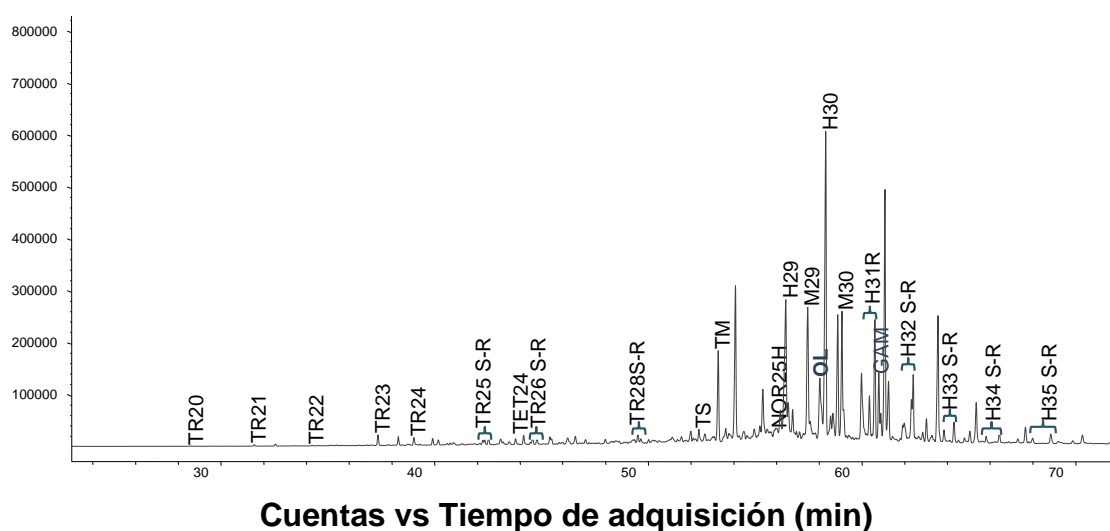
Tabla 9. Relaciones moleculares de alcanos e isoprenoides, sección AP.

Código de muestra	P/F	$P/n-C_{17}$	$F/n-C_{18}$	IPC	$n-C_{29}/n-C_{17}$
CCL-0,8	4,104	2,344	0,587	1,486	1,055
CCL-1,5	2,784	0,812	0,3	0,938	1,036
CCL-3	3,182	1,996	0,552	1,044	1,063
CCL-4,5	3,349	1,595	0,489	0,997	1,050
CCL-7,5	3,668	2,049	0,508	0,928	1,079
CCL-9,5	2,646	1,007	0,355	1,015	1,074
CCL-10,5	2,795	1,086	0,397	1,553	1,080
CCL-12,5	2,41	1,097	0,403	1,353	1,056
CCL-15	4,735	2,564	0,56	1,329	1,051
CCL-5	2,81	0,675	0,299	0,564	1,035

Descripción de los fragmentogramas de masas de los iones seleccionados

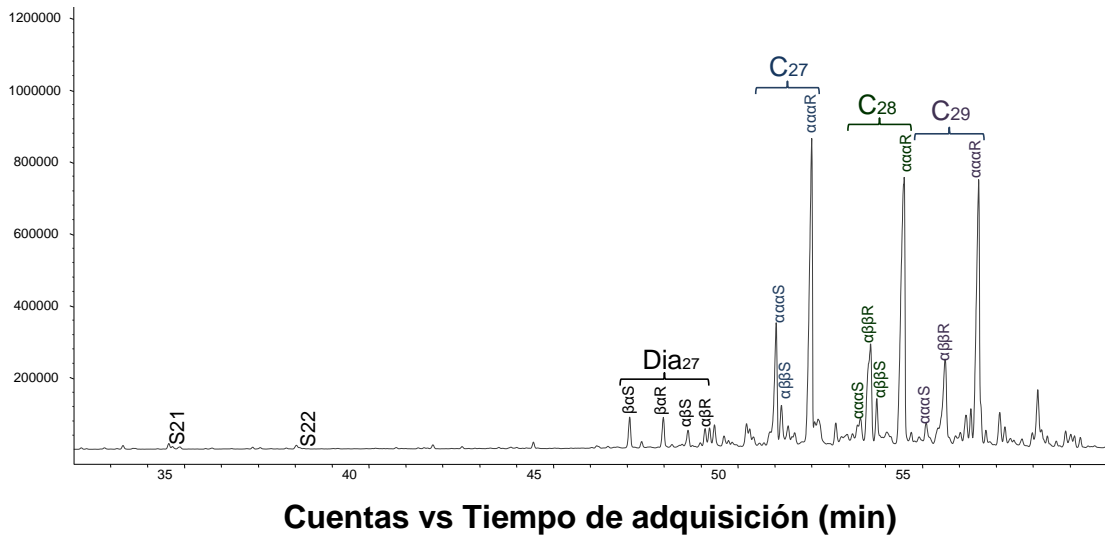
La sección AP se caracteriza por presentar una abundancia muy baja de terpanos tricíclicos. Los hopanos son los compuestos más abundantes en el fragmentograma de masas, se destacan los compuestos C₂₉ y C₃₀, y los moretanos C₂₉ y C₃₀. La abundancia de TS es muy baja con relación a TM. En la serie de hopanos C₃₁-C₃₅, se destaca el isómero R- e indica, un nivel bajo de madurez de la materia orgánica. La abundancia del, el norhopano C₂₅ se encuentra presente y se asocia con biodegradación de la materia orgánica (Figura 48).

Figura 48. Fragmentograma de masas del ion m/z 191, muestra AP-114; Sección AP.



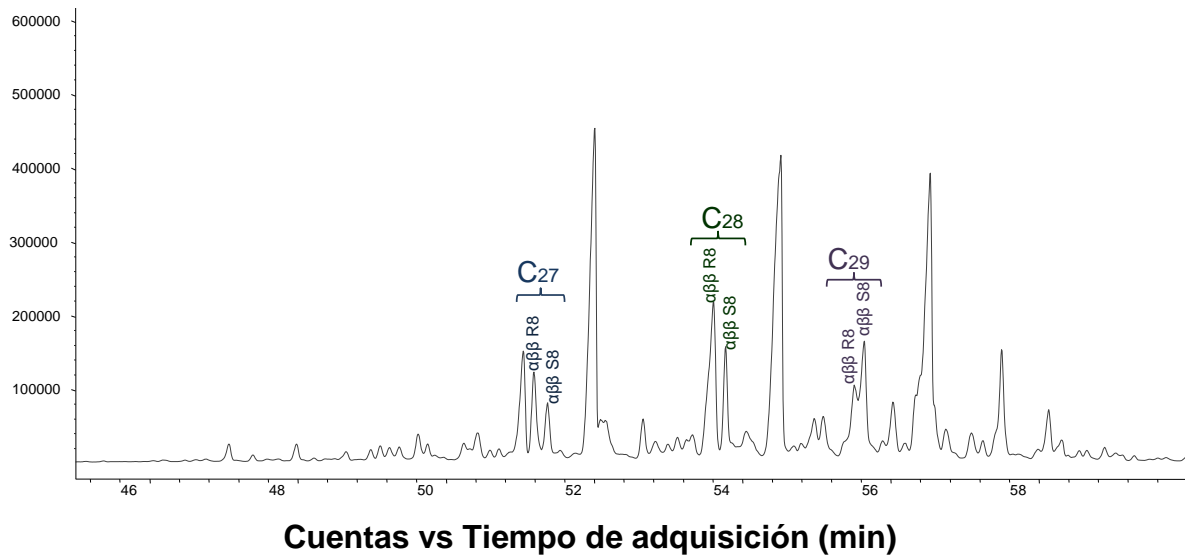
En los esteranos C₂₇, C₂₈ y C₂₉, predomina la estereoquímica $\alpha\alpha\alpha 20R$ - sobre la $\alpha\alpha\alpha 20S$ -, esta característica se asocia con un nivel bajo de maduración de la materia orgánica deposita en la sección AP. Los diasteranos se presentan en abundancia baja, en relación con los esteranos (Figura 49).

Figura 49. Fragmentograma de masas del ion en m/z 217, muestra AP-114; Sección AP.



Hacia el tope de la sección, los esteranos C_{29} se encuentran ausentes. Hacia la parte media y base, los compuestos C_{28} , son los esteranos más abundantes (Figuras 49-50).

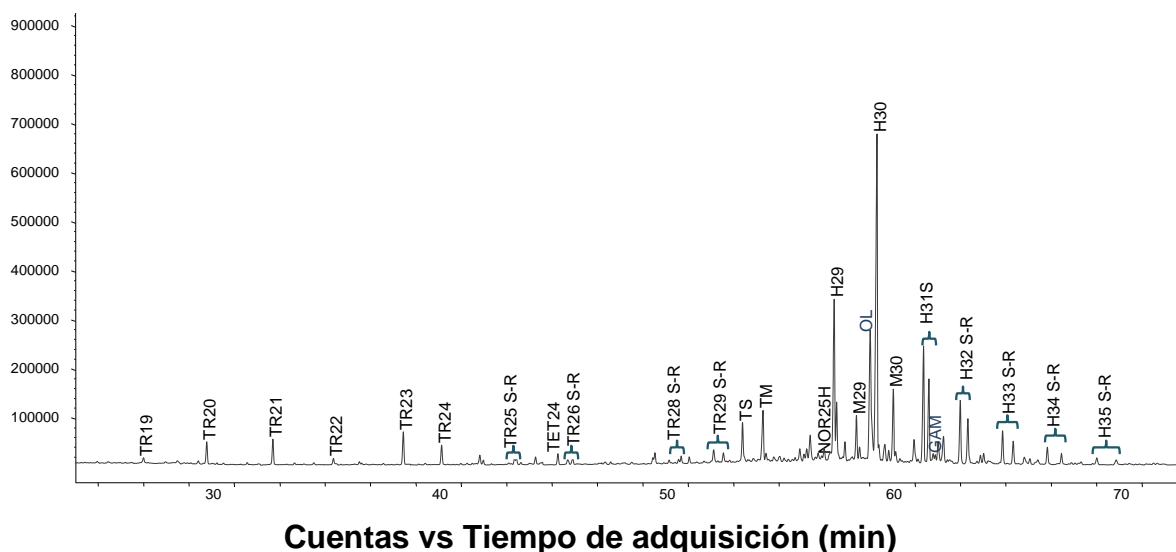
Figura 50. Fragmentograma de masas del ion m/z 218, muestra AP-87,5; Sección AP.



En la sección CCL, los terpanos tricíclicos se encuentran en abundancia baja con respecto a los hopanos (**Figura 51**). Los hopanos C₂₉ y C₃₀, presentan los picos más abundantes. Los moretanos C₂₉ y C₃₀, están en abundancia moderada; el oleanano, en abundancia alta, por el contrario, el gamacerano se encuentra con una abundancia muy baja. En la serie de hopanos C₃₀-C₃₅, el isómero S- se destaca por su abundancia; a partir de este resultado se infiere, que la materia orgánica de esta sección ha evolucionado térmicamente. El norhopano C₂₅, se encuentra en esta sección, y su presencia se asocia con biodegradación de la materia orgánica.

En la **Figura 52**, se observa que los diasteranos muestran una abundancia alta en relación con los esteranos. El isómero $\alpha\alpha$ R- enseña una abundancia levemente mayor que la del isómero S-: esta característica se asocia con procesos de evolución térmica de la materia orgánica.

Figura 51. Fragmentograma de masas del ion m/z 191, muestra CCL-15; Sección CCL.



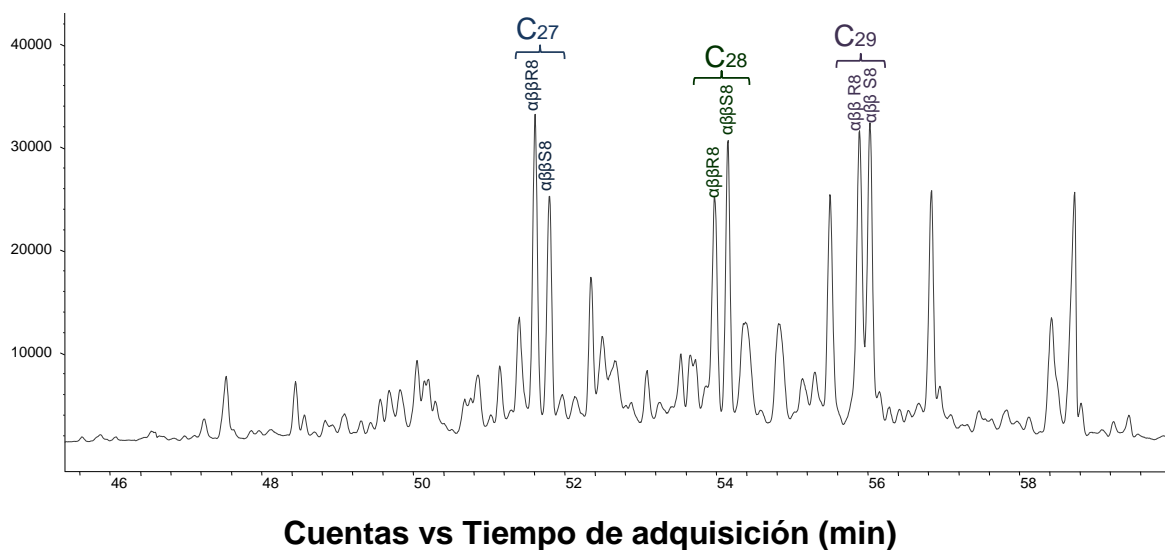
En la **Figura 53**, se observa, que las muestras han empezado su maduración térmica. En los esteranos C₂₈ y C₂₉, el isómero S- presenta una abundancia

ligeramente mayor que la del isómero R-. En los esteranos C₂₇, el isómero R- predominante sobre S-, sin embargo, la abundancia de este último isómero es alta.

Figura 52. Fragmentograma de masas del ion m/z 217, muestra CCL-15; Sección CCL.



Figura 53. Fragmentograma de masas del ion m/z 218, muestra CCL-15; Sección CCL.



Interpretación de parámetros geoquímicos: origen y ambiente de depósito de la materia orgánica

De acuerdo con los resultados reportados en las **Tablas A6.7-A6.10**, existen diferencias entre las secciones AP y CCL, con respecto a las características del ambiente de depósito.

Según los reportes de la literatura [84], la relación de hopanos C_{35}/C_{34} presenta valores altos en ambientes de depósito marino y de potencial reductor bajo. En la sección AP, el ambiente de depósito presenta un potencial redox variable entre anóxico-subóxico. La correlación de este parámetro con la relación de pristano/fitano es positiva (**Figura A5.1**).

Los valores de la relación de hopanos/esteranos (0,094-1,42), sugieren variabilidad en el contenido de materia orgánica. En la **Figura A5.12**, se muestra la correlación de este parámetro con la relación de pristano/fitano. Se observa, que las muestras de la sección AP, se distribuyen en un ambiente de depósito marino, con un gradiente en el régimen de oxigenación.

El porcentaje de esteranos C_{27} , C_{28} y C_{29} de la sección AP, no es uniforme; entre los 69,1-169,5 m de profundidad de la columna, el compuesto mayoritario es el esterano C_{28} y hay considerable aporte de material orgánico terrestre, representado en la abundancia alta del esterano C_{29} . Entre 170-173 m de profundidad de la columna, el esterano C_{28} es el compuesto mayoritario, pero hay ausencia del esterano C_{29} . Estas diferencias en el contenido de esteranos, pueden asociarse con cambios en la profundidad de la columna de agua. Como se observa en la **Figura A5.3**, las muestras se distribuyen en dos tipos de ambientes de depósito, sin embargo, se deben tener en cuenta otros parámetros moleculares para realizar una interpretación apropiada. En general, la abundancia

del esterano C₂₈, sugiere un aporte mayoritario de materia orgánica de origen marino.

El índice de gamacerano en esta sección, presenta valores en el rango 0,092-0,383, bajos a moderados. La amplitud de este intervalo de resultados, se puede asociar con cambios en la salinidad o estratificación de la columna de agua del ambiente sedimentario, y justifican, el contenido variable de esteranos C₂₇, C₂₈ y C₂₉.

El contenido de poliprenoides tetracíclicos es bajo a moderado (0,345-0,995), según esto, sucedió el transporte de algas de agua dulce/salobre hasta el ambiente sedimentario de esta sección. En la **Figura A5.4**, se muestra la distribución de este parámetro, junto con la relación de hopanos/esteranos.

El análisis del índice de oleanano (valores entre 0,048-0,227), sugiere un contenido bajo-moderado de materia orgánica proveniente de plantas angiospermas.

A partir de la relación de dibenzotiofeno/fenantreno, se infiere que hay presencia de minerales siliciclásticos en el ambiente sedimentario. La gráfica de este parámetro, junto con la relación de pristano/fitano, indica la distribución de las muestras en dos zonas (**Figura A5.6**). Las muestras, ubicadas en la zona 2, con un ambiente sedimentario marino anóxico y, las muestras, ubicadas en la zona 3, se asocian con un ambiente de depósito marino siliciclástico [22]. La relación de diasteranos/esteranos C₂₇ presenta valores en el rango (0-0,177): estos advierten que, aunque hay presencia de arcillas en el ambiente de depósito, su contenido es bajo; sin embargo, la abundancia de estos minerales es mayor, en comparación con el grupo I.

Según Peters y Moldowan [78], las relaciones de terpanos tricíclicos C_{26}/C_{25} y C_{24}/C_{23} , menores que 1 corresponden a los ambientes marinos carbonatados. Los resultados reportados para estas relaciones, son próximos o mayores que 1, sugieren una concentración baja de minerales carbonáticos.

Los valores de la relación de hopanos C_{29}/C_{30} se encuentran en el intervalo 0-0,525. Estos valores bajos-moderados, sugieren la presencia de minerales carbonáticos, pero no en una concentración alta [78].

El análisis de las características del ambiente de depósito de la sección CCL y sus diferencias con respecto a la sección AP, se describe a continuación: los valores de la relación de hopanos C_{35}/C_{34} bajos, indican que en el ambiente de depósito de la sección CCL, prevalecen condiciones óxicas a subóxicas durante la sedimentación de la materia orgánica. La distribución de este parámetro junto con la relación de pristano/fitano (**Figura A5.1**), permite confirmar que esta sección se depositó en un ambiente con un bajo potencial reductor. Algunas muestras presentan valores de la relación de pristano/fitano mayores que 3; esta característica es propia de ambientes óxicos con aporte de materia orgánica terrestre. En general, se observa, que la sección CCL presenta el régimen de oxigenación más alto, entre todo el conjunto de secciones estudiadas.

La relación de hopanos/esteranos presenta valores altos (2,85-6,19), lo que indica un elevado contenido de material procariota o el depósito de materia orgánica terrestre, con una contribución de materia orgánica marina menor [25]. En la **Figura A5.12**, se observa una correlación positiva entre este parámetro y la relación de pristano/fitano; la distribución de estos parámetros, se asocia con un ambiente sedimentario óxico con un contenido alto de materia orgánica terrestre.

La distribución de los esteranos C_{27} , C_{28} y C_{29} , agrupa las muestras de la sección CCL en un ambiente de depósito estuarino o bahía (**Figura A5.3**). El porcentaje

de esteranos C_{29} , supera el contenido de esteranos C_{27} y C_{28} (marcadores de materia orgánica marina), en la gran mayoría de muestras. Esto indica una importante contribución de materia orgánica continental en un ambiente sedimentario proximal. La relación entre los esteranos C_{29}/C_{27} , presenta valores mayores o próximos a 1, esto permite confirmar que el aporte de materia orgánica terrestre es muy alto.

El índice de gamacerano presenta valores muy bajos (0,017-0,024), estos se asocian con una baja salinidad o que no hay cambios considerables, en la estratificación de la columna de agua del ambiente sedimentario.

La relación de poliprenoides tetracíclicos/diasteranos C_{27} , presenta valores moderados. Estos indican que hay aporte de algas de agua dulce o salobre al ambiente de depósito. Este análisis se correlaciona positivamente con los resultados observados a través de la distribución de esteranos, el depósito de materia orgánica en un ambiente proximal implica mayor descarga de material terrígeno por su cercanía a una fuente fluviodeltaica.

Los valores moderados-altos del índice de oleanano (0,096-0,535), se asocian con un aporte considerable de plantas superiores angiospermas. La relación de terpanos tricíclicos C_{19}/C_{23} , no presenta valores muy altos, sin embargo, son los mayores entre todas las secciones estudiadas. Estos resultados se asocian con un alto contenido de material orgánico terrestre (**Tabla A6.9 y A6.10**).

La relación de dibenzotiofeno/fenantreno, sugiere que la litología del ambiente sedimentario es de tipo siliciclástico. La distribución de este parámetro junto con la relación de pristano/fitano, se grafica en la **Figura A5.6**. Las muestras se dispersan entre la zona 3 y 4, que indican, ambiente de depósito marino siliciclástico y fluviodeltaico siliciclástico respectivamente. La relación de

diasteranos/esteranos C_{27} , presenta valores moderados a altos y sugieren un alto contenido de arcillas en el ambiente sedimentario [22].

Las relaciones de terpanos tricíclicos C_{26}/C_{25} y C_{24}/C_{23} , presentan valores altos. Estos sugieren un bajo contenido de minerales carbonatados en el ambiente de depósito. Los valores moderados de la relación de hopanos C_{29}/C_{30} , indican también un bajo contenido de minerales carbonatados mientras que la litología siliciclástica es dominante.

Interpretación de parámetros geoquímicos: madurez

En la sección AP, la relación de moretanos/hopanos, presenta valores en el intervalo 0,372-0,656. Este parámetro decrece desde un valor de 0,8 con el progreso de la maduración térmica del bitumen [24]. Los valores reportados denotan que la materia orgánica no presenta un estado avanzado de madurez.

La relación de TS/TM presenta valores menores que 1, característico de materia orgánica inmadura (**Tabla A6.8**). Los valores bajos de la relación de diasteranos/esteranos C_{27} (0-0,426), indican que el bitumen es inmaduro. En la **Figura A5.14**, se observa, que la correlación entre estos dos parámetros es positiva e indica, un estado inmaduro de la materia orgánica de la sección AP.

La relación de esteranos isómeros $C_{29} S/(S+R)$ y $C_{29} \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$, presentan valores en el rango 0-0,279 y 0-0,296, respectivamente. Estos valores indican un estado inmaduro. La relación de estos parámetros en la **Figura A5.9**, muestra que el bitumen de la sección AP, es inmaduro.

El estado de madurez térmica de la sección CCL, es diferente al de la sección AP, según el análisis de las relaciones de biomarcadores discutidas a continuación. En la sección CCL, el parámetro de moretanos/hopanos, presenta valores menores que 0,220. Esto sugiere, que la materia orgánica de esta sección

presenta un estado avanzado de madurez. La distribución de este parámetro junto con la relación de isómeros de esteranos $C_{29} \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$, es consistente (**Figura A5.15**).

La relación TS/TM, presenta valores en el rango 0,603-0,961, lo que indican, que el bitumen se encuentra en la etapa de madurez temprana. El parámetro de diasteranos/ esteranos C_{27} se encuentra en el rango de 0,606-1,13, lo que sugiere también la evolución térmica de la materia orgánica. En la **Figura A5.14**, se observa una correlación positiva entre estos dos parámetros.

El parámetro de esteranos $C_{29} S/(S+R)$ indica, que el bitumen se encuentra en la etapa temprana y pico de generación de crudo. Los valores del parámetro de esteranos $C_{29} \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ se encuentran en el intervalo 0,320-0,509; estos resultados son inferiores a los valores de equilibrio (0,67-0,71) reportados en la literatura [78]. Sin embargo, según Peters y Moldowan [78], la relación de esteranos $C_{29} S/(S+R)$ alcanza los valores de equilibrio termal más rápido, que la relación de isómeros $C_{29} \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$; en consecuencia, este último parámetro es más efectivo, cuando la materia orgánica presenta un nivel de madurez alto [78].

5.4 COMPARACIÓN DE ESPECTROS OBTENIDOS A TRAVÉS DE LAS TÉCNICAS GC-MS(SIM) Y GC-MS/MS(MRM)

A través de la técnica GC-MS/MS(MRM), se monitorearon biomarcadores de la familia de los esteranos, terpanos tricíclicos y pentacíclicos. La comparación de fragmentogramas obtenidos a través de esta técnica, con los generados en el análisis GC-MS(SIM), permitió establecer algunas diferencias en cuanto a los compuestos detectados.

5.4.1 Terpanos tricíclicos En el fragmentograma de masas del ion m/z 191 se observa, para la familia de terpanos tricíclicos, la presencia de los compuestos C_{19} a C_{30} ; su abundancia relativa es muy baja en comparación con los triterpanos pentacíclicos. Los compuestos C_{27} no fueron identificados, y los isómeros S- y R-, se presentan en el rango de carbonos C_{25} - C_{30} (**Figura 54**). En contraste, en los perfiles de las transiciones metaestables monitoreadas, los terpanos tricíclicos se presentan en el rango de carbonos más amplio, *i.e.*, C_{19} a C_{34} . Además, en los perfiles MRM de los terpanos tricíclicos de 19, 20, 21, 23 y 24 átomos de carbono, se observa la presencia de múltiples picos [**Figuras 55-58**]. Ello, debido a la mayor sensibilidad de la técnica, la columna cromatográfica más larga (60 m), que permite separar a los isómeros.

Figura 54. Fragmentograma de masas del ion en m/z 191, muestra AP-132; Sección AP.

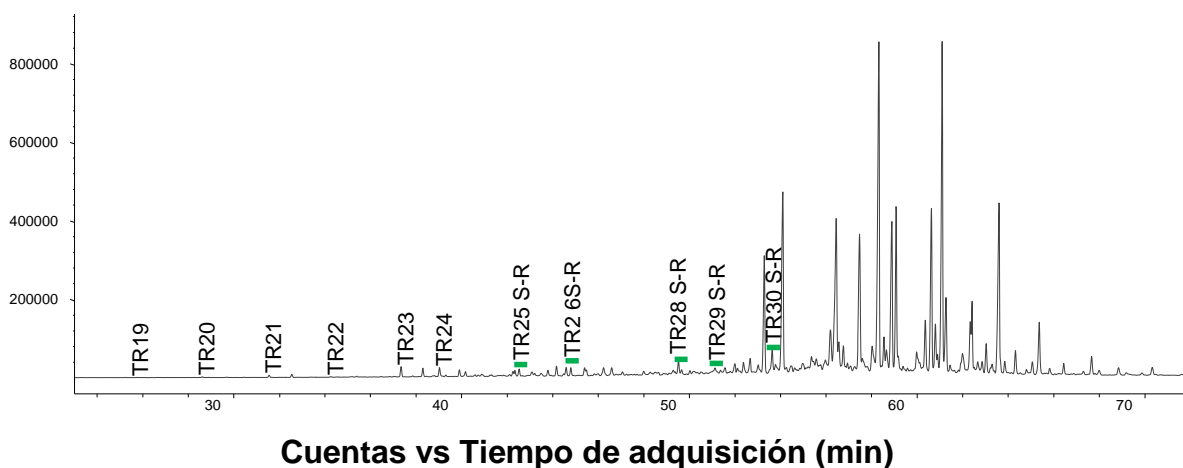


Figura 55. Perfil cromatográfico obtenido por MRM para los terpanos tricíclicos C₁₉, muestra AP-132; Sección AP.

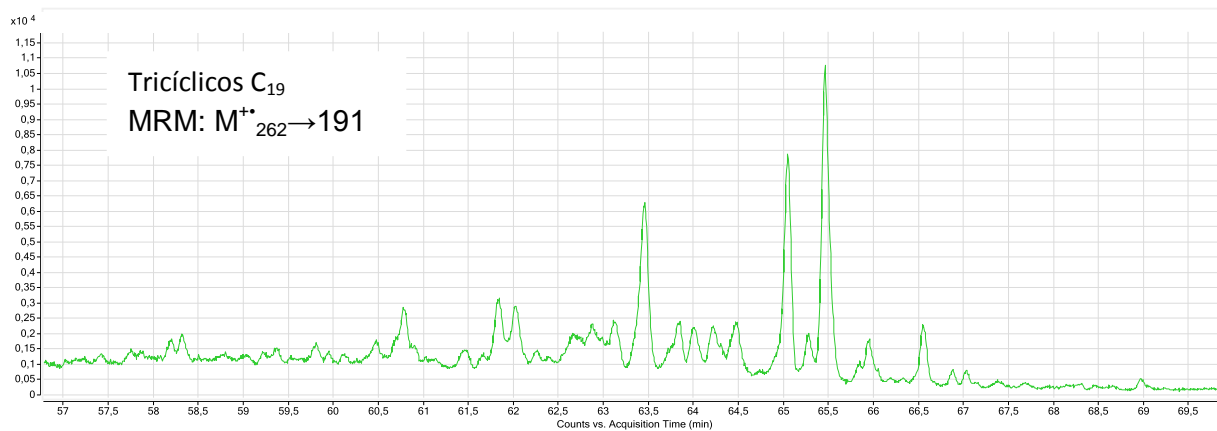


Figura 56. Perfil cromatográfico obtenido por MRM para los terpanos tricíclicos C₂₀, muestra AP-132; Sección AP.

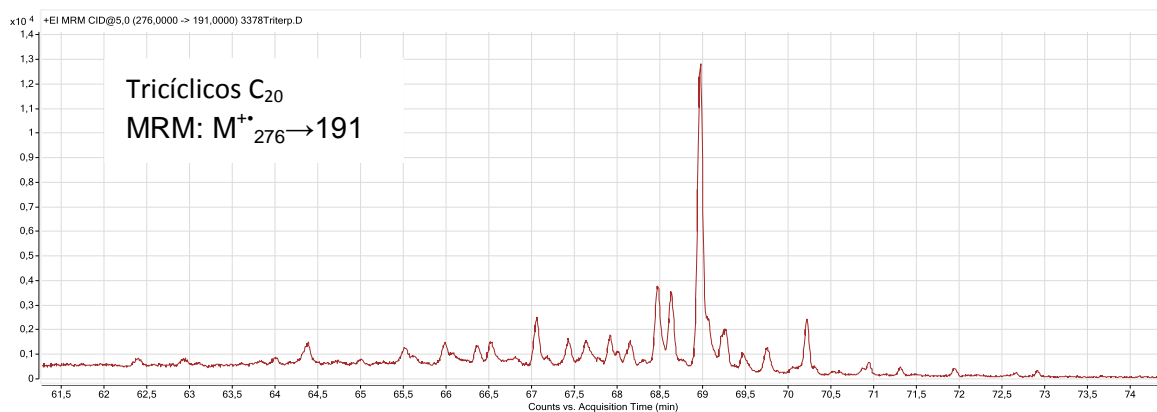


Figura 57. Perfiles cromatográficos obtenidos por MRM para los terpanos tricíclicos: A. C₂₁ y B. C₂₂, muestra AP-132; Sección AP.

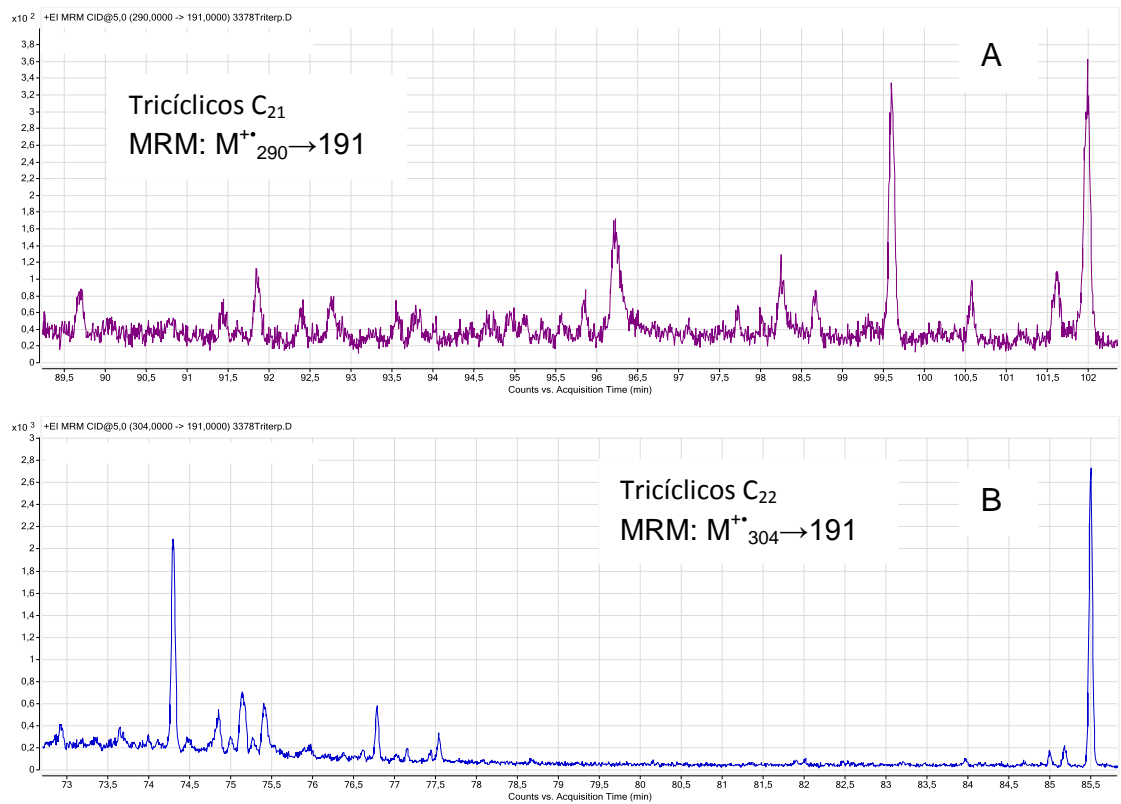
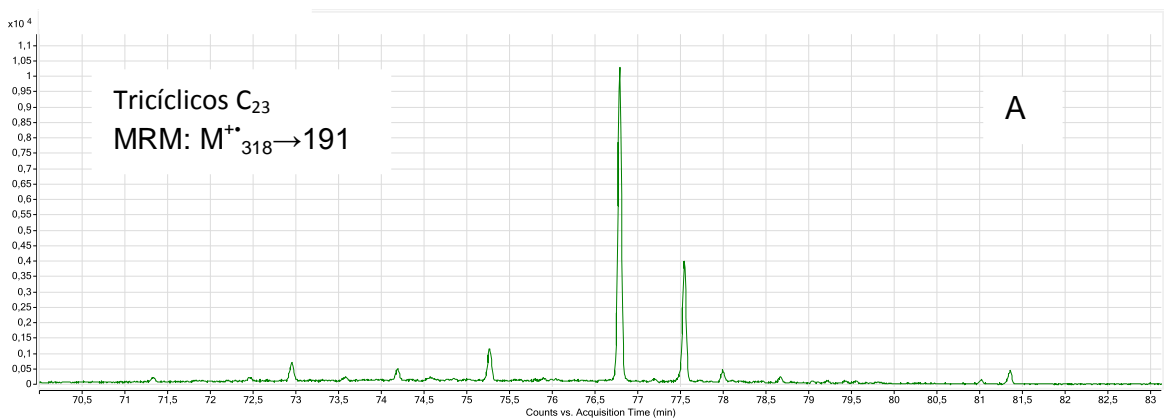
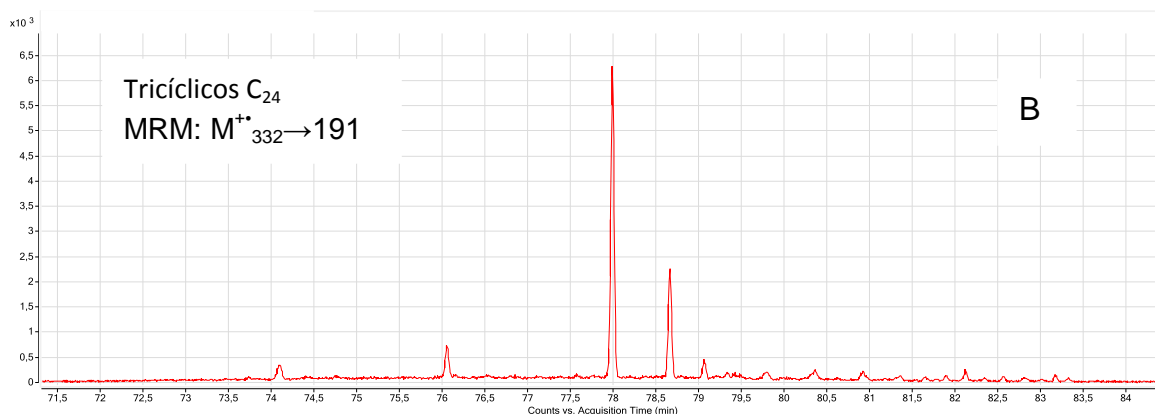


Figura 58. Perfiles cromatográficos obtenidos por MRM para los terpanos tricíclicos: A. C₂₃ y B. C₂₄, muestra AP-132; Sección AP.





Es común encontrar en la literatura [17, 97], que cada uno de los compuestos de 19 a 24 átomos de carbono, se registran como picos individuales, únicos, cuando el análisis se realiza en modo SIM. Sin embargo, en el estudio realizado por Greenwood y colaboradores [39], identificaron, seis isómeros de los compuestos C_{19} , diez isómeros de los compuestos C_{20} , y al menos 2 isómeros, para los compuestos de 21, 23 y 24 átomos de carbono. Otros estudios realizados [2, 73, 87] aplicando la técnica GC-MS/MS(MRM) y la cromatografía bidimensional, GC x GC, también han confirmado la existencia de varias formas estereoisómeras de estos terpanos tricíclicos.

Según el estudio realizado por Oliveira y colaboradores [73], se identificaron cuatro formas estereoisómeras para cada uno de los terpanos tricíclicos en el rango C_{19} a C_{24} . Para los compuestos C_{19} , los estereoisómeros se asocian con los carbonos asimétricos en las posiciones 13 y 14, que, según estos autores, eluyen en el siguiente orden: $13\beta(H)$, $13\alpha(H)$, $14\beta(H)$ y $14\alpha(H)$. Para los compuestos en el intervalo de carbonos C_{20} a C_{24} , se detectaron los siguientes isómeros según su orden de elución: $13\beta, 14\beta(H)$; $13\alpha, 14\beta(H)$; $13\beta, 14\alpha(H)$ y $13\alpha, 14\alpha(H)$.

Con base en la anterior información, se presume, que en el perfil MRM de los terpanos tricíclicos C_{19} a C_{24} , se registran estereoisómeros de esta familia de biomarcadores (**Figuras 55-58**).

En las **Figura 59**, se presenta el perfil cromatográfico obtenido en modo SIM de un extracto de la sección SC; en este caso, para cada uno de los terpanos tricíclicos C₁₉-C₂₄ se distingue un pico y no se observan sus isómeros. En la **Figura 60-63**, se registran los perfiles MRM del mismo extracto, a diferencia del perfil obtenido en modo SIM, sí se vislumbran varios picos, que pueden corresponder a los isómeros.

Los terpanos tricíclicos con 25 y 26 átomos, presentan varios picos cromatográficos en los fragmentogramas de las transiciones metaestables monitoreadas (**Figura 64**). No obstante, se destacan dos compuestos que, por su intensidad relativa alta, se presume son los isómeros S- y R- identificados en el modo SIM (**Figuras 59 y 64**). Los picos de menor intensidad pueden ser otros isómeros como aquellos detectados en los estudios ya mencionados.

Figura 59. Fragmentograma de masas en el ion m/z 191, muestra SC-21; Sección SC.

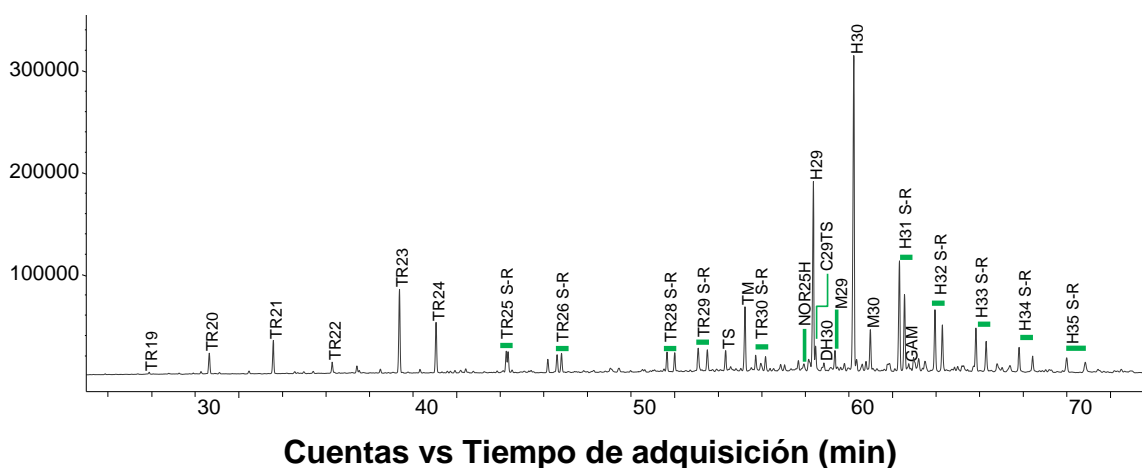


Figura 60. Perfil cromatográfico obtenido por MRM para los terpanos tricíclicos C₁₉; A. Ventana de tiempos de retención 55-67,5 min y B. Ventana de tiempos de retención 68,5-81 min; muestra SC-21; sección SC.

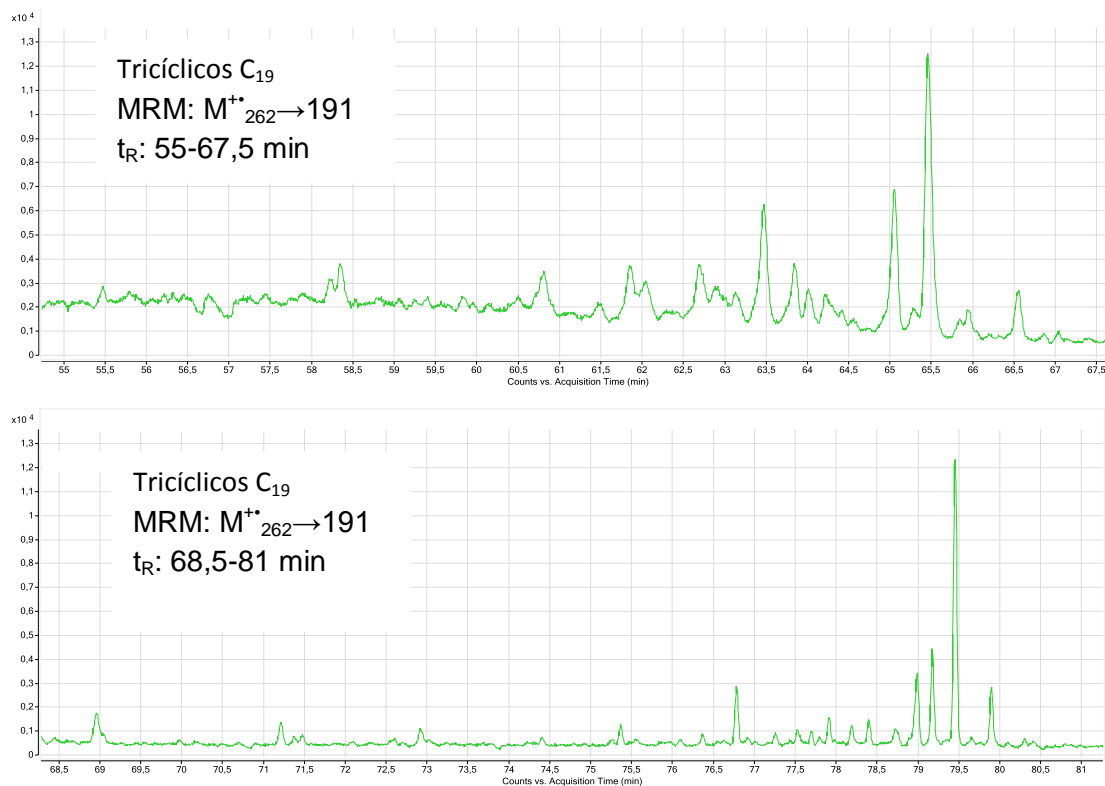
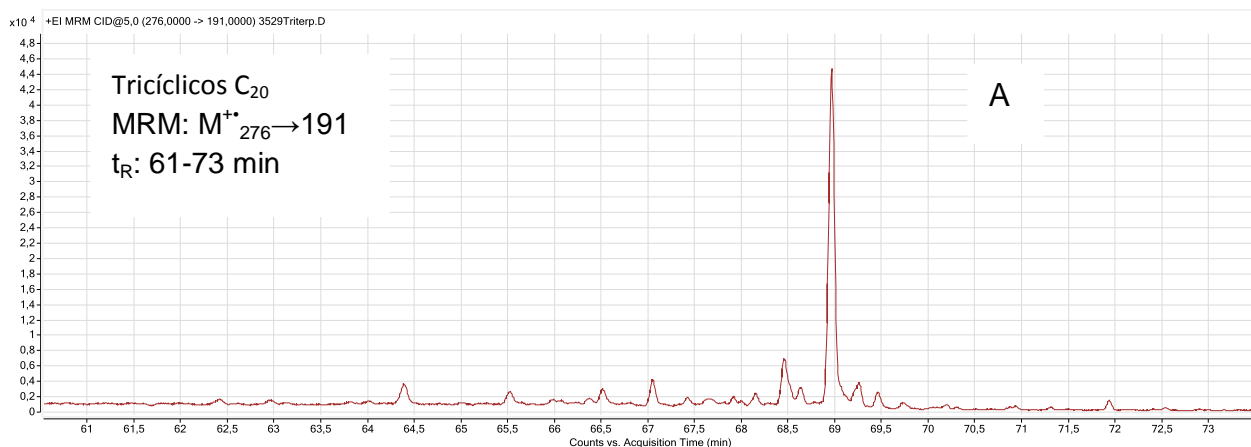


Figura 61. Perfil cromatográfico obtenido por MRM para los terpanos tricíclicos C₂₀: A. Ventana de tiempos de retención 61-73 min y B. Ventana de tiempos de retención 73-85,5 min; muestra SC-21; sección SC.



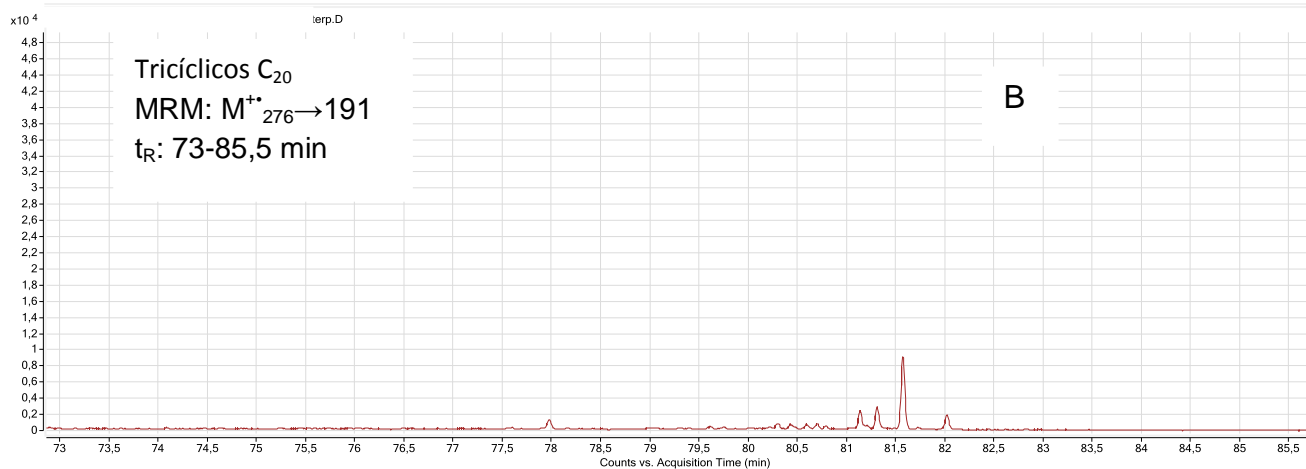
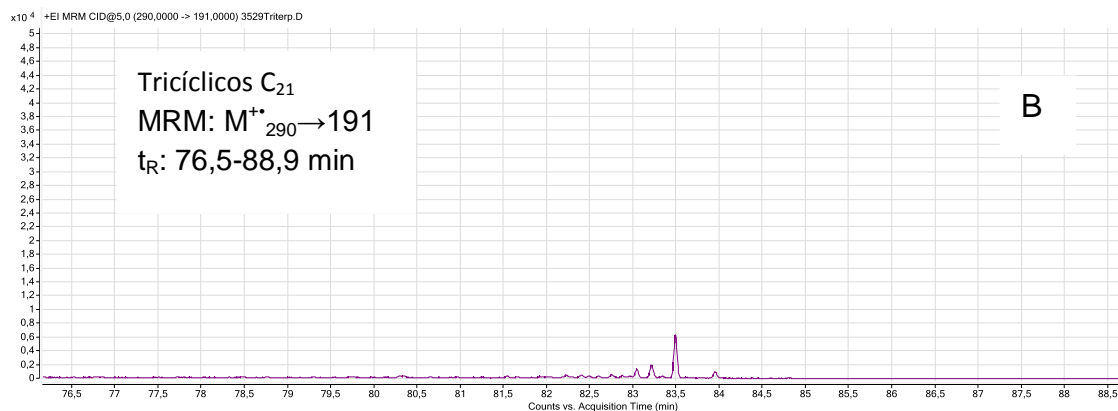
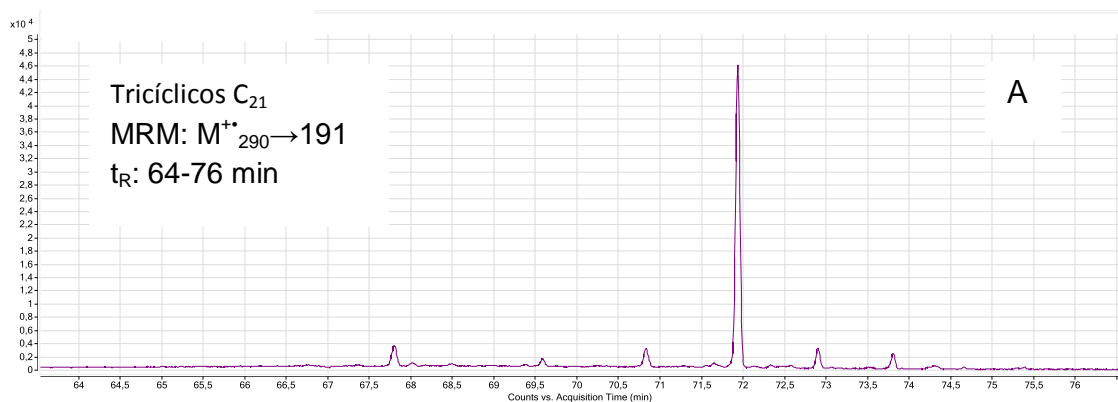


Figura 62. Perfiles cromatográficos obtenidos por MRM para los terpanos tricíclicos C₂₁: A. Ventana de tiempos de retención 64-76 min y B. Ventana de tiempos de retención 76,5-89 min; muestra SC-21; sección SC.



En el perfil cromatográfico obtenido en el modo SIM, de la muestra SC-21, no se observan los terpanos tricíclicos C_{27} , mientras que en el fragmentograma del mismo extracto, obtenido en modo MRM, sí se detecta la transición metaestable correspondiente a los triterpanos C_{27} (Figuras 59 y 65).

Figura 63. Perfiles cromatográficos obtenidos por MRM para los terpanos tricíclicos: A. C_{22} ; B. C_{23} y C. C_{24} , muestra SC-21; Sección SC.

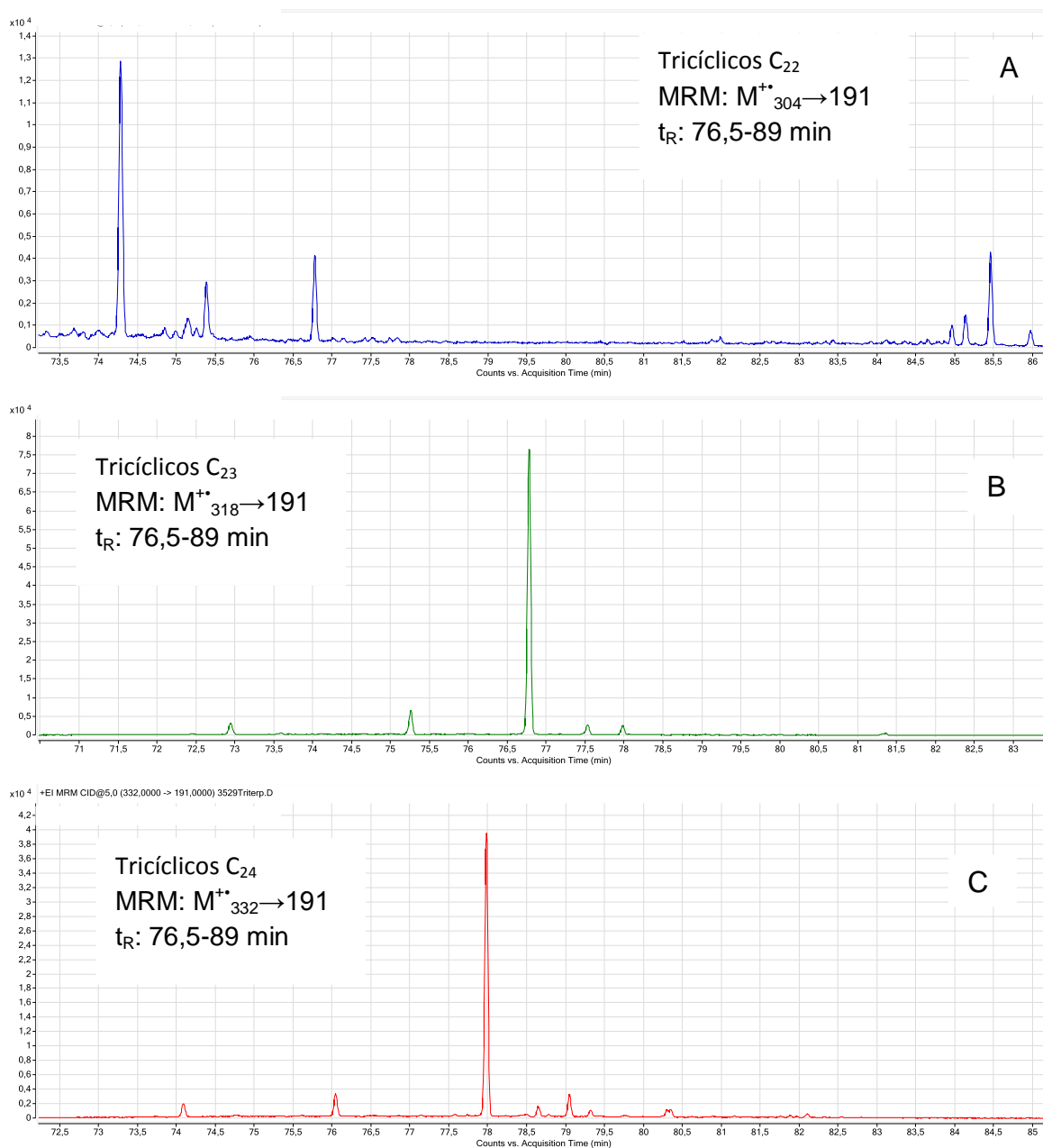
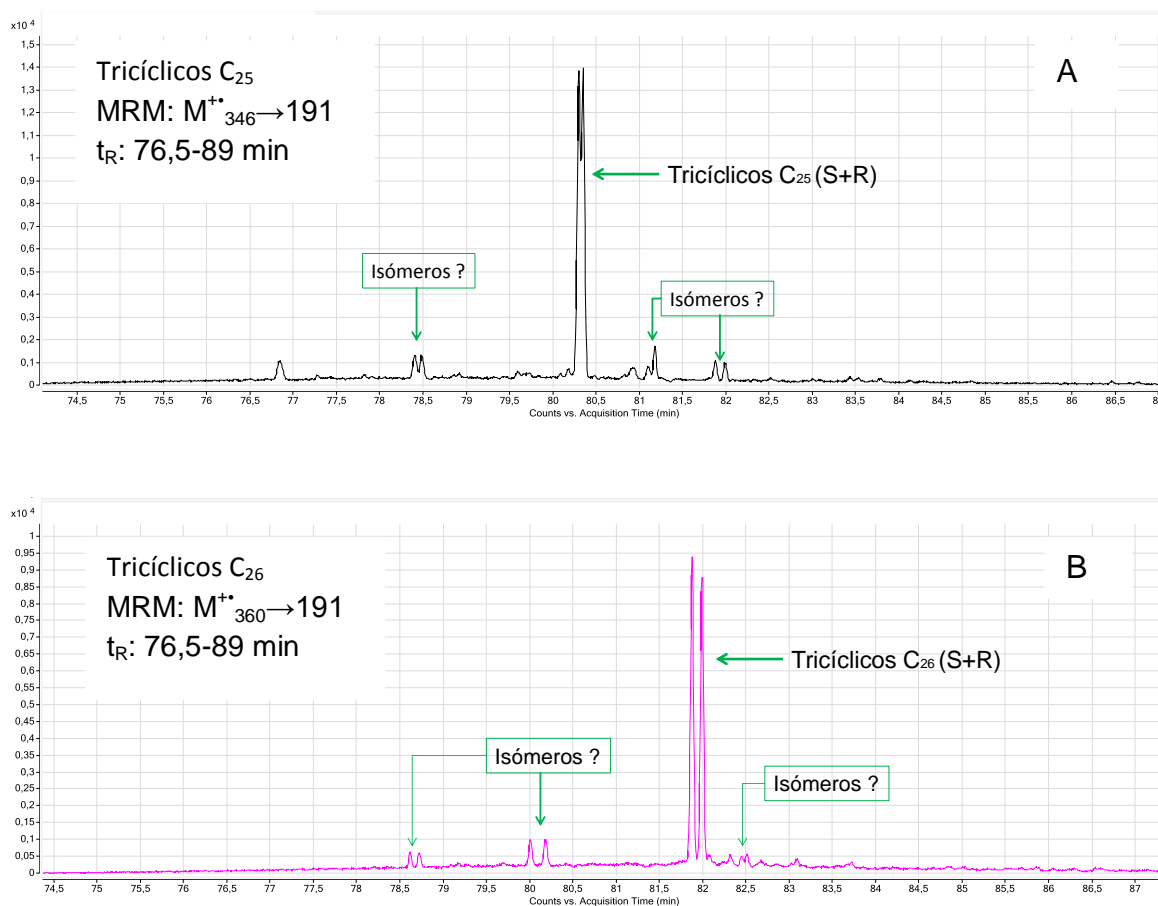
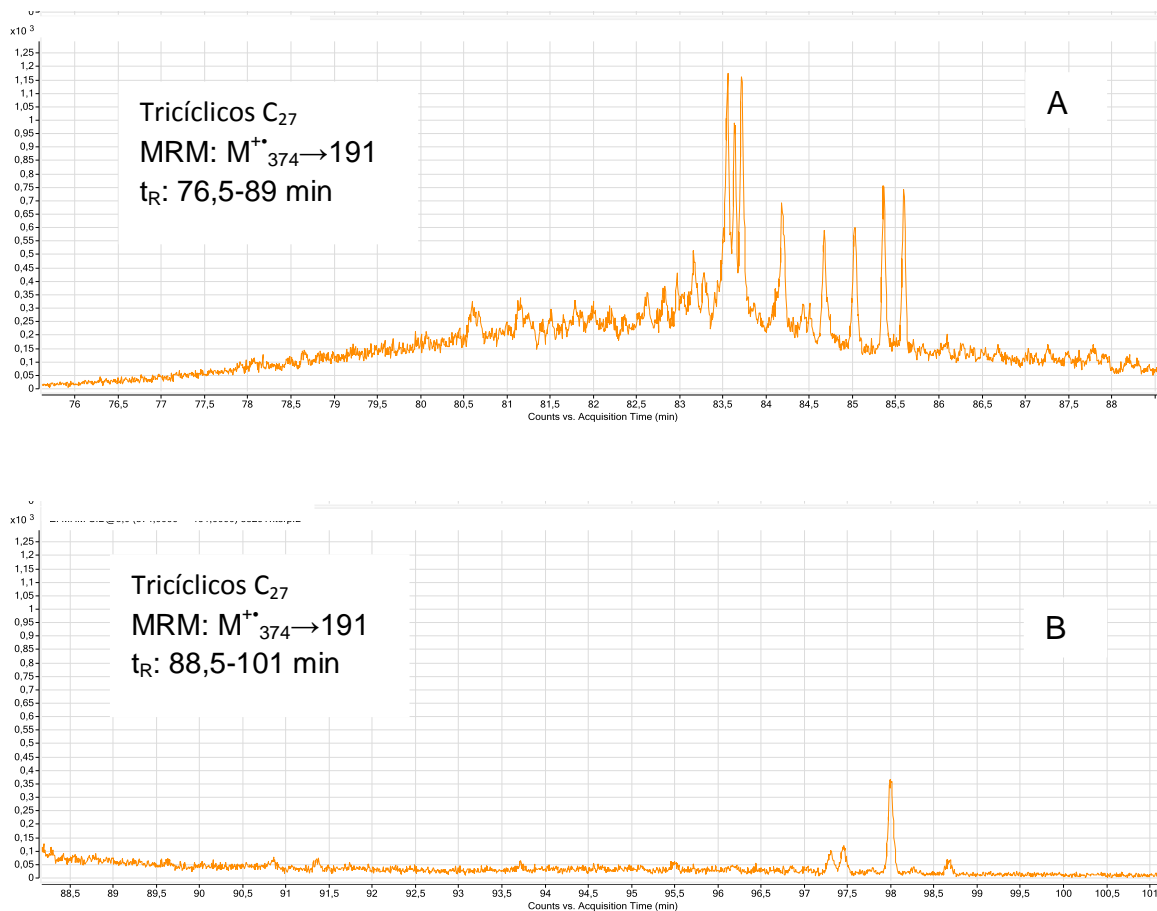


Figura 64. Perfiles cromatográficos obtenidos por MRM para los terpanos tricíclicos: A. C₂₅ y B. C₂₆; muestra SC-21; Sección SC.



Los perfiles MRM de los compuestos C₂₈, C₂₉ y C₃₀, muestran dos picos resueltos, que se destacan por su abundancia relativa y que eluyen con tiempos de retención cercanos (**Figura 66**). Estos picos cromatográficos se asocian con los isómeros S- y R-, identificados también en el modo SIM (**Figura 59**). Según la literatura [78], los terpanos tricíclicos C₂₈ y C₂₉, se utilizan junto con el compuesto TS para establecer la edad geológica de un crudo.

Figura 65. Perfil cromatográfico obtenido por MRM para los terpanos tricíclicos C₂₇: A. Ventana de tiempos de retención: 76,5-89 min y B. Ventana de tiempos de retención: 88,5-101 min; muestra SC-21; Sección SC.



El monitoreo de las transiciones metaestables, para los terpanos tricíclicos de la serie de carbonos C₃₁ a C₃₄, produjo resultados positivos. Estos compuestos, no identificados en el modo SIM, se registran en el perfil MRM. Según reportes de la literatura [2, 73], cada uno de los miembros de la serie de terpanos tricíclicos de 25 a 40 átomos de carbono, presenta en el perfil cromatográfico un doblete de diastereómeros; por tanto, estos compuestos detectados en el modo de operación MRM, deben corresponder a estos isómeros (**Figuras 67 y 68**). En la serie de terpanos tricíclicos hay dos picos que se destacan, por su abundancia relativa, en el perfil cromatográfico MRM, y que se presume, son los isómeros S- y R-

observados en el perfil generado en el modo SIM, por tanto, es probable que esta tendencia también se conserve en el perfil de los compuestos C₃₁-C₃₄: el doblete de picos que se destaca en el perfil cromatográfico, podría corresponder a los isómeros S- y R-.

Figura 66. Perfiles cromatográficos obtenidos por MRM para los terpanos tricíclicos C₂₈, C₂₉ y C₃₀, muestra SC-21; Sección SC.

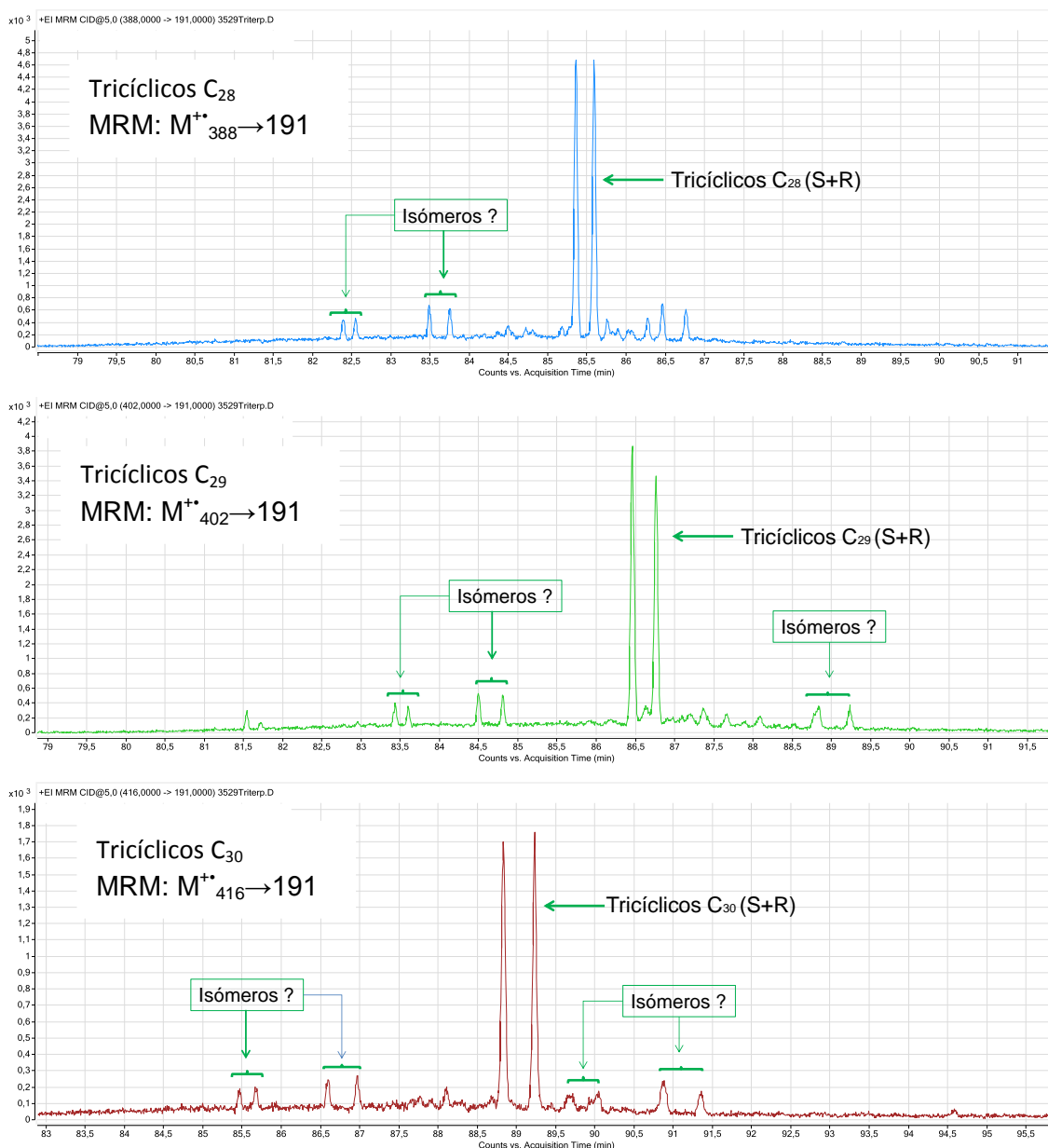
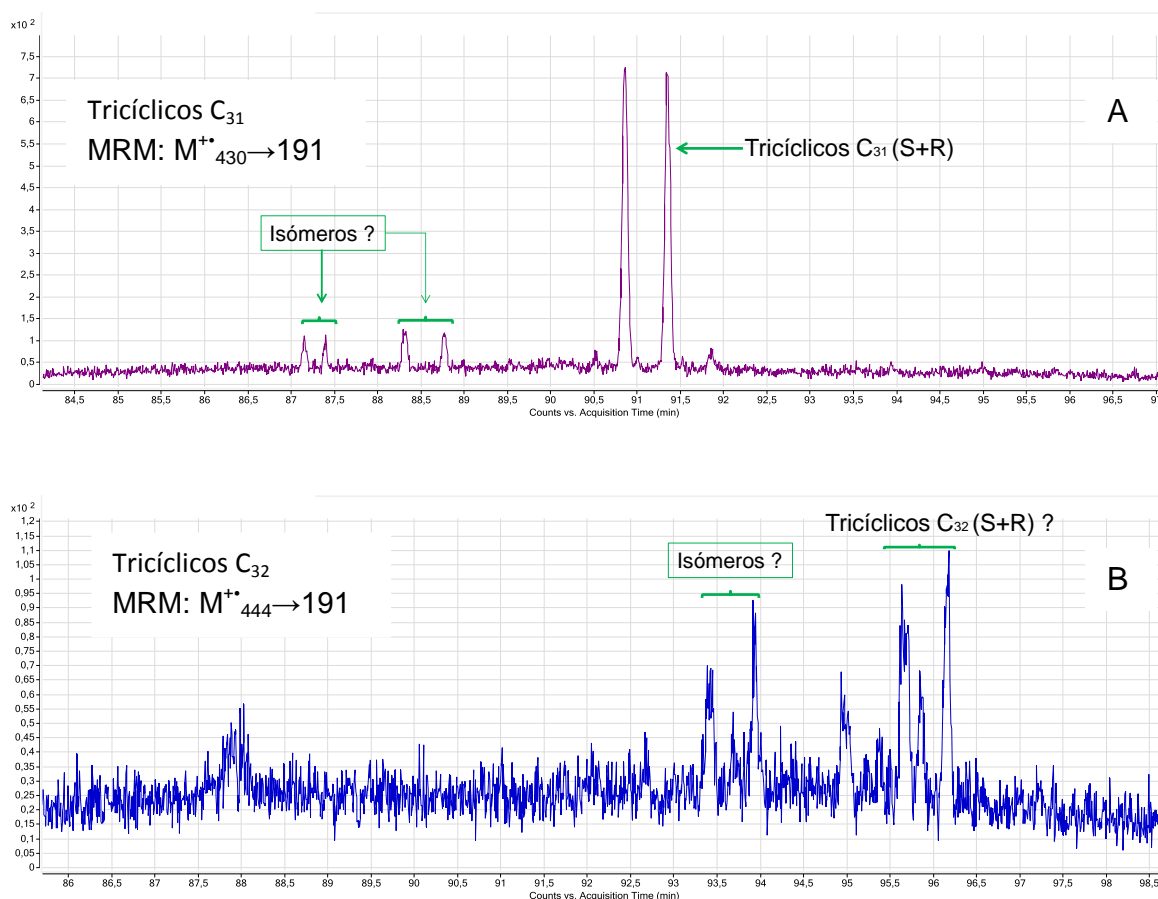
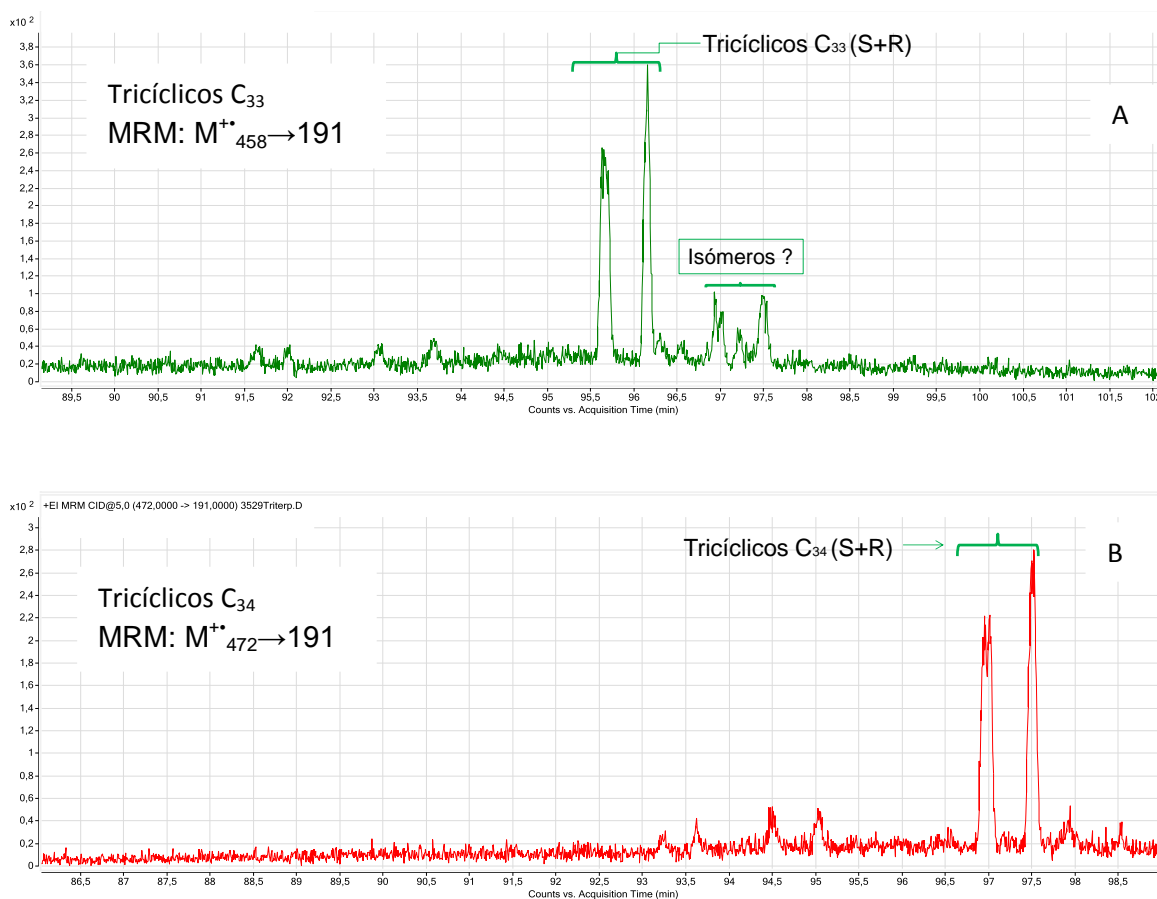


Figura 67. Perfiles cromatográficos obtenidos por MRM para los terpanos tricíclicos: A. C₃₁ y B. C₃₂, muestra SC-21; Sección SC.



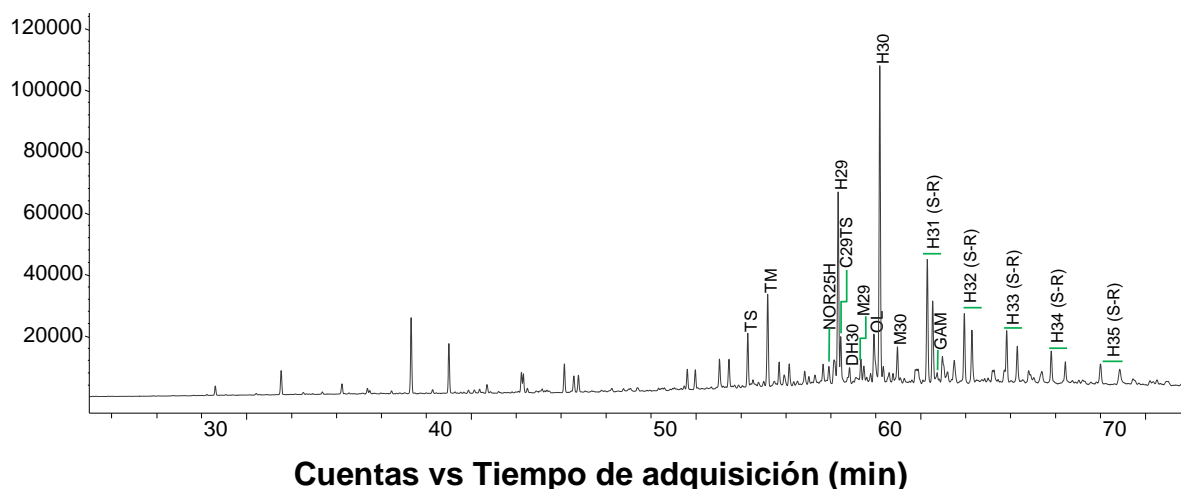
5.4.2 Terpanos pentacíclicos. El perfil cromatográfico de la **Figura 69** muestra los hopanos C₂₇: TS y TM, los hopanos C₂₉: H29 y C29Ts, los hopanos C₃₀: DH30 y H30, los moretanos M29 y M30, que constan de 29 y 30 átomos de carbono, respectivamente; la serie de homohopanos C₃₁-C₃₅, y el oleanano y gamacerano, compuestos no hopanoides de 30 átomos de carbono.

Figura 68. Perfiles cromatográficos obtenidos por MRM para los terpanos tricíclicos: A. C₃₃ y B. C₃₄, muestra SC-21; Sección SC



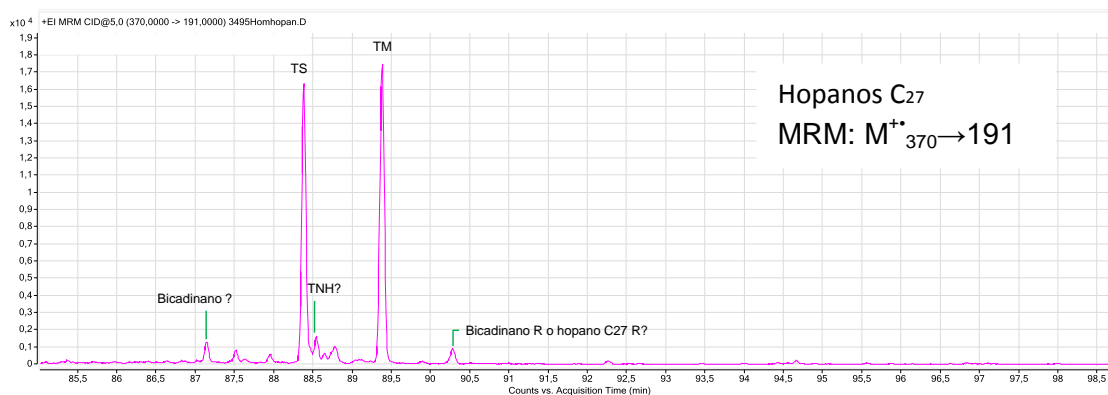
La operación del sistema GC-MS/MS (QqQ) en el modo MRM, permitió la detección de triterpanos pentacíclicos en el rango de carbonos C₂₇-C₃₅. Las **Figuras 70-74**, presentan los perfiles cromatográficos de las transiciones metaestables respectivas; los compuestos se identificaron, tentativamente, con base en el orden de elución reportado en la literatura [4, 34, 63]; en estos estudios, los análisis se realizaron con columnas de naturaleza apolar (fase estacionaria: 5% fenil-95%metilpolisiloxano, 60m x 0,25mm d.i. x 0,25 μm). A continuación, se realiza la comparación de los perfiles cromatográficos obtenidos en el modo SIM y MRM:

Figura 69. Fragmentograma de masas del ion en m/z 191, muestra CP-15; Sección CP.



En el perfil MRM de los hopanos C_{27} , posiblemente, además de los compuestos TS y TM, están presentes bicadinanos y el C_{27} β -hopano (**Figura 70**).

Figura 70. Perfil MRM de los hopanos C_{27} ; muestra CP-15; Sección CP.



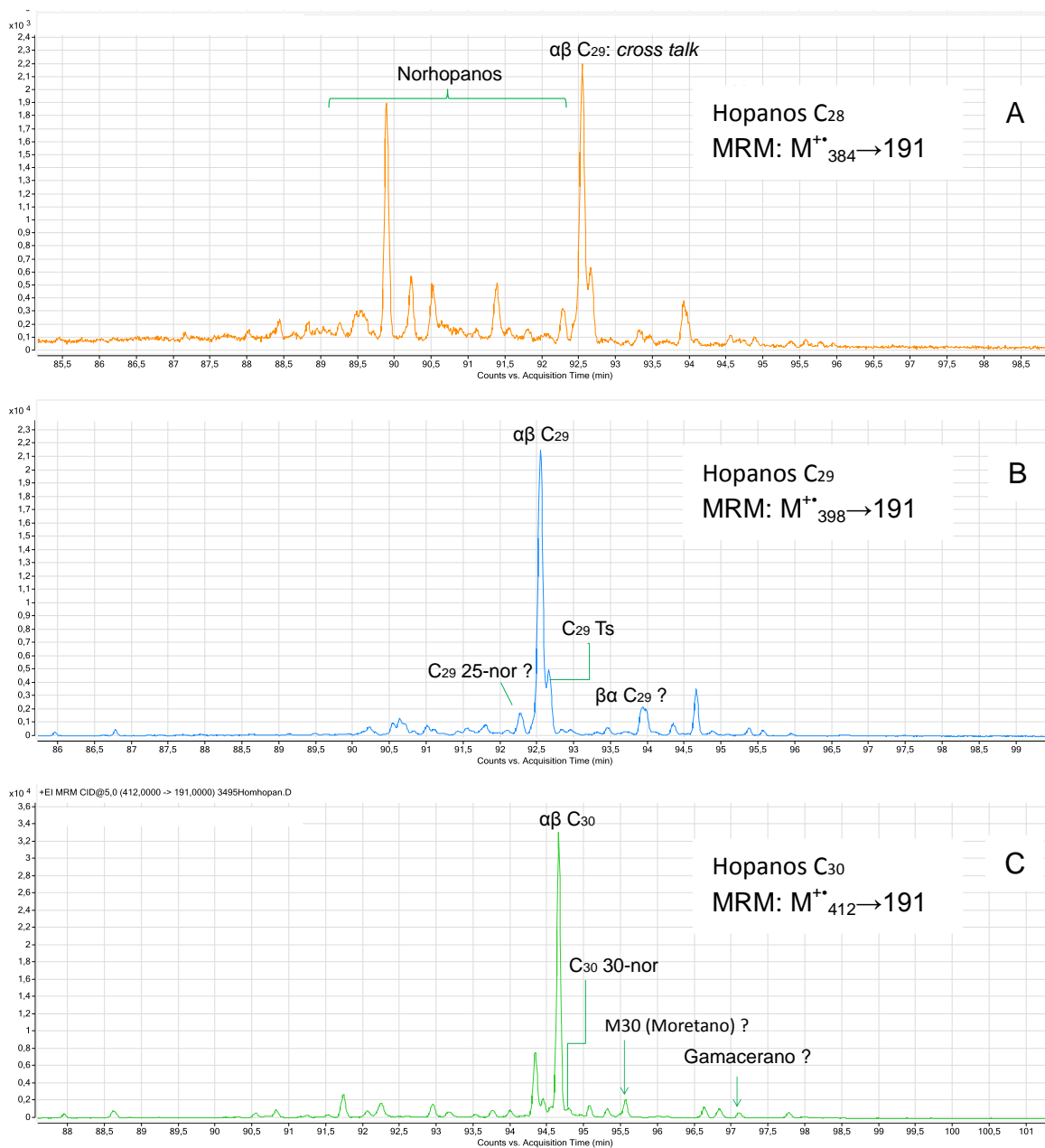
La transición metaestable $384 \rightarrow 191$ es específica para detectar hopanos desmetilados C_{28} [34], sin embargo, en este perfil cromatográfico, se registraron dos picos que coinciden, en el tiempo de retención e intensidad relativa, con dos de los hopanos de 29 átomos de carbono monitoreados con la transición metaestable $398 \rightarrow 191$, y que se presume, corresponden a los compuestos C_{29} $\alpha\beta$

y C29Ts (**Figura 71**). A pesar de esta coincidencia, la presencia de estos dos picos en el perfil MRM de la transición metaestable 384→191, se explica como un efecto *cross talk*: este se genera cuando al pasar del monitoreo de una transición metaestable a la siguiente, no hay una limpieza suficiente de la celda de colisión (q), en consecuencia, quedan iones-producto remanentes, susceptibles de ser registrados en la siguiente transición metaestable [102, 125].

Con base en el perfil de elución de la transición metaestable 384→191 reportado en la literatura [4], se supone, que el 25,30- bisnorhopano (25,30-BNH) 28,30-bisnorhopano (28,30-BNH), 29,30-bisnorhopano (29,30-BNH), o trisnorhopano (TNH) se detectaron en el intervalo de tiempo de retención de 89-92 min (**Figura 71**).

En el perfil cromatográfico de la transición metaestable 412→191, se registran al menos 24 picos (**Figura 71**). Este resultado indica, que se detectó una cantidad mayor de compuestos de 30 átomos de carbono, que en el análisis realizado en el modo SIM (**Figura 69**). Según el estudio de Nytoft *et al.* [71], en el análisis de ésta transición metaestable se detectaron 27 compuestos, entre ellos: espirotriterpano, oleanano II, oleanano III, 17 α (H)-diahopano, 17 α (H),21 α (H)-hopano, 17 α (H),21 β (H)-hopano, 17 β (H),21 α (H)-hopano, *trans-trans-trans* bicadinano T, entre otros compuestos C₃₀ no identificados. La comparación del perfil MRM obtenido de la literatura [71], permite suponer, que existen en el extracto triterpanos pentacíclicos de 30 átomos de carbono, que aún no se han identificado.

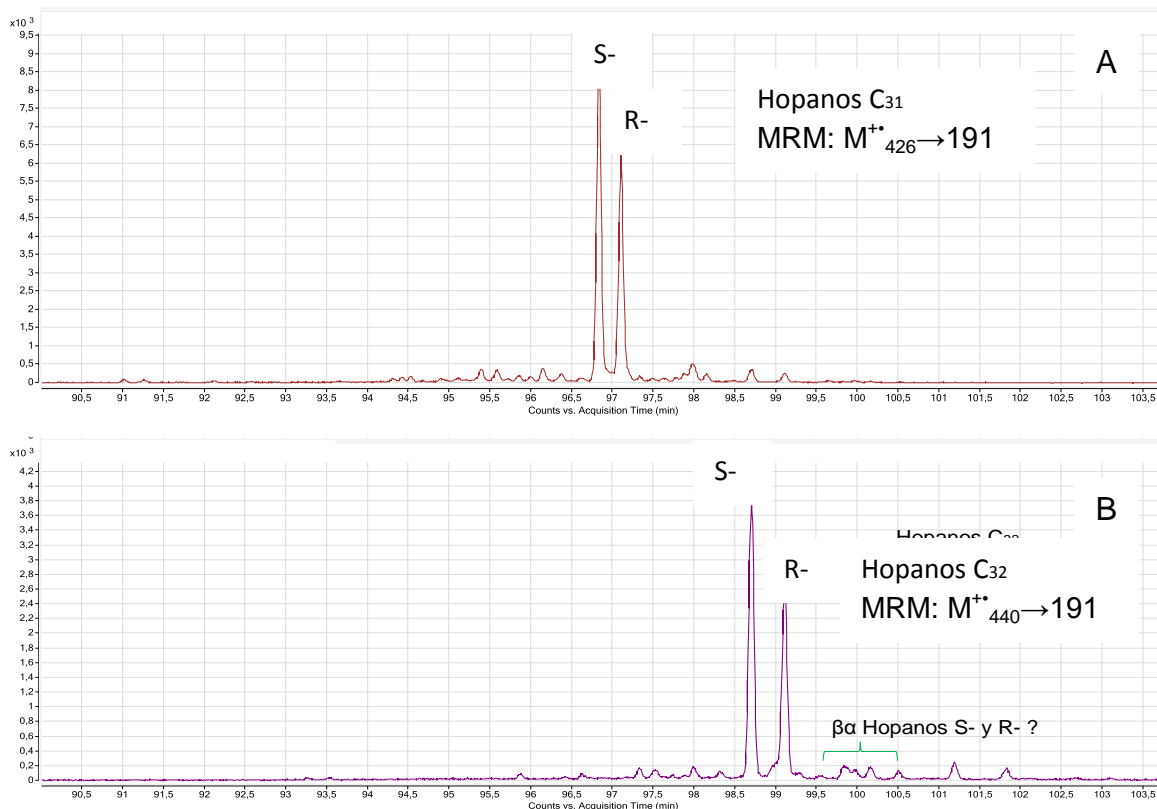
Figura 71. Perfiles cromatográficos MRM, hopanos: A. C₂₈, B. C₂₉ y C. C₃₀; muestra CP-15; Sección CP.



En las **Figuras 72-74**, se observan los perfiles cromatográficos MRM, de la serie de hopanos extendidos C₃₁-C₃₅. Se destacan por su intensidad relativa, dos picos, que se asocian con los isómeros S- y R-, identificados en el perfil cromatográfico obtenido en modo SIM. Además de estos isómeros, se observa la presencia de

varios picos no identificados en el análisis GC-MS/SIM (**Figura 69**), por tanto, se consultó en la literatura [4, 63] para explicar, tentativamente, su presencia en los perfiles de las transiciones metaestables monitoreadas.

Figura 72. Perfiles cromatográficos MRM, de hopanos: A. C₃₁ y B. C₃₂; muestra CP-15, sección CP.



Nytoft [72] realizó el estudio de 73 crudos y 40 carbones, con el fin de monitorear la presencia de hopanos hexacíclicos y homohopanos que presentan metilación en la cadena lateral, empleando la técnica GC-MS/MS/MRM. El perfil cromatográfico MRM de los homohopanos de cadena metilada se presenta solo para tres extractos obtenidos a partir de muestras de carbón, de edades Cenozoica y procedentes de Colombia, Indonesia y Noruega. Estos compuestos fueron explorados con las transiciones metaestables, que monitorean los hopanos C₃₂-C₃₅.

Figura 73. Perfiles cromatográficos MRM, hopanos: A. C₃₃ y B. C₃₄; muestra CP-15; Sección CP.

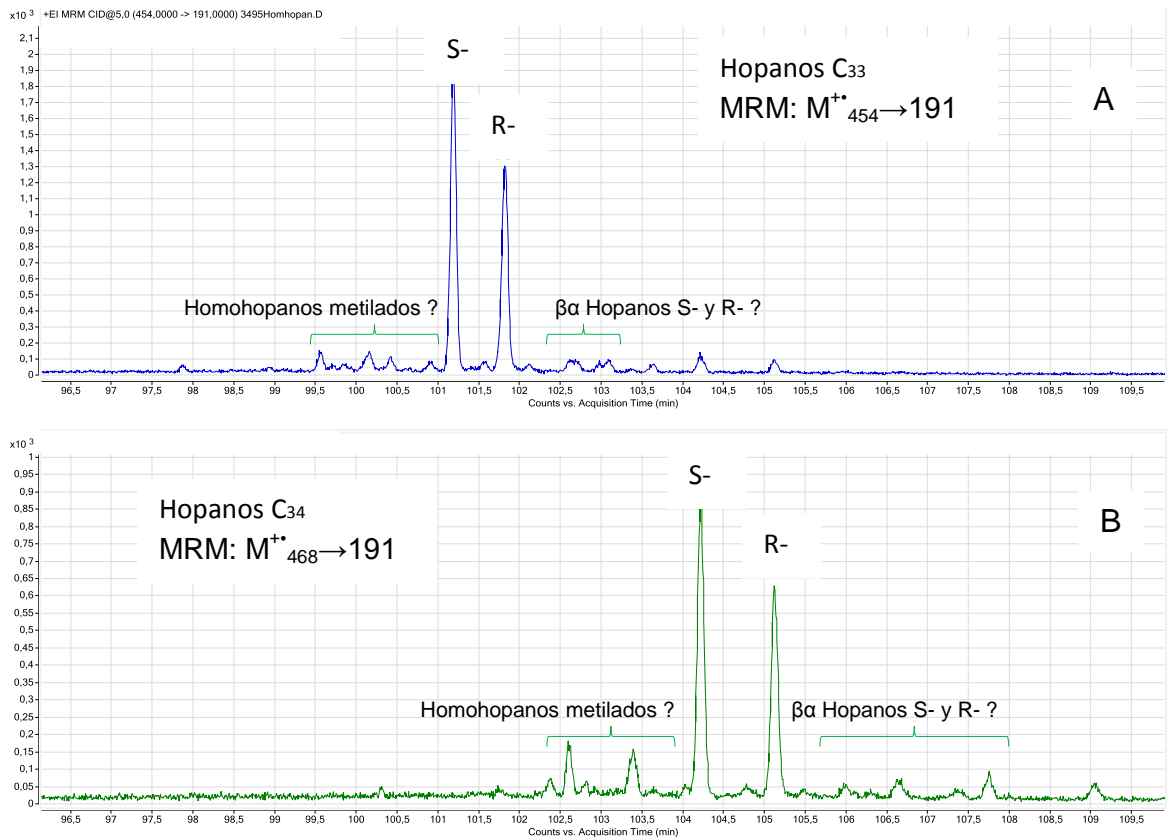
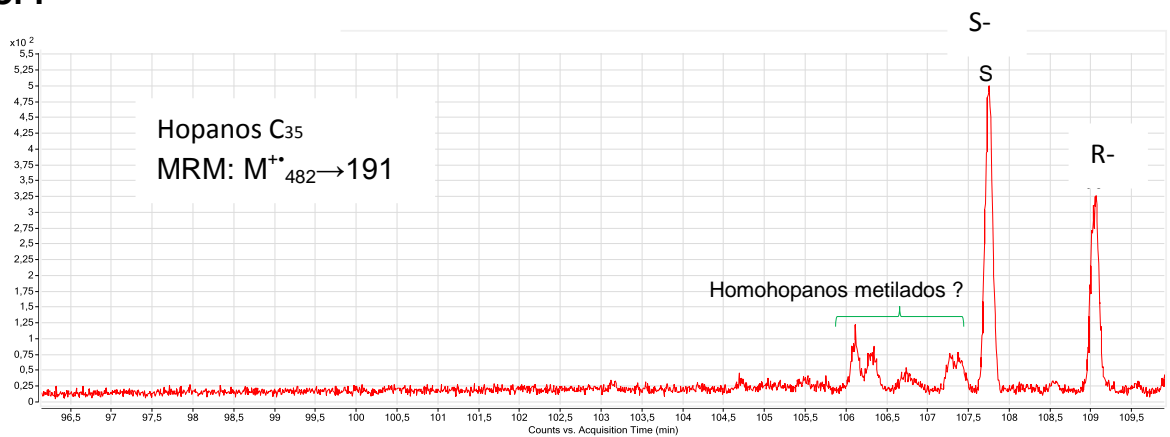


Figura 74. Perfil cromatográfico MRM, hopanos C₃₅, muestra CP-15; Sección CP.



En los perfiles MRM de los hopanos C_{32} - C_{35} [72], del extracto de carbón de Noruega, se identificaron los moretanos, compuestos que eluyen posteriormente a los isómeros S- y R- de los α,β -hopanos, y los homohopanos metilados, que eluyen antes de los α,β -hopanos C_{33} , C_{34} y C_{35} : los $17\alpha,21\beta$ -31-metilbishomohopano S- y R-; los $17\alpha,21\beta$ -32-metiltrishomohopano S- y R- y los $17\alpha,21\beta$ -33-metiltetrakishomohopano S- y R-, respectivamente. La comparación de estos perfiles cromatográficos con los de las muestras estudiadas, permite resaltar dos picos de intensidad relativa baja, que eluyen, después de los isómeros S- y R- y que podrían asociarse con los β,α -hopanos (moretanos) reportados en la literatura [33]. También, se observa la presencia de varios picos de intensidad relativa baja, que eluyen antes de los isómeros S- y R-; por tanto, estos resultados indican, que en el extracto, pueden estar presentes los homohopanos metilados.

Los resultados del análisis del extracto de carbón [72], procedente de Colombia, muestran que es posible la presencia de estos compuestos; en el perfil MRM de la transición metaestable $454 \rightarrow 191$, se detectaron los homohopanos metilados S- y R- de 33 átomos de carbono, mientras que con la transición metaestable $468 \rightarrow 191$ se detectaron, además de los homohopanos metilados S- y R- de 34 átomos de carbono, los $17\alpha,21\beta$ -31-metiltrishomohopano 22S,31S- y 22R,31S-.

5.4.3 Esteranos. La **Figura 75**, muestra el fragmentograma de masas de los iones en m/z 217. Se observan las señales de esteranos regulares C_{21} , C_{22} , C_{27} , C_{28} y C_{29} y de los diasteranos C_{27} y C_{29} .

Los resultados del monitoreo de las transiciones metaestables para los esteranos regulares permiten afirmar, que en el extracto de roca, están presentes compuestos no identificados en el modo de operación SIM del sistema GC-MS(Q).

Figura 75. Fragmentograma de masas de los iones en m/z 217; Sección CP, muestra CP-15.

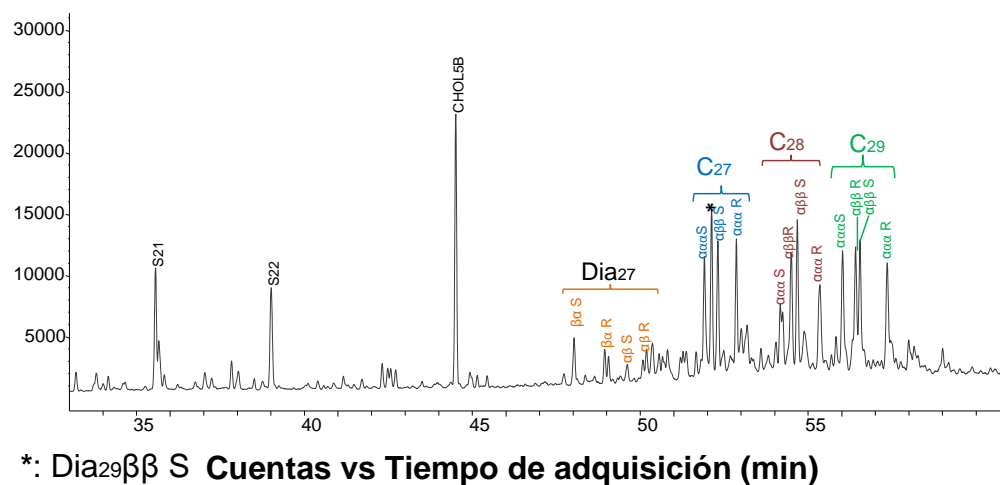
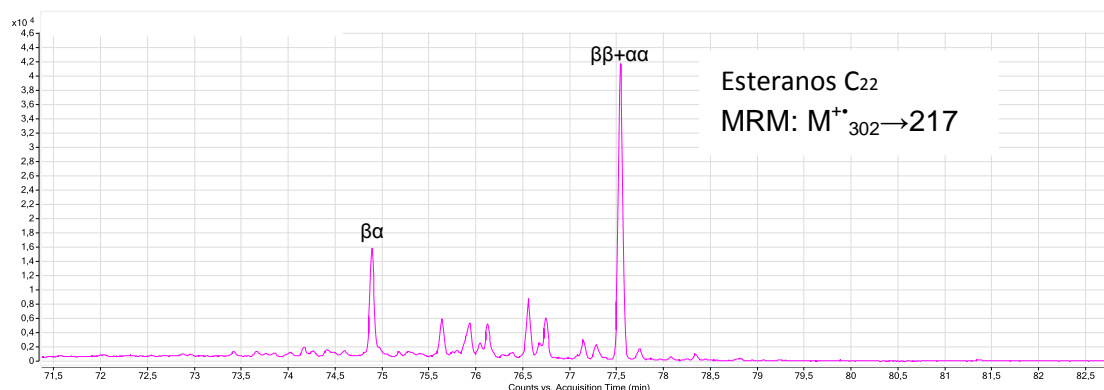


Figura 76. Perfil cromatográfico MRM, esteranos C₂₂, muestra CP-15; Sección CP.



La **Figura 76**, presenta el perfil cromatográfico MRM de los esteranos regulares de 22 átomos de carbono, también conocidos como pregnanos (C₂₂). Para estos compuestos solo se identificó un pico cromatográfico, en el modo de operación SIM, sin embargo, en la literatura [63, 85], se reportan 3 isómeros: el 14 β ,17 α -esterano C₂₂, el 14 β ,17 β -esterano C₂₂ y el 14 α ,17 α -esterano C₂₂; los isómeros $\beta\beta$ - y $\alpha\alpha$ - coeluyen, por tanto, se presentan como un solo pico cromatográfico. A partir de la comparación del perfil MRM reportado en la literatura [63, 85] con el obtenido

en este estudio, se presume que los 3 isómeros se encuentran presentes (**Figura 76**).

Entre los esteranos regulares monitoreados en los extractos de la Formación Cansona, se encontró escasa información en la literatura sobre los compuestos de 23, 24 y 25 átomos de carbono. Según el estudio de Hong y colaboradores [59], se detectó el isómero con la configuración $\alpha\beta\beta$ - para cada uno de los miembros de la serie C_{23} - C_{25} , en dos muestras de crudo procedentes de la Cuenca Bohai Bay, China. En la **Figura 77** se muestran los perfiles cromatográficos MRM de esta serie de esteranos. En el perfil de la transición metaestable 316→217, se observa un pico y corresponde al estándar interno, el 5β -colano; este compuesto también está presente en la transición metaestable 330→217.

En los perfiles cromatográficos MRM de los esteranos C_{23} y C_{25} aparecen registrados varios picos, con una intensidad relativa alta. Estos compuestos podrían ser isómeros como el $\alpha\beta\alpha$ -, $\alpha\alpha\alpha$ -, $\beta\beta\beta$ -, $\alpha\beta\beta$ -, detectados para otros miembros de la serie de esteranos regulares.

Los perfiles de las transiciones metaestables de los esteranos C_{26} - C_{30} presentan una similitud muy alta con los reportados en la literatura [34, 124], además de los esteranos regulares, también, se encuentran los diasteranos. La **Figura 78** muestra el perfil MRM de los esteranos C_{26} ; se resalta, que estos compuestos no fueron identificados en el fragmentograma de masas de los iones en m/z 217 (**Figura 75**). En la **Tabla 10**, se relacionan los esteranos C_{26} identificados presuntivamente en la **Figura 78**.

Figura 77. Perfiles cromatográficos MRM, de esteranos: A. C₂₃, B. C₂₄ y C. C₂₅; muestra CP-15; Sección CP.

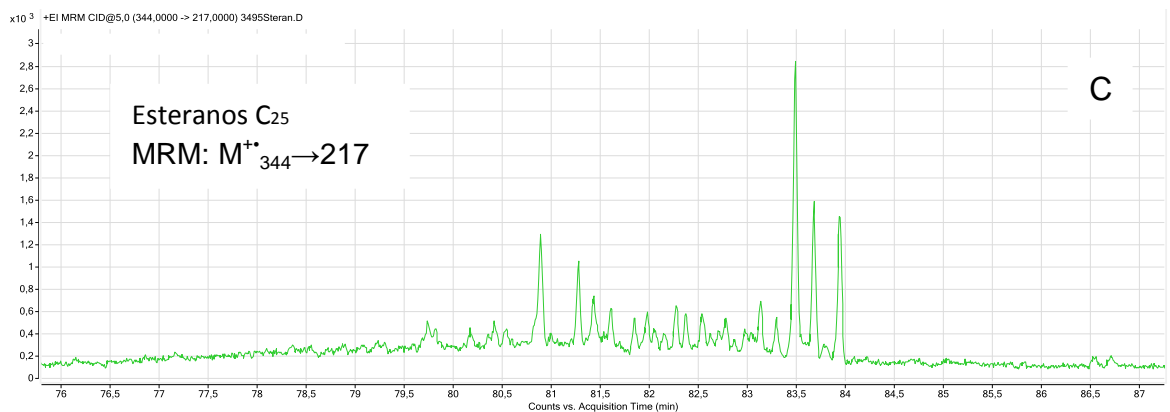
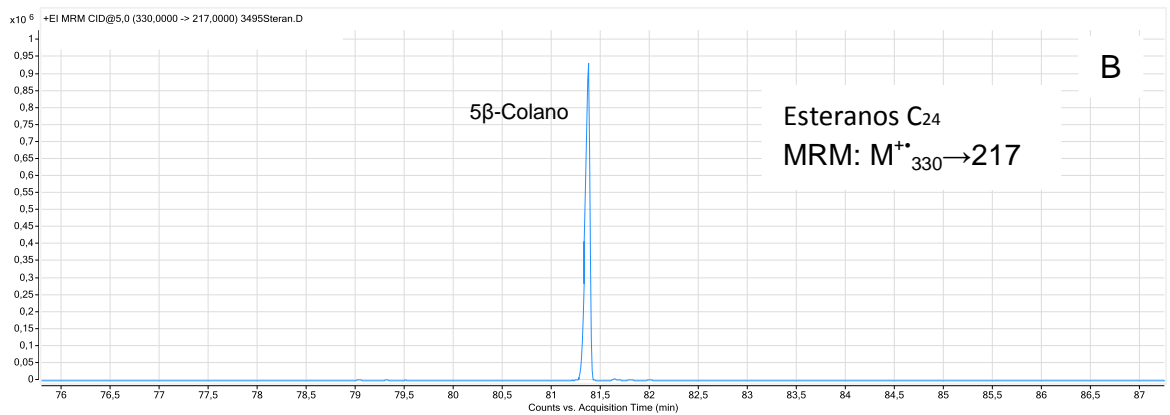
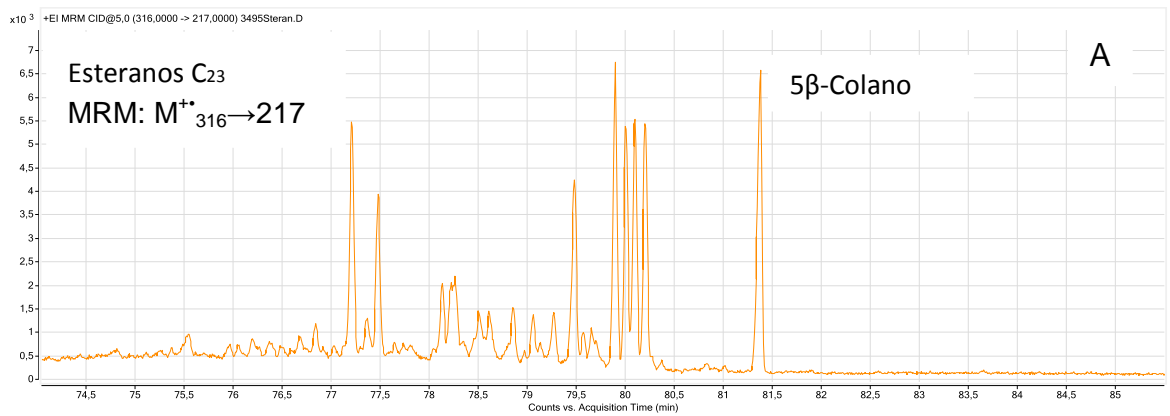
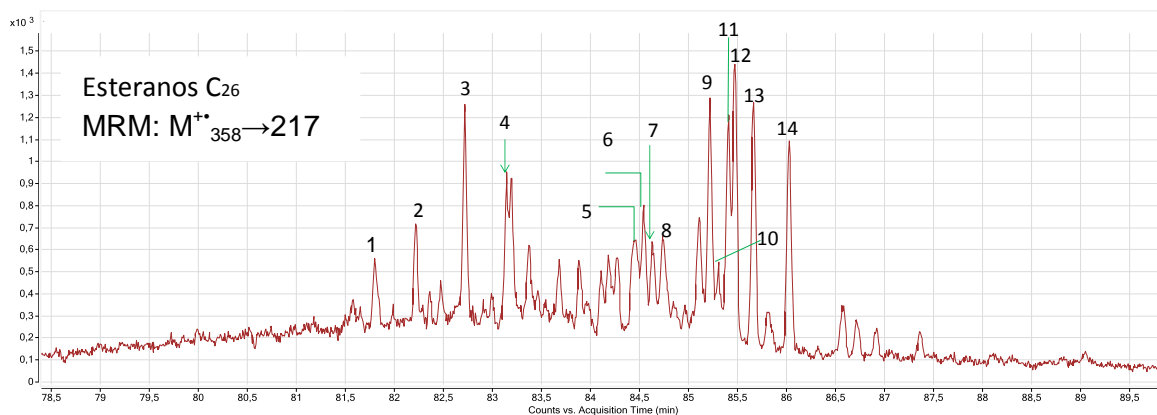


Tabla 10. Esteranos C₂₆ identificados presuntivamente en la muestra CP-15; Sección CP.

Pico en la Figura 78	Esteranos
1	C ₂₆ βα 20S 24-Nor-diasterano
2	C ₂₆ βα 20R 24-Nor-diasterano
3	C ₂₆ βα 20S 27-Nor-diasterano
4	C ₂₆ βα 20R 27-Nor-diasterano
5	C ₂₆ ααα 20S 24-Nor-esterano
6	C ₂₆ αββ 20R 24-Nor-esterano
7	C ₂₆ αββ 20S 24-Nor-esterano
8	C ₂₆ ααα 20R 24-Nor-esterano
9	C ₂₆ ααα + αββ 21-Nor-esterano
10	C ₂₆ ααα 20S 27-Nor-esterano
11	C ₂₆ αββ 20R 27-Nor-esterano
12	C ₂₆ αββ 20S 27-Nor-esterano
13	C ₂₆ ααα 20R 27-Nor-esterano

Figura 78. Perfil cromatográfico MRM, esteranos C₂₆; muestra CP-15; Sección CP.

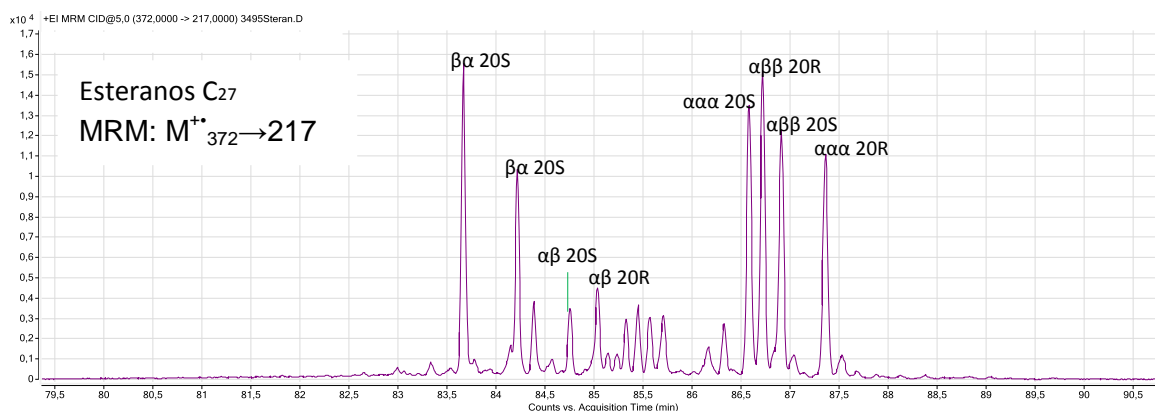


En la literatura [4, 34], se encontraron ocho esteranos C₂₇ en total identificados. En la **Figura 79**, se muestra el perfil de la transición metaestable 372→217; a continuación, en la **Tabla 11** se relacionan los esteranos regulares y diasteranos, identificados presuntivamente en la **Figura 79**.

Tabla 11. Esteranos C₂₇ identificados presuntamente en la muestra CP-15; Sección CP.

Pico en la Figura 79	Esteranos
1	C ₂₇ βα 20S Diasterano
2	C ₂₇ βα 20R Diasterano
3	C ₂₇ αβ 20S Diasterano
4	C ₂₇ αβ 20R Diasterano
5	C ₂₇ ααα 20S Esterano
6	C ₂₇ αββ 20R Esterano
7	C ₂₇ αββ 20S Esterano
8	C ₂₇ ααα 20R Esterano

Figura 79. Perfil cromatográfico MRM, esteranos C₂₇, muestra CP-15; Sección CP.



Entre estos compuestos, solo el C₂₇ αββ 20R que es esterano, no fue identificado en el fragmentograma de masas de los iones en *m/z* 217 (**Figura 75**).

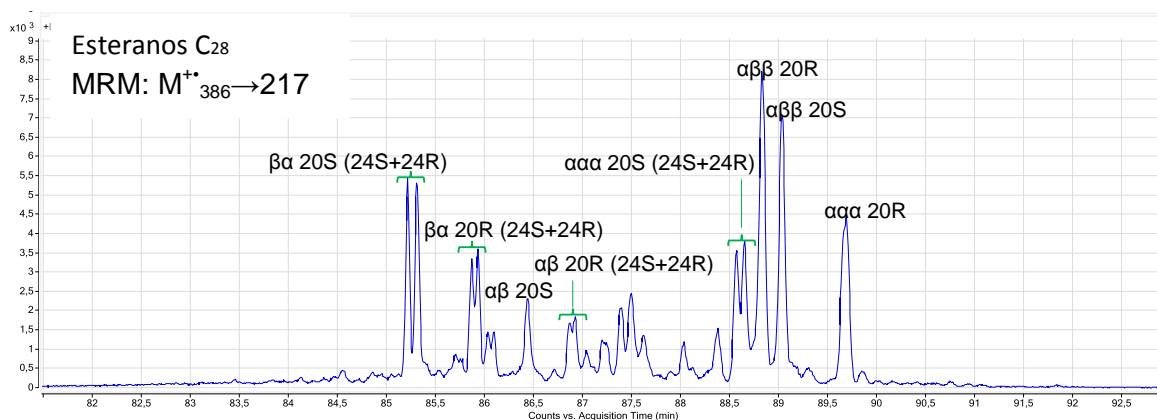
Para los esteranos C₂₈, la literatura [4, 34] reporta la identificación de cinco esteranos regulares y siete diasteranos; estos compuestos se relacionan en la **Tabla 12**. En el perfil MRM de la transición 386→217 se identificó, tentativamente, cada compuesto, según su orden de elución en el perfil reportado en la literatura (**Figura 80**) [4, 34].

Tabla 12. Esteranos C₂₈ identificados presuntivamente en la muestra CP-15; Sección CP.

Pico en la Figura 80	Compuestos
1	C ₂₈ βα 20S 24S Diasterano
	C ₂₈ βα 20S 24R Diasterano
2	C ₂₈ βα 20R 24S Diasterano
	C ₂₈ βα 20R 24R Diasterano
3	C ₂₈ αβ 20S Diasterano
4	C ₂₈ αβ 20R 24S Diasterano
	C ₂₈ αβ 20R 24R Diasterano
5	C ₂₈ ααα 20S 24S Esterano
	C ₂₈ ααα 20S 24R Esterano
6	C ₂₈ αββ 20R Esterano
7	C ₂₈ αββ 20S Esterano
8	C ₂₈ ααα 20R Esterano

A partir de la comparación del perfil MRM con el fragmentograma de masas de los iones en m/z 217, se observa, que, usando el modo de operación SIM, no se logran detectar los diasteranos C₂₈.

Figura 80. Perfil cromatográfico MRM, esteranos C₂₈, muestra CP-15; Sección CP.

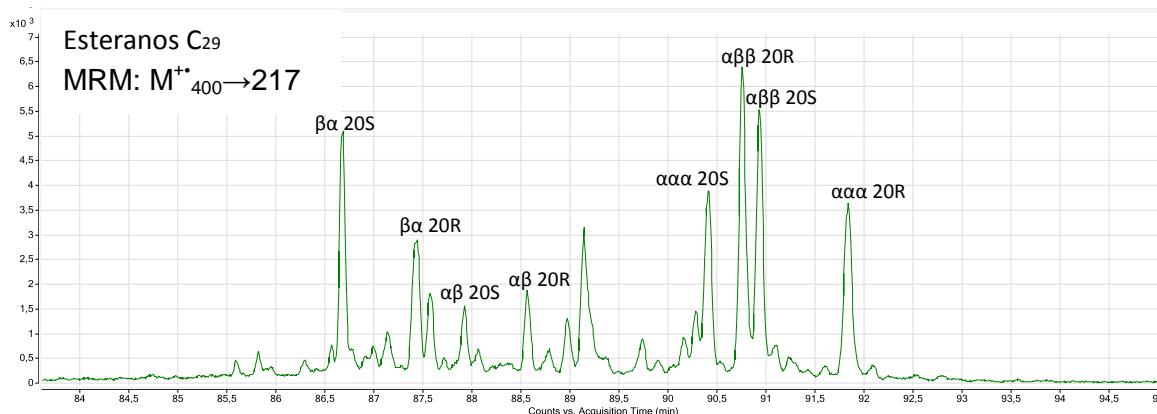


En la literatura consultada [4, 63] se identifican en total ocho compuestos, en el perfil MRM de la transición metaestable 400→217 (Tabla 13). En la Figura 81, se identifican presuntivamente estos compuestos.

Tabla 13. Esteranos C₂₉ identificados presuntivamente en la muestra CP-15; Sección CP.

Pico en la Figura 81	Compuesto
1	C29 βα 20S Diasterano
2	C29 βα 20R Diasterano
3	C29 αβ 20S Diasterano
4	C29 αβ 20R Diasterano
5	C29 αα 20S Esterano
6	C29 αββ 20R Esterano
7	C29 αββ 20S Esterano
8	C29 ααα 20R Esterano

Figura 81. Perfil cromatográfico MRM, esteranos C₂₉, muestra CP-15; Sección CP.



El fragmentograma de masas de los iones en m/z 217 muestra la identificación de una cantidad menor de esteranos C₂₉ en comparación con el perfil MRM que registra estos compuestos. En el modo SIM solo se registraron los isómeros de los esteranos regulares C₂₉: ααα 20R- y ααα 20S-, αββ 20R- y αββ 20S-, y el diasterano ββ 20S-.

Los esteranos C_{30} no se identificaron en el fragmentograma de masas del ion en m/z 217 (**Figura 75**). En la literatura [4, 34, 63] se reporta la presencia de seis miembros de esta serie de compuestos en el perfil MRM de la transición metaestable $414 \rightarrow 217$ (**Tabla 14**). La comparación de estos perfiles con uno de los obtenidos en este estudio, permitió identificar, presuntivamente, estos compuestos (**Figura 82**).

En las transiciones metaestables analizadas, $M^{+} \rightarrow 217$, se observó, que los diasteranos se presentan junto con los esteranos regulares en el perfil cromatográfico; esto se debe a que poseen un fragmento estructural en común. Sin embargo, las transiciones metaestables $M^{+} \rightarrow 259$ analizadas en este estudio, son más específicas para la detección de estos compuestos, puesto que el ion en m/z 259 se monitorea como ion-producto, que es un fragmento estructural inusual en los esteranos regulares.

Figura 82. Perfil cromatográfico MRM, esteranos C_{30} , muestra CP-15; Sección CP.

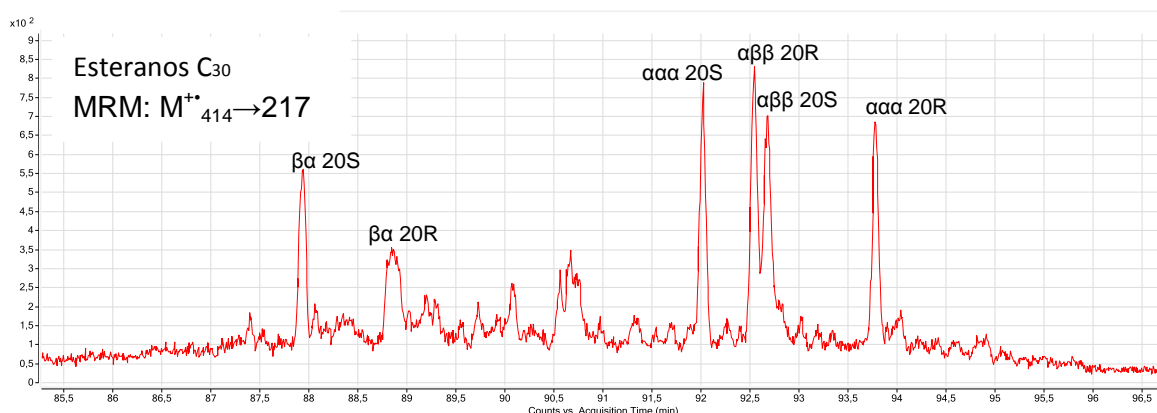


Tabla 14. Esteranos C₃₀ identificados presuntivamente en la muestra CP-15; Sección CP.

Pico en la	Compuestos
Figura 82	
1	C ₃₀ βα 20S Diasterano
2	C ₃₀ βα 20R Diasterano
3	C ₃₀ ααα 20S Esterano
4	C ₃₀ αββ 20R Esterano
5	C ₃₀ αββ 20S Esterano
6	C ₃₀ ααα 20R Esterano

En la literatura consultada [19] se encontró, que los estudios empleando la técnica GC-MS/MS/MRM dedicados exhaustivamente a la caracterización de estos compuestos son muy pocos. Entre las transiciones metaestables analizadas en el estudio realizado por Chen y Summons [19], sólo se reporta el perfil cromatográfico MRM para los diasteranos C₃₀. No obstante, se puede presumir, con base en la estructura de estos compuestos, cuáles isómeros pueden estar presentes en cada una de las transiciones metaestables monitoreadas. En las **Figuras 83B-85**, se muestran los perfiles cromatográficos de las transiciones metaestables monitoreadas, M⁺→259, para la serie de diasteranos C₂₇-C₃₀.

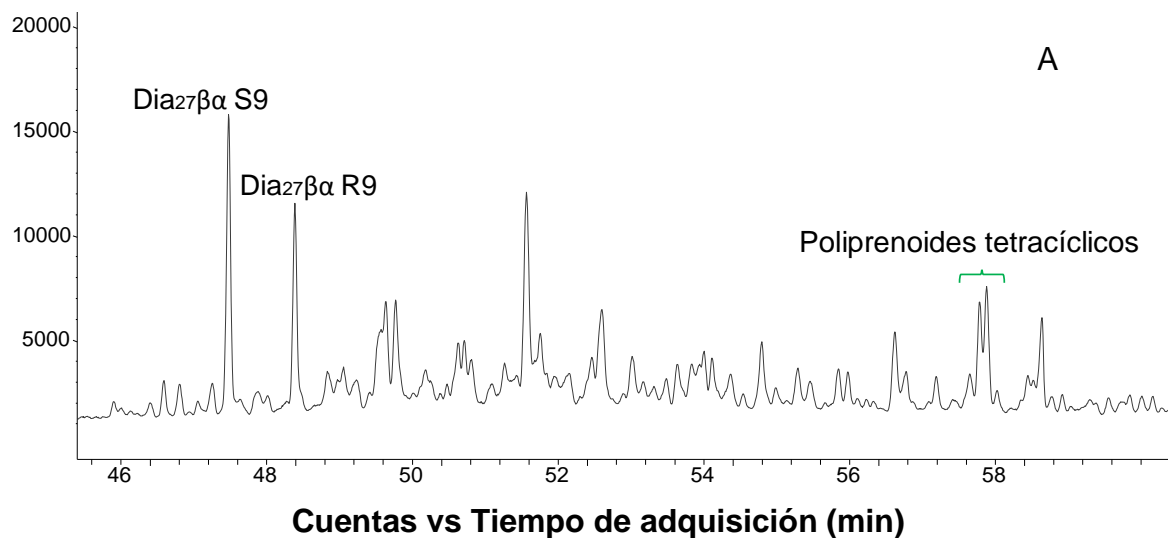
Según la literatura [19], el perfil cromatográfico de la transición metaestable 414→259 presenta dos compuestos, que no pertenecen a la familia de los esteranos; estos son los poliprenoides tetracíclicos S- y R-. Entre los esteranos, se reportan el lanostano y los isómeros del 3β-propilcolestano: ααα 20S, ααα 20R, αββ 20S y αββ 20R [19].

Los poliprenoides tetracíclicos, generalmente, se presentan como un doblete en el perfil cromatográfico obtenido en el modo SIM y MRM [19, 93]. En la **Figura 83A**, aparece el fragmentograma de masas de los iones en *m/z* 259 de una muestra de la sección SC, y se señalan los picos cromatográficos que representan estos

compuestos. Como se muestra en esta figura este doblete también se encuentra en el perfil MRM de los diasteranos C_{30} .

Los diasteranos tienen hidrógenos en las posiciones 13 y 17, que pueden presentar la estereoquímica α o β , y una cadena lateral, en la posición 20, que, dependiendo de su orientación espacial, da origen a los isómeros S- y R-. Por tanto, para la serie C_{27} - C_{30} , se espera que en el perfil MRM estén presentes algunas de las siguientes cuatro formas isómeras: $\beta\alpha$ 20S-, $\beta\alpha$ 20R-, $\alpha\beta$ 20S- y $\alpha\beta$ 20R-, entre otras. En las **Figuras 83A-85** se observa, que esta serie de compuestos presentan varios picos cromatográficos, que pueden ser algunos de estos isómeros.

Figura 83. A. Fragmentograma de masas de los iones en m/z 259 y B. Perfil cromatográfico MRM, diasteranos C_{30} ; muestra SC-21; Sección SC.



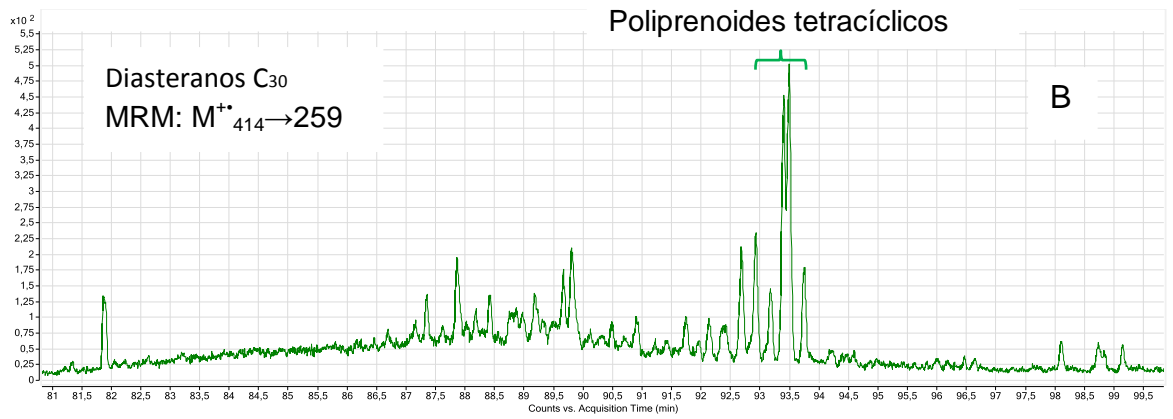


Figura 84. Perfiles cromatográficos MRM, diasteranos: A. C₂₉ y B. C₂₈; muestra CP-15, Sección CP.

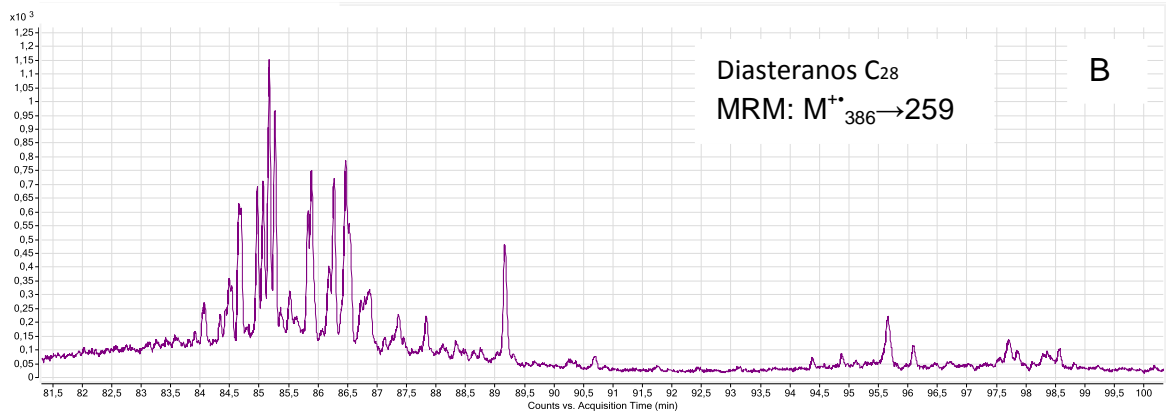
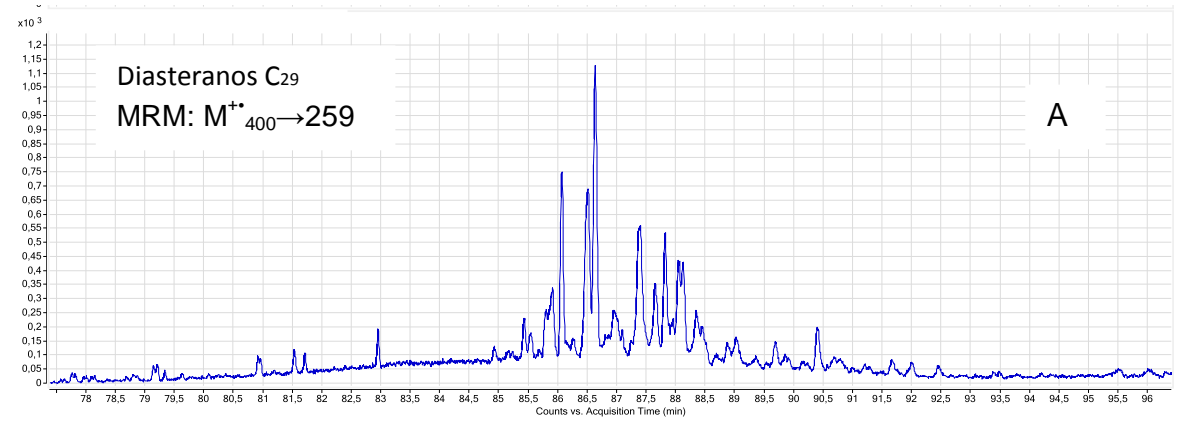
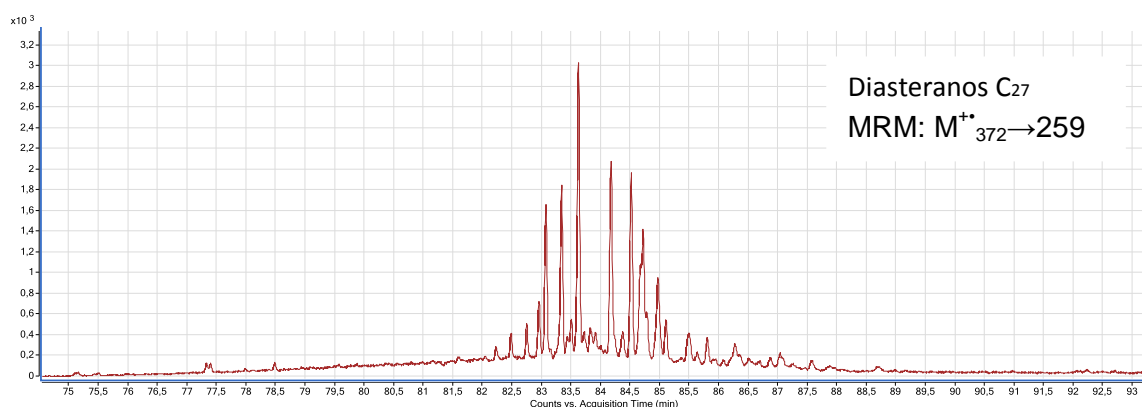


Figura 85. Perfil cromatográfico MRM, diasteranos C₂₇; muestra CP-15; sección CP.



5.5 INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS OBTENIDOS A TRAVÉS DE LA TÉCNICA GC-MS/MS(MRM)

Para calcular los parámetros moleculares de los hopanos y terpanos tricíclicos, se consideró, que los picos con mayor abundancia relativa identificados en los fragmentogramas de masas de los iones en m/z 191, están presentes y muestran la misma tendencia en los perfiles cromatográficos MRM. En el caso de los terpanos tricíclicos C₂₃, C₂₅ y C₂₆, se asume, que el pico más abundante en el perfil MRM corresponde al identificado en el modo SIM.

En la **Tabla 15**, se presentan parámetros moleculares calculados a partir de las alturas cromatográficas, para los datos obtenidos a partir de la técnica GC-MS/MS (QqQ).

Tabla 15. Parámetros moleculares calculados a partir de las alturas cromatográficas.

	SC-6,5	SC-21	CP-6	CP-15	AP-132,5	AP-170
Parámetro	GC-MS/MS	GC-MS/MS	GC-MS/MS	GC-MS/MS	GC-MS/MS	GC-MS/MS
TS/TM+TS	0,343	0,335	0,446	0,482	0,379	0,431
H35/H34	0,353	0,492	0,565	0,547	0,746	0,986
H32S/(S+R)	0,583	0,610	0,590	0,596	0,348	0,355
TR26/25	0,493	1,283	0,600	0,617	1,991	0,807
TR23/H30	0,977	1,774	3,279	2,342	0,258	0,200
H29/H30	0,575	0,624	0,735	0,678	0,395	0,279

Con base en los parámetros moleculares de la **Tabla 15** y los perfiles cromatográficos MRM, se realizó la interpretación de los biomarcadores presentes en los extractos.

5.5.1 Grupo I. Para este grupo de muestras no se realizó el análisis a través de la técnica GC-MS/MS/MRM, debido a la carencia de muestras de afloramiento de la sección AC.

5.5.2 Grupo II. Para el análisis de los terpanos tricíclicos y pentacíclicos y esteranos, a través de la técnica GC-MS/MS/MRM, se estudió la fracción saturada de extractos de la sección SC y CP. Los biomarcadores de materia orgánica terrestre fueron monitoreados en la fracción saturada de los extractos de las secciones CP y SC.

Características del ambiente de depósito y materia orgánica

Los perfiles cromatográficos MRM de los terpanos tricíclicos C_{19} , C_{20} y C_{23} se presentan en las **Figuras 86-88**. Según la literatura [95], los compuestos C_{23} predominan en crudos de origen marino, mientras que los compuestos C_{19} y C_{20} , indican un aporte alto de materia orgánica de origen terrestre. En el perfil cromatográfico MRM, de las muestras SC-22,5 y CP-15, se observa la presencia de estos compuestos en abundancia relativa alta; lo que indica, que la materia

orgánica depositada en estas secciones es de origen marino y presenta un aporte alto de materia orgánica de origen continental.

Figura 86. Perfil cromatográfico MRM de los terpanos tricíclicos C₁₉, muestra SC-22,5; Sección SC.

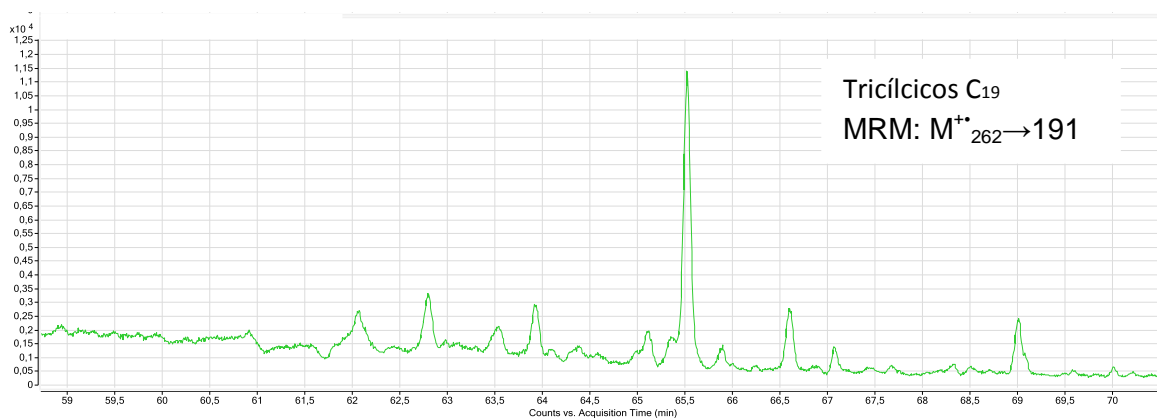


Figura 87. Perfil cromatográfico MRM de los terpanos tricíclicos C₂₀, muestra SC-22,5; Sección SC.

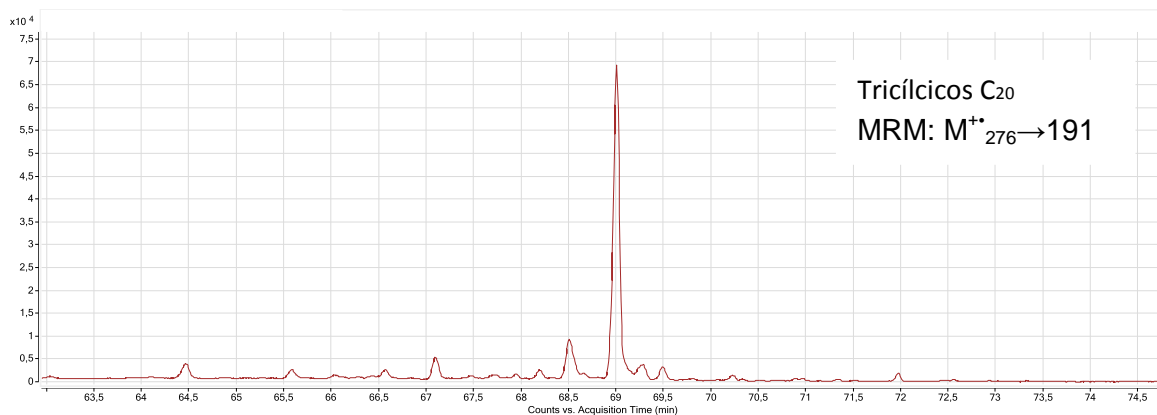
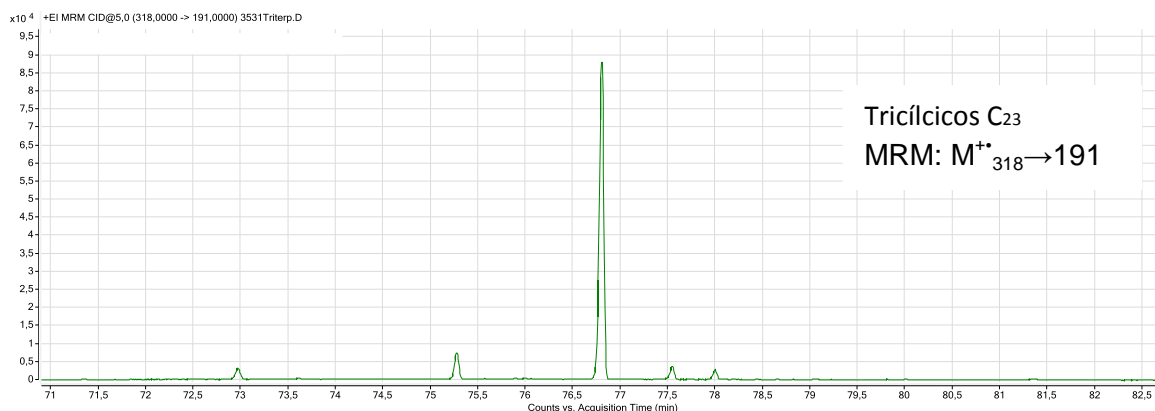
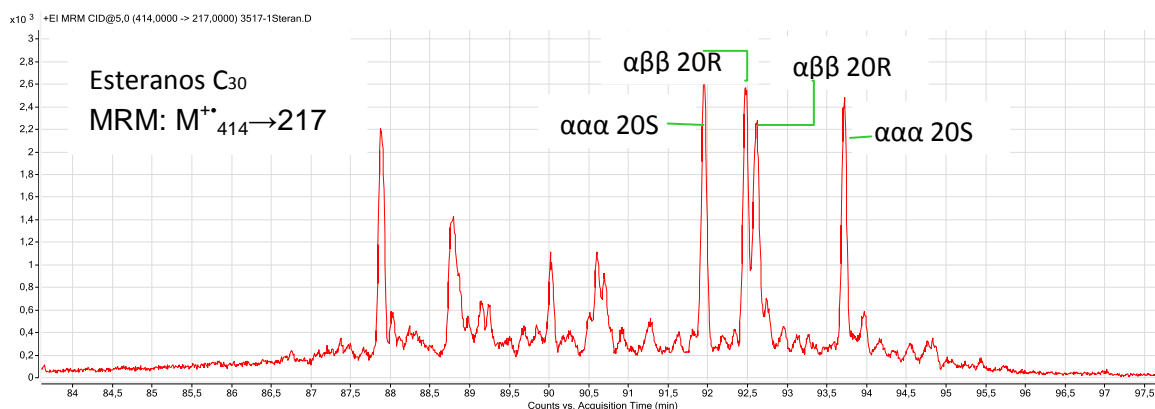


Figura 88. Perfil cromatográfico MRM de los terpanos tricíclicos C₂₃, muestra SC-22,5; Sección SC.



En la **Figura 89**, se observan los esteranos C₃₀, conocidos como 24-*n*-propilesteranos. La detección positiva de estos compuestos, indica que la materia orgánica se depositó en un ambiente marino.

Figura 89. Perfil cromatográfico MRM de los esteranos C₃₀, muestra SC-6,5; Sección SC.



En las **Figuras 90 y 91** se muestra el perfil cromatográfico MRM de los metilesteranos C₃₀; su detección en los extractos se relaciona con los dinoflagelados. La aparición de varios picos se debe a que estos compuestos presentan isómeros, por ejemplo, 2 α -metil-24-etilcolestano 20, S- y R-; 3 β -metil-24-etilcolestano 20, S- y R-, entre otros. En la literatura [34, 35] se ha reportado

tres series de estos compuestos: 2 α -metil-24-etilcolestano, 3 β -metil-24-etilcolestano y 4 α -metil-24-etilcolestano, cuando se usan transiciones metaestables 414 \rightarrow 231.

La relación de hopanos C₃₅/C₃₄ (S+R) muestra valores en el intervalo 0,353-0,565 (**Tabla 15**). Estos resultados sugieren que la materia orgánica se depositó en un ambiente de potencial *redox* que varía entre subóxico-óxico. En las **Figuras 92** y **93**, se observa que los homohopanos C₃₅ S- y R-, se presentan a una abundancia relativa inferior que los compuestos C₃₄ S- y R-.

Figura 90. Perfil cromatográfico MRM de los metilesteranos C₃₀, muestra SC-21; Sección SC.

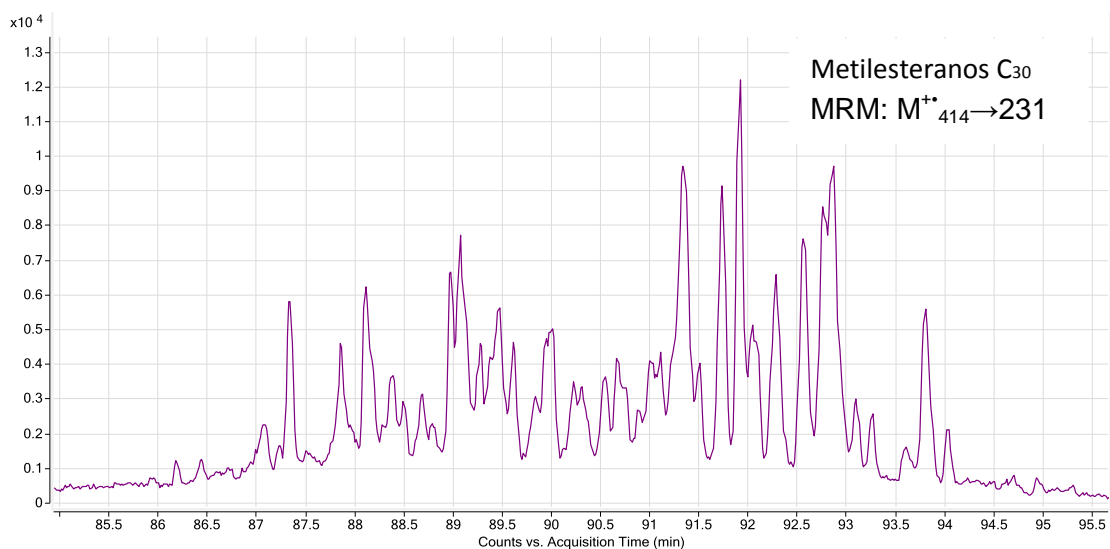


Figura 91. Perfil cromatográfico MRM de los metilesteranos C₃₀, muestra CP-9; Sección CP.

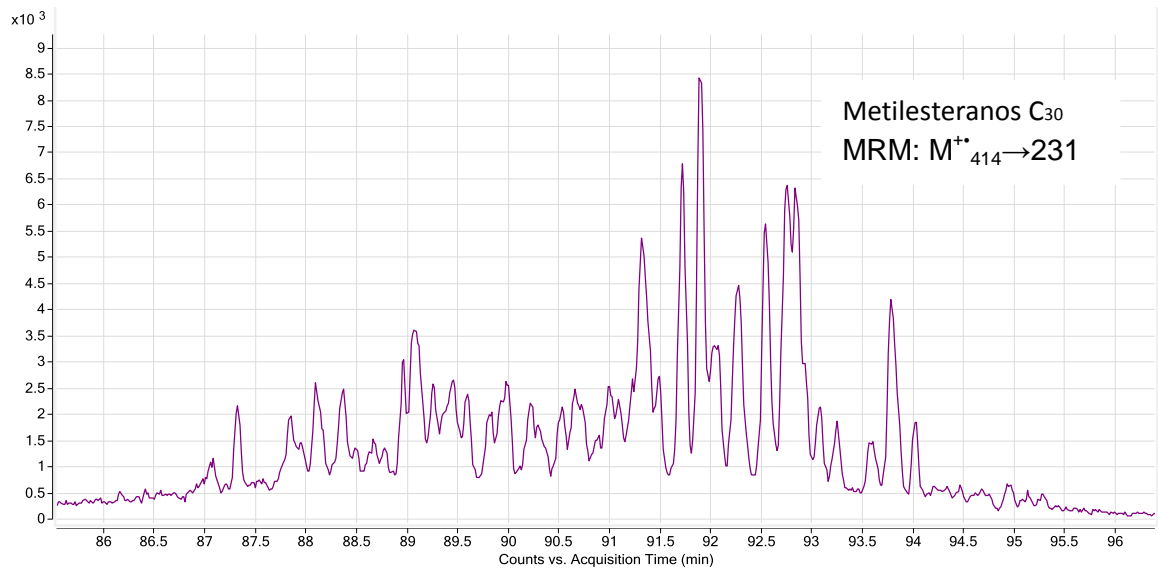


Figura 92. Perfil cromatográfico MRM de los homohopanos C₃₄, muestra SC-22,5; Sección SC.

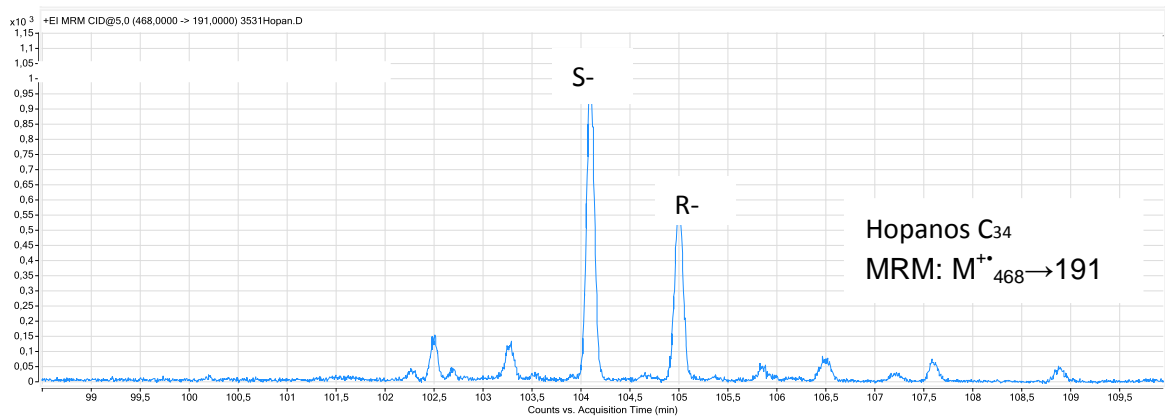
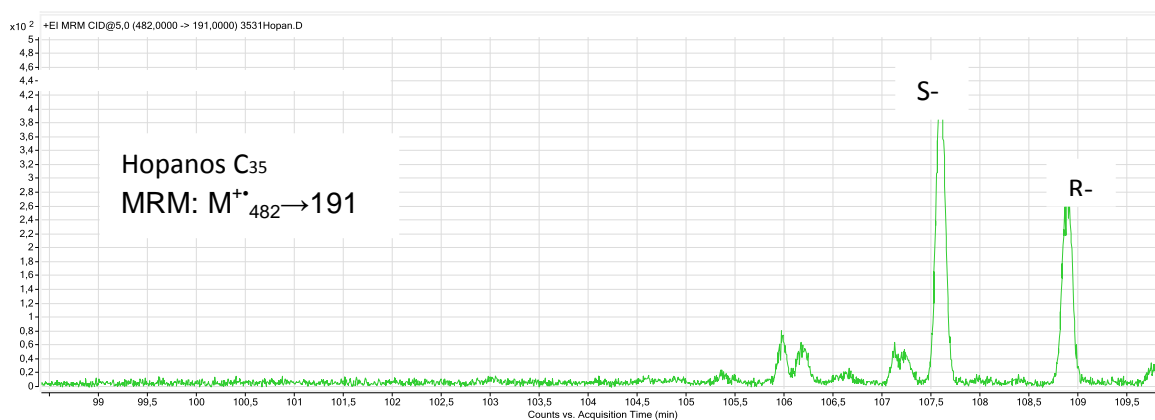


Figura 93. Perfil cromatográfico MRM de los homohopanos C₃₅, muestra SC-22,5; Sección SC.



Litología

La relación de terpanos tricíclicos C₂₆/C₂₅, reportada en la **Tabla 15**, presenta valores menores que 1, excepto para la muestra SC-21, esto indica, que la materia orgánica se depositó en un ambiente marino carbonático. En las **Figuras 94-97**, se observa que la abundancia relativa de los diasteranos C₂₇ y C₂₉, con respecto a los esteranos C₂₇ y C₂₉, es menor. Los diasteranos son compuestos que se forman a partir de los esteranos regulares: este proceso es favorecido por una litología siliciclástica. En este caso, la presencia de estos compuestos, indica la existencia de arcillas en el ambiente sedimentario. La relación de hopanos, H₂₉/H₃₀, presenta valores menores que 1, lo que sugiere la presencia de minerales carbonatados en concentración baja. La interpretación de los biomarcadores indica que el ambiente sedimentario, contiene arcillas y carbonatos.

Figura 94. Perfil cromatográfico MRM de los esteranos C₂₉, muestra CP-15; Sección CP.

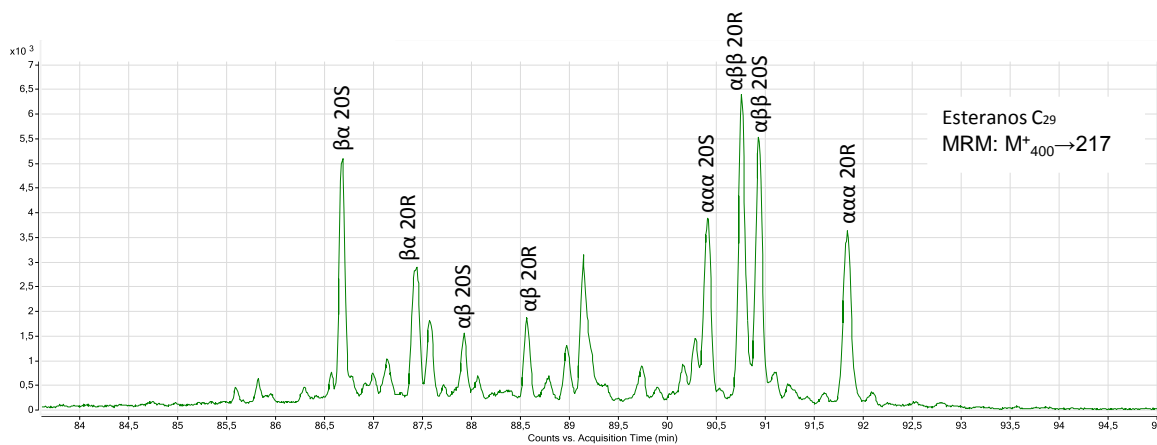


Figura 95. Perfil cromatográfico MRM de los esteranos C₂₇, muestra CP-15; Sección CP.

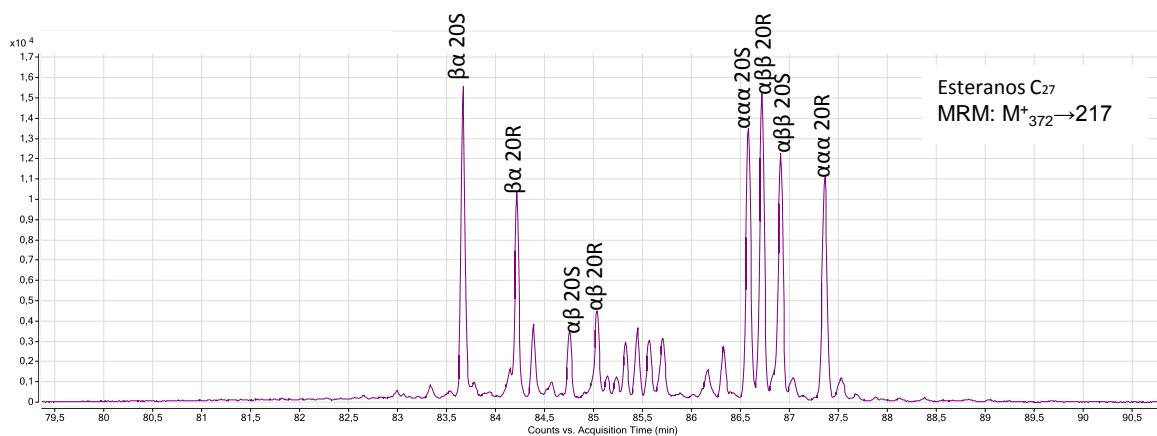


Figura 96. Perfil cromatográfico MRM de los diasteranos C₂₉, muestra CP-15; Sección CP.

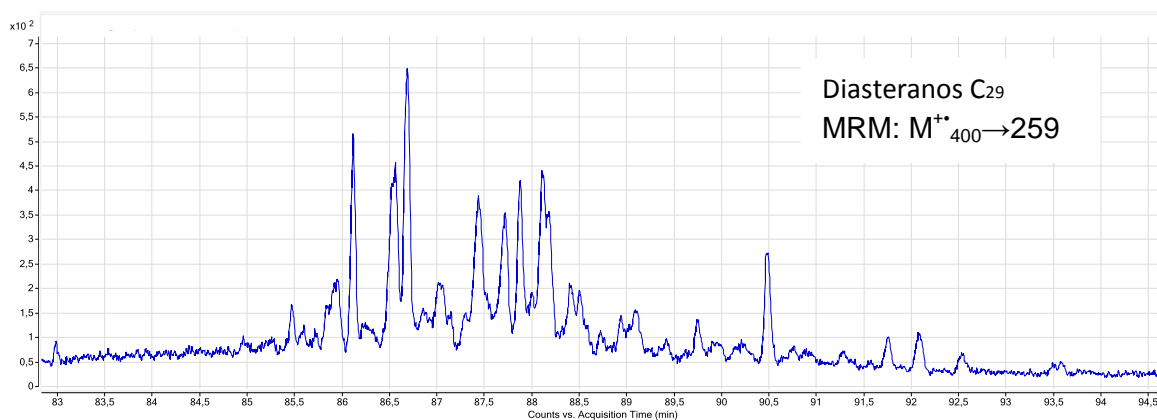
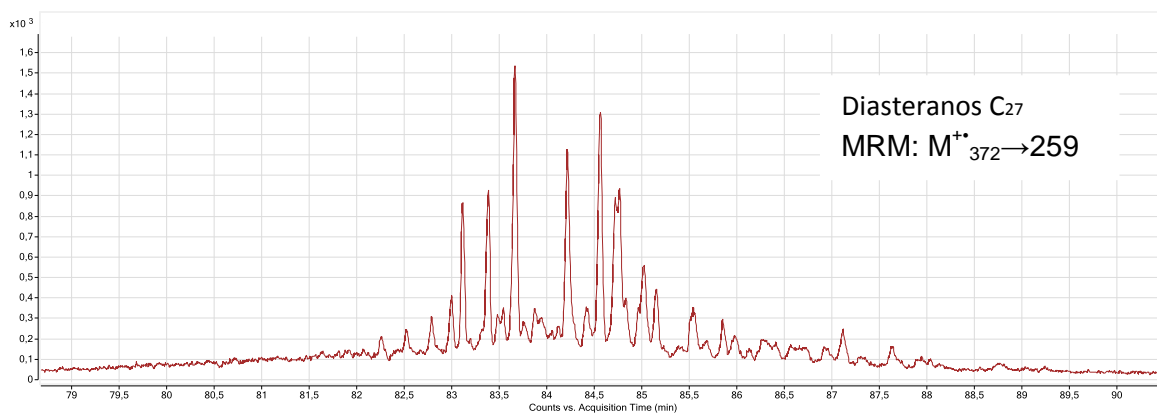


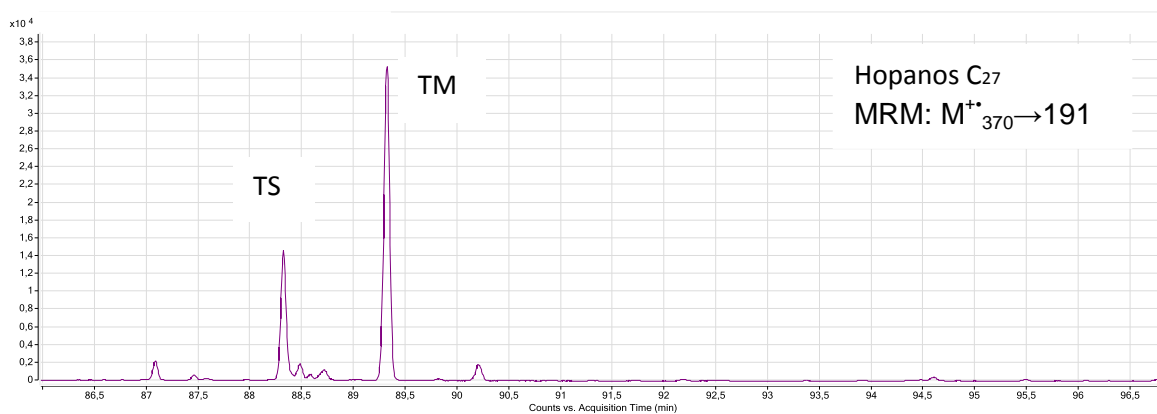
Figura 97. Perfil cromatográfico MRM de los diasteranos C₂₇, muestra CP-15; Sección CP.



Madurez

La relación de hopanos H32 S/(S+R) presenta valores en el rango 0,583-0,610, lo que sugiere, que la materia orgánica es madura (**Tabla 15**). En la **Figura 98**, la abundancia relativa del compuesto TS con respecto a TM es menor, sin embargo, la presencia de TS indica que la materia orgánica está en proceso en maduración. Esta misma característica se establece a través del parámetro molecular que relaciona estos compuestos (**Tabla 15**).

Figura 98. Perfil cromatográfico MRM de los hopanos C₂₇, muestra SC-22,5; Sección SC.



En las **Figuras 99-101**, se observa que los isómeros de abundancia relativa mayor, tienen la configuración S-; estos resultados, también, son consistentes con la presencia de materia orgánica madura.

Figura 99. Perfil cromatográfico MRM de los homohopanos C₃₂, muestra CP-15; Sección CP.

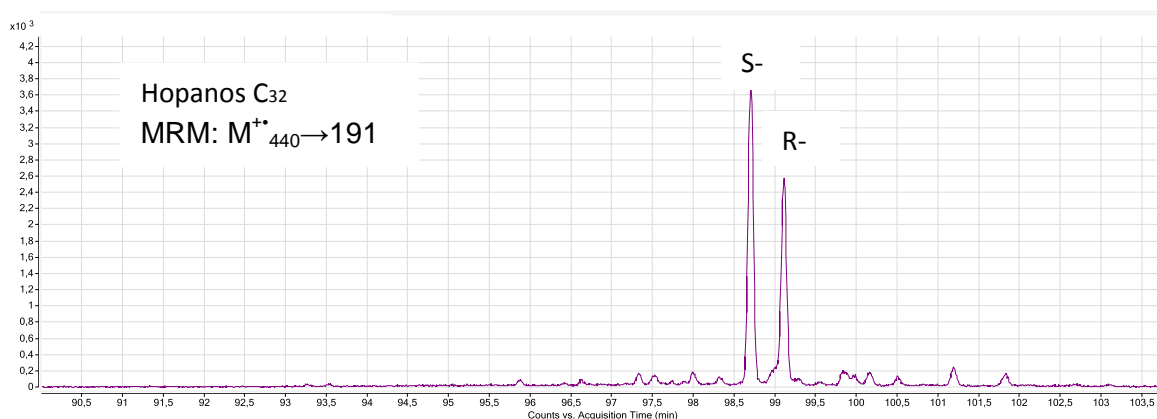


Figura 100. Perfil cromatográfico MRM de los homohopanos C₃₃, muestra CP-15; Sección CP.

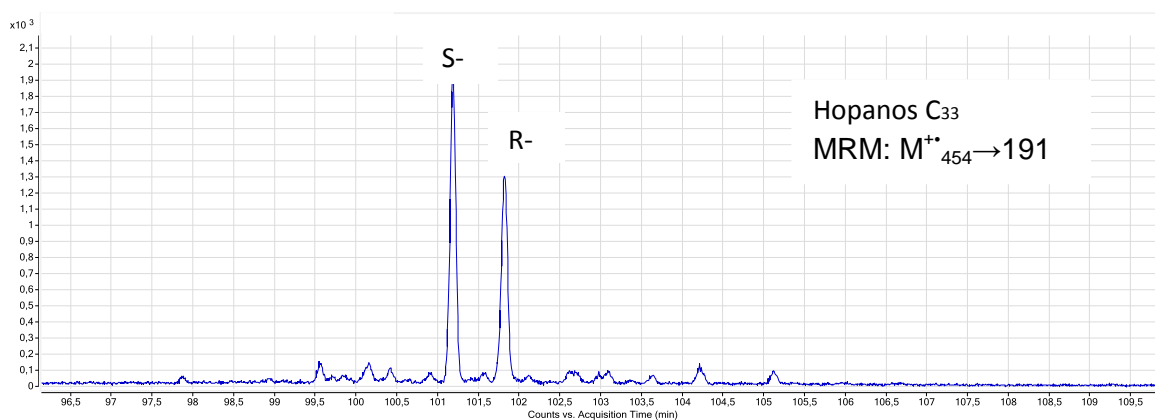
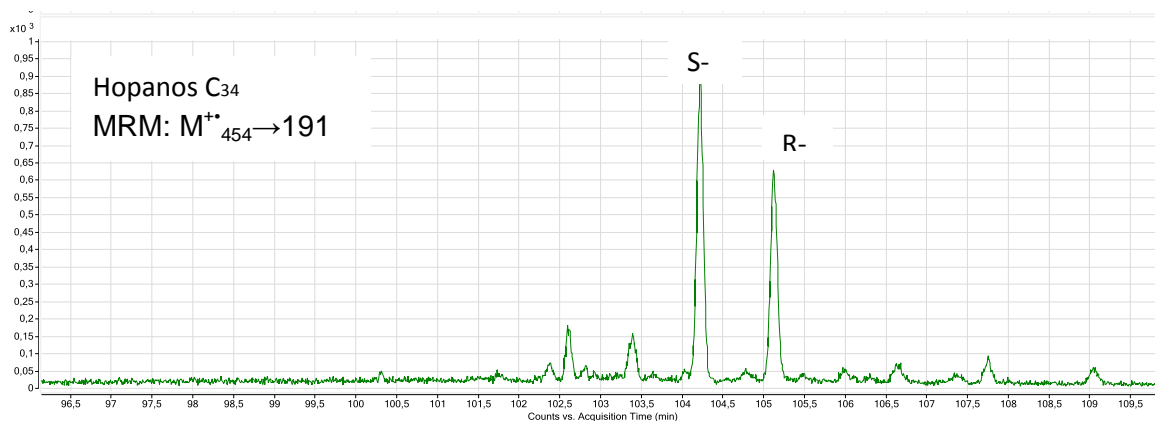


Figura 101. Perfil cromatográfico MRM de los homohopanos C₃₄, muestra CP-15; Sección CP.



Descripción de los perfiles cromatográficos MRM de biomarcadores de origen terrestre

Para detectar el lupano y el oleanano, biomarcadores que indican el aporte de materia orgánica terrígena procedente de plantas angiospermas, se exploraron tres transiciones metaestables: 412→191, 412→397, que monitorean como ion-producto un fragmento común a los dos compuestos, y 412→369, transición que monitorea un ion-producto presente solo en el espectro de masas del lupano; el ion-fragmento en *m/z* 369, no está presente en el espectro de masas del oleanano

[69]. Según la literatura [6, 69], cuando estos dos compuestos se encuentran en un extracto, se observa que en el perfil de las transiciones 412→191 y 412→397, estos eluyen antes del hopano C₃₀ y son registrados en un tiempo de retención muy cercano, es decir coeluyen, por tanto, establecer la presencia o no de estos compuestos se dificulta. En este caso el uso de la transición 412→369, soluciona este problema; solo el lupano se registra en el fragmentograma de masas, y se distingue, porque eluye antes del hopano C₃₀.

Las **Figuras 102** y **103**, muestran el perfil MRM de las tres transiciones metaestables para la muestra SC-21. En la transición 412→191 se señala el αβ-hopano C₃₀, y hacia la izquierda de este compuesto, un pico con una intensidad relativa muy baja, que según el análisis GC-MS/SIM, se identificó como oleanano. En la transición 412→397, se detectó un pico que eluye, también, antes del αβ-hopano C₃₀ y que posee una abundancia relativa muy baja; se presume, que en éste coeluyen el oleanano y el lupano. En el perfil de la transición 412→369 se observa un pico, que eluye antes del αβ-hopano C₃₀, que se presume, es el lupano.

En la **Figura 103**, se observa la superposición de las tres transiciones metaestables discutidas, en la ventana de tiempos de retención 94,2-95,1 min.

El des-A-lupano se monitoreó a través de la transición 330→287. En las **Figuras 104** y **105**, perfiles MRM de las secciones CP y SC, respectivamente, se destaca un pico por su abundancia relativa alta, que probablemente corresponda a este terpano tetracíclico.

Figura 102. Perfil cromatográfico MRM de: A. Hopanos C₃₀, transición metaestable 412→191; B. Transición metaestable 412→369 y C. Transición metaestable 412→397, muestra SC-21; Sección SC.

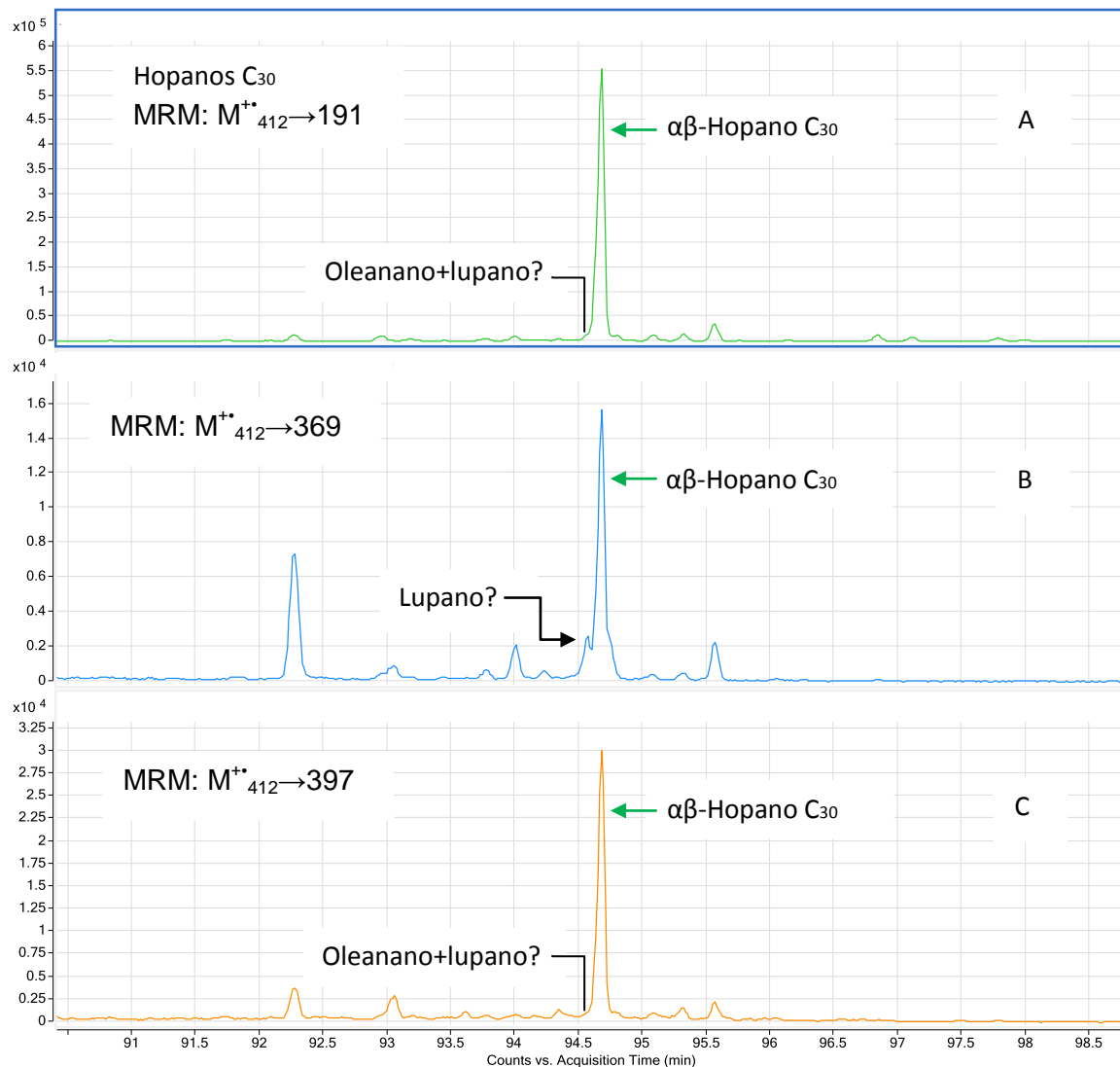


Figura 103. Comparación de los perfiles cromatográfico MRM de las transiciones metaestables 412→191, 412→369 y 412→397, muestra SC-21; Sección SC.

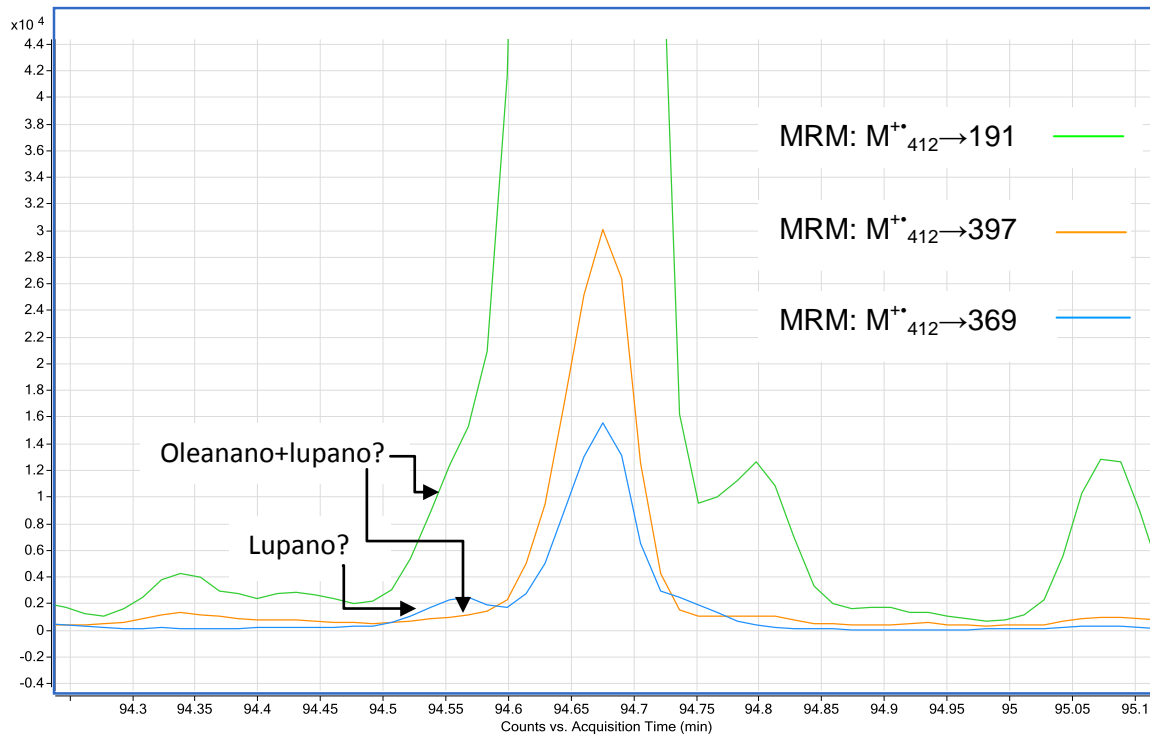


Figura 104. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 330→287, muestra CP-16,7; Sección CP.

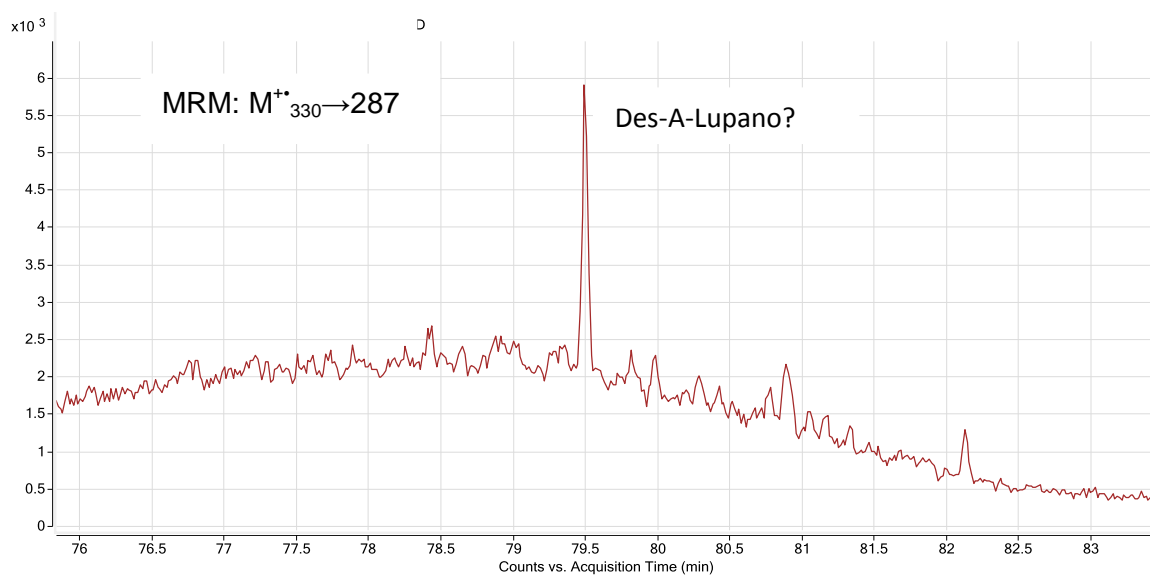
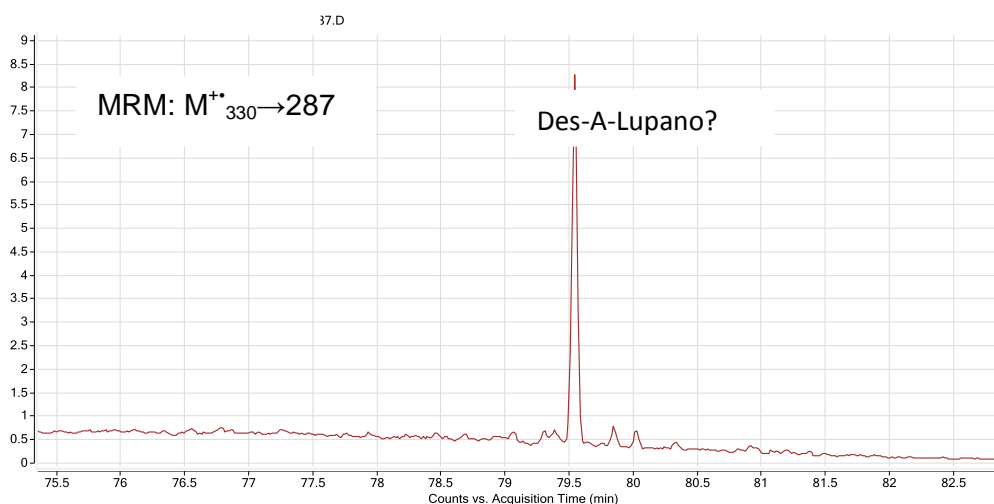


Figura 105. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 330→287, muestra SC-87.



Las muestras CP-9, CP-16,7, SC-21 y SC-87 se analizaron para monitorear el terpano tetracíclico C₂₄, el des-A-oleanano y des-A-taraxastano; se exploró la transición metaestable 330→191. En el análisis realizado, a través de la técnica GC-MS/SIM, se identificó el terpano tetracíclico C₂₄, en las cuatro muestras analizadas, en consecuencia, se espera también su presencia en el perfil cromatográfico MRM. En las **Figuras 106 y 107**, se destacan cinco picos; en la sección SC, la abundancia relativa de la mayoría de los picos es menor. A partir de estos resultados, se supone, que los biomarcadores des-A-oleanano, des-A-taraxastano y tetracíclico C₂₄, sí se encuentran en los extractos.

Usando la transición metaestable 276→247, se logran detectar los siguientes compuestos: rimuano, pimarano, isopimarano y rosano. En los perfiles MRM de las muestras de las secciones SC y CP, se presenta elevación de la línea base (**Figura 108**). Se observan varios picos cromatográficos que posiblemente correspondan a algunos de estos compuestos, pero su definición no está clara; tal vez, si están presentes, se encontrarían a nivel de trazas, en concentración cercana al límite de detección.

Figura 106. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 330→191, muestra CP-9; Sección CP.

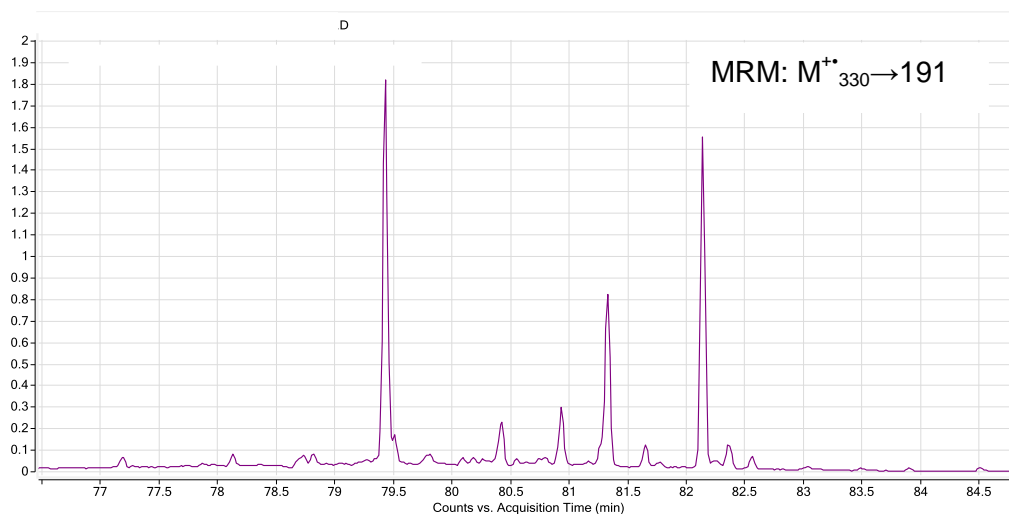


Figura 107. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 330→191, muestra SC-21; Sección SC.

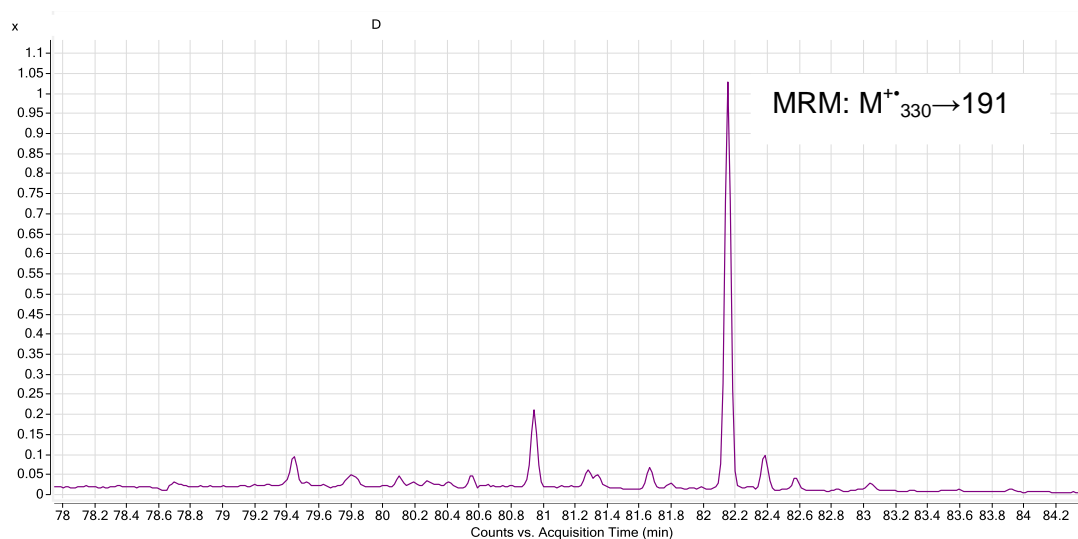
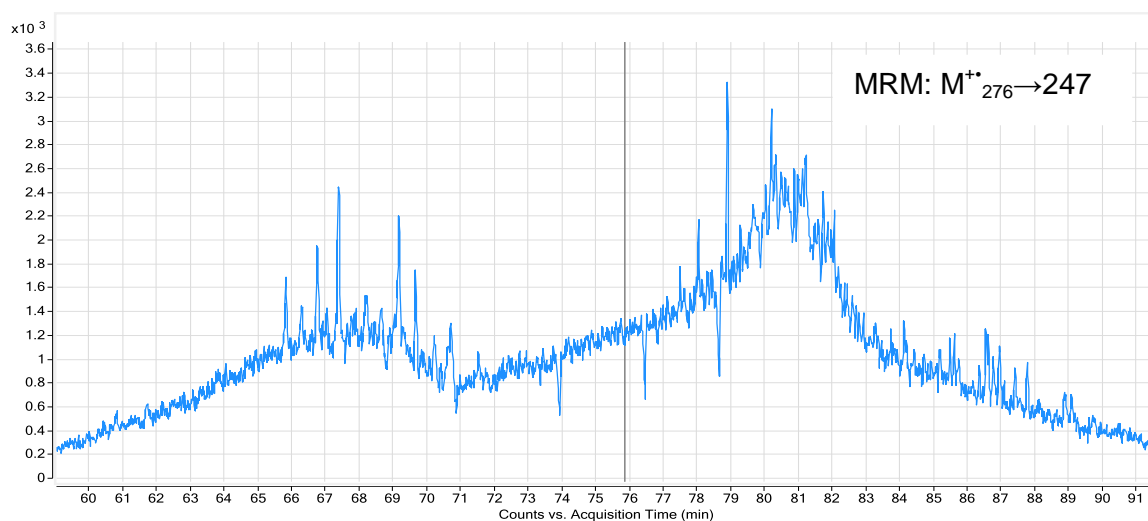
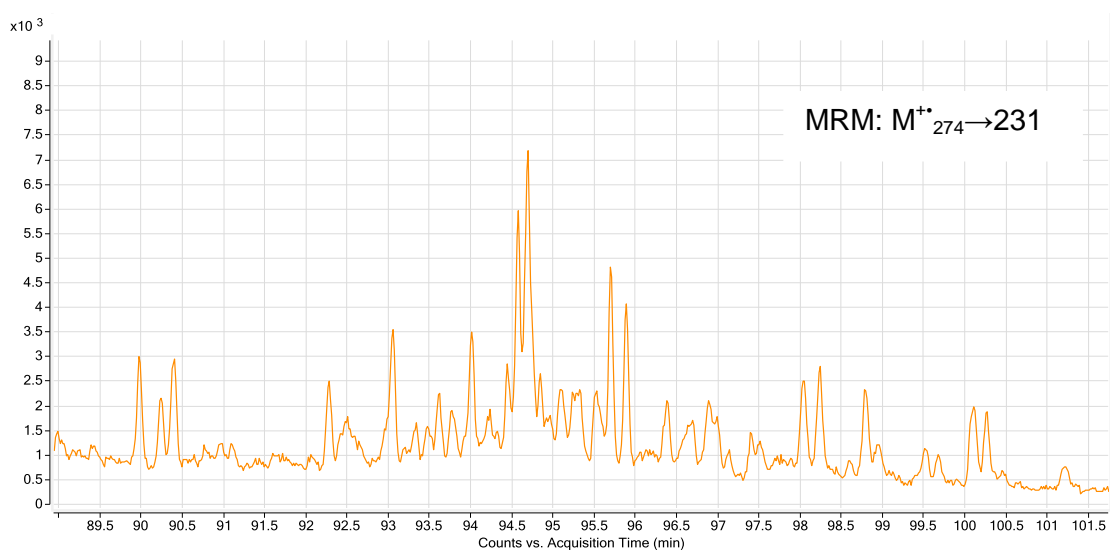


Figura 108. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 276→247, muestra CP-9; Sección CP.



La transición metaestable 274→231 se empleó para monitorear otros diterpenoides, por ejemplo, el 16 α (H)-filocladano; en los perfiles MRM de las muestras analizadas aparecen varios picos, que pueden ser isómeros de los 16 β (H)-filocladano, 16 α -kaurano, 16 β -kaurano e isofilocladano (**Figura 109**).

Figura 109. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 274→231, muestra SC-21.



Los cadinanos son biomarcadores, cuyo origen se traza a plantas angiospermas. Para su detección, se monitorearon las transiciones 412→369 (compuestos C₃₀) y 426→383 (compuestos C₃₁). En el perfil MRM de los compuestos C₃₀, se observa una serie de picos, que eluyen antes del αβ-hopano C₃₀, la misma tendencia se presenta en la literatura consultada [65] (**Figura 110-111**). En el perfil de los compuestos C₃₁, solo se observa un pico con abundancia relativa alta (**Figura 112-113**). Entre los compuestos C₃₀ y C₃₁, reportados en la literatura [65], se encuentran el W, V, W1, W2 y MeW, con la configuración *cis-cis-trans* bicadinano y el T, T1, R, MeT, MeT1 y MeR con la configuración *trans-trans-trans*; según los perfiles MRM, es probable, que algunos de estos compuestos estén presentes en los extractos.

Figura 110. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 412→369, muestra CP-9; Sección CP.

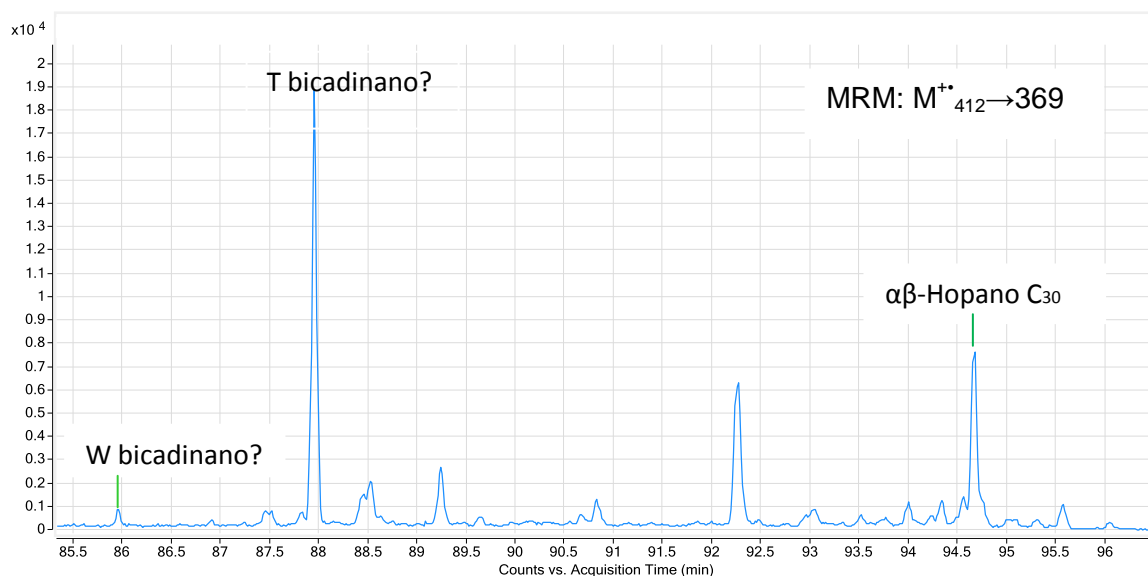


Figura 111. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 412→369, muestra SC-87; Sección SC.

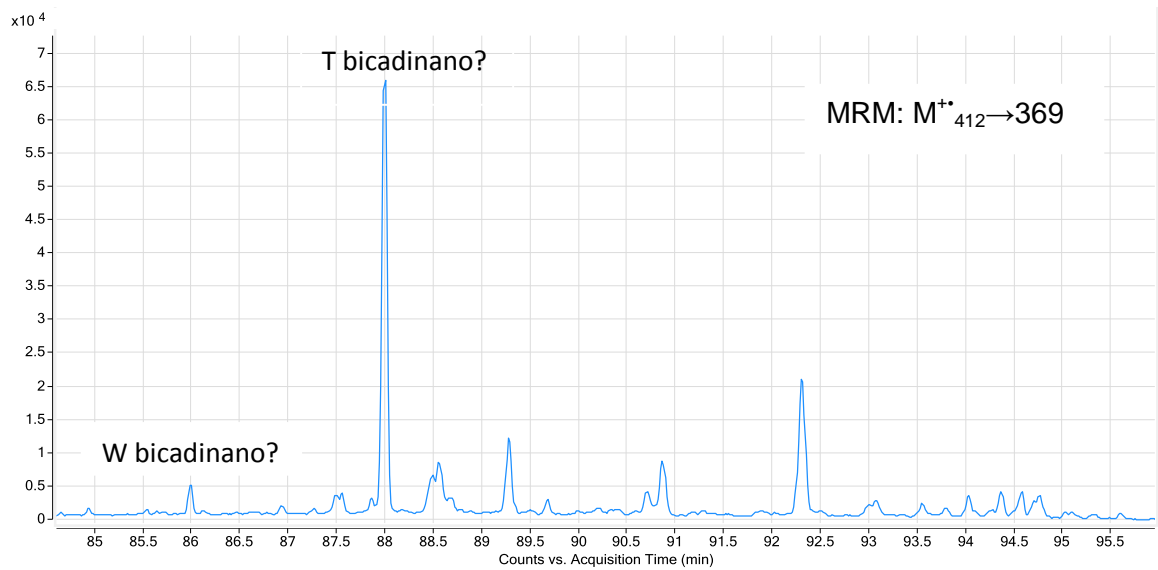


Figura 112. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 426→383, muestra CP-9, Sección CP.

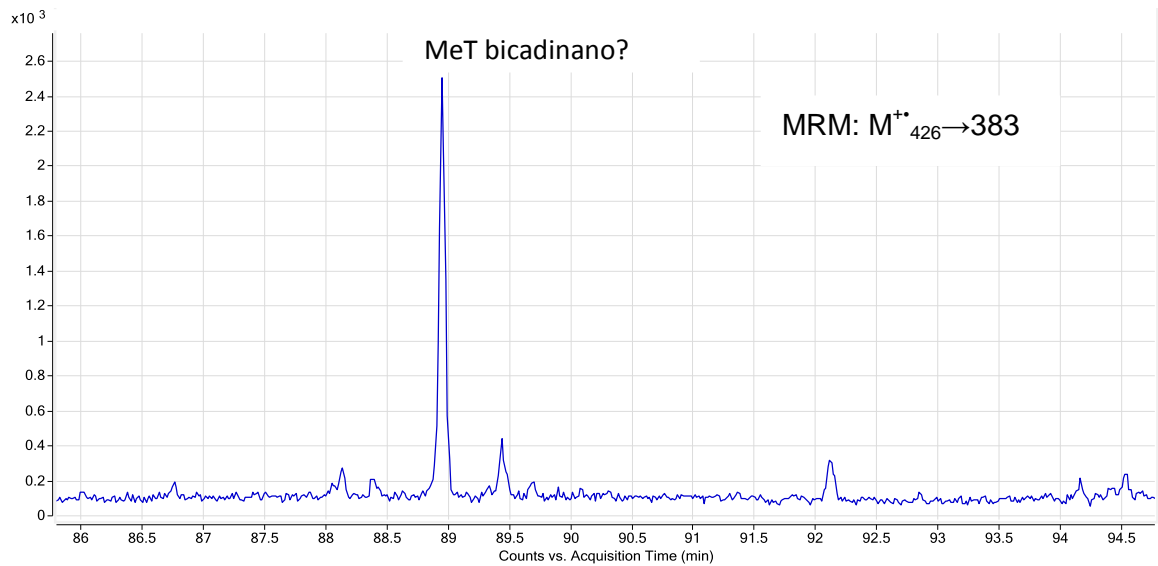
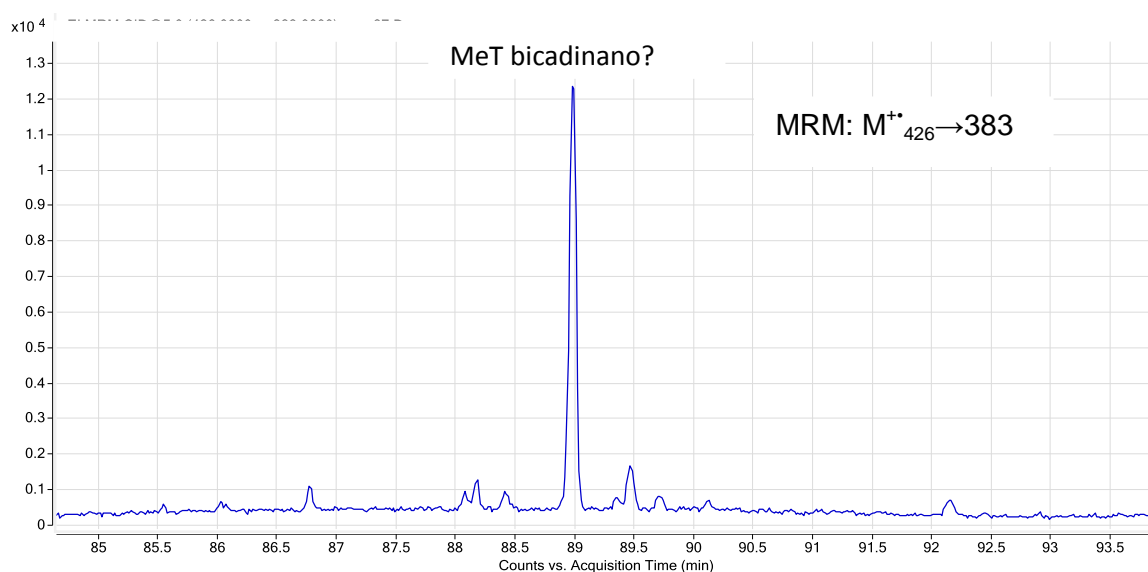


Figura 113. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 426→383, muestra SC-87; Sección SC.



5.6.3 Grupo III. Para el análisis por GC-MS/MS-MRM de los terpanos tricíclicos y pentacíclicos y esteranos, se usó la fracción saturada de extractos de la sección AP. Los biomarcadores de materia orgánica terrestre se determinaron en la fracción saturada de los extractos de las secciones AP y CCL.

Características del ambiente de depósito y materia orgánica

El análisis de la muestra AP-168, por GC-MS/SIM, indica que el terpano tricíclico C₂₃ prevalece, sobre los tricíclicos C₁₉ y C₂₀. En los perfiles cromatográficos MRM de los terpanos tricíclicos C₁₉, C₂₀ y C₂₃, empero, se observan sus picos de abundancia relativa alta (**Figuras 114-116**). Esta información indica en general, que en el ambiente sedimentario sí hay presencia de materia orgánica de origen marino y terrestre.

Figura 114. Perfil cromatográfico MRM de los terpanos tricíclicos C₁₉, muestra AP-170; Sección AP.

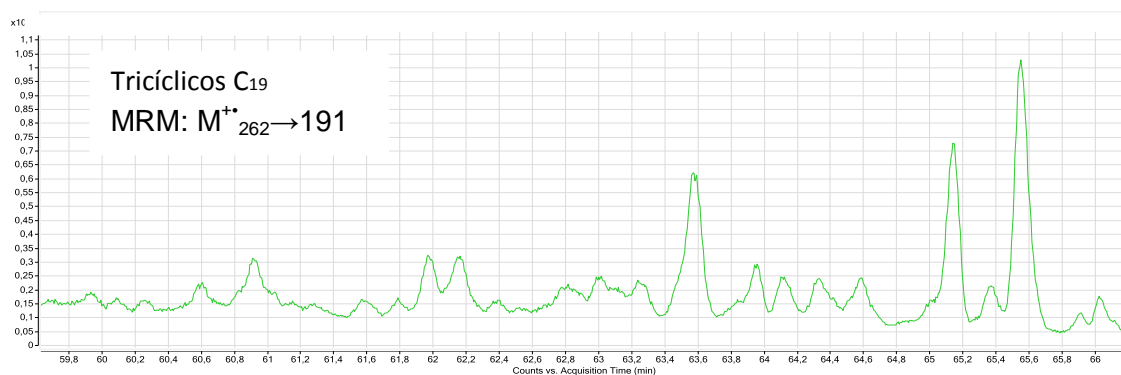


Figura 115. Perfil cromatográfico MRM de los terpanos tricíclicos C₂₀, muestra AP-170; Sección AP.

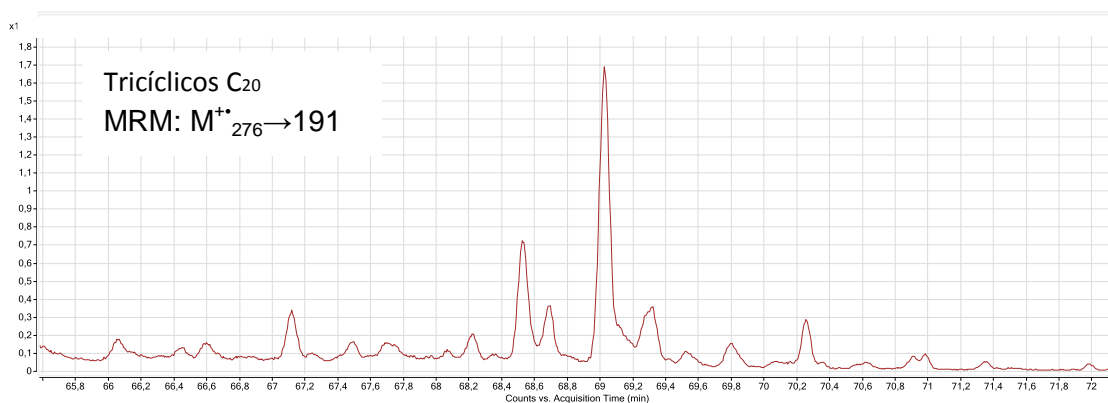
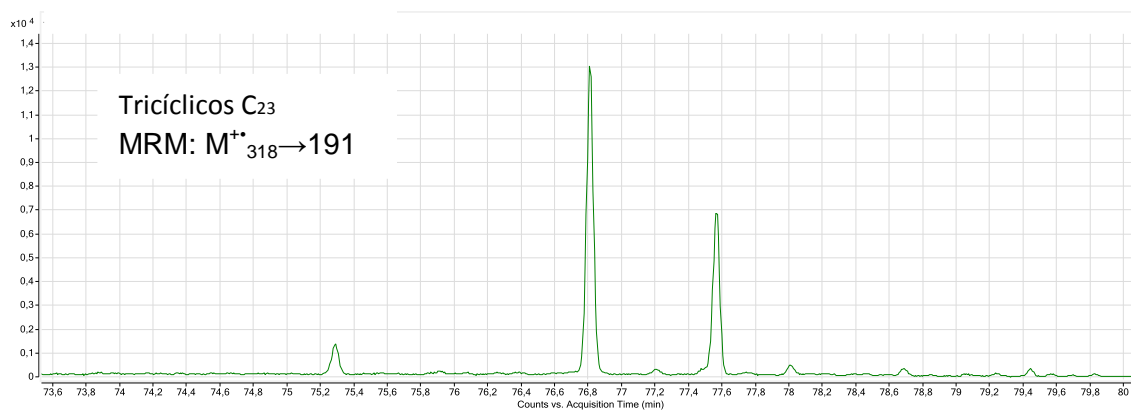


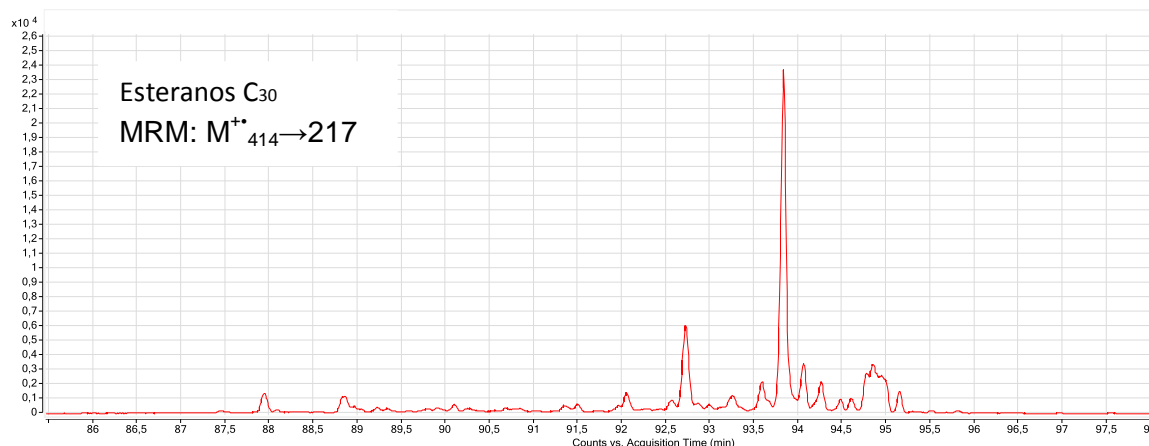
Figura 116. Perfil cromatográfico MRM de los terpanos tricíclicos C₂₃, muestra AP-170; Sección AP.



La comparación del perfil cromatográfico MRM de los terpanos tricíclicos C₁₉, de la muestra AP-168, con el de la muestra CP-15, permite establecer, que los picos comunes en ambos perfiles, aparecen en mayor abundancia relativa en la muestra de la sección AP. Esta misma tendencia se observa al comparar los perfiles de los tricíclicos C₂₀ y C₂₃ de los dos grupos.

Los esteranos C₃₀ se encuentran en los extractos de la sección AP, sin embargo, su abundancia relativa con respecto al grupo II, es menor (**Figuras 89 y 117**). La detección de estos compuestos, indica que hay presencia de materia orgánica de origen marino en el medio de depósito.

Figura 117. Perfil cromatográfico MRM de los esteranos C₃₀, muestra AP-170; Sección AP.



En las **Figuras 118 y 119**, se observa, que los metilesteranos C₃₀ se encuentran presentes en los extractos de este grupo de muestras. Estos compuestos se encuentran en abundancia relativa mayor en la sección AP, sin embargo, presentan ausencia de varios compuestos, en comparación con el perfil cromatográfico MRM de la sección CCL. Los compuestos detectados pueden ser isómeros del 4 α ,23,24-metilesterano y 4 α -metil-24-etilesterano [78]. En general, la detección de estos compuestos significa el aporte de materia orgánica derivada de organismos dinoflagelados.

Figura 118. Perfil cromatográfico MRM de los metilesteranos C₃₀, muestra CCL-3; Sección CCL.

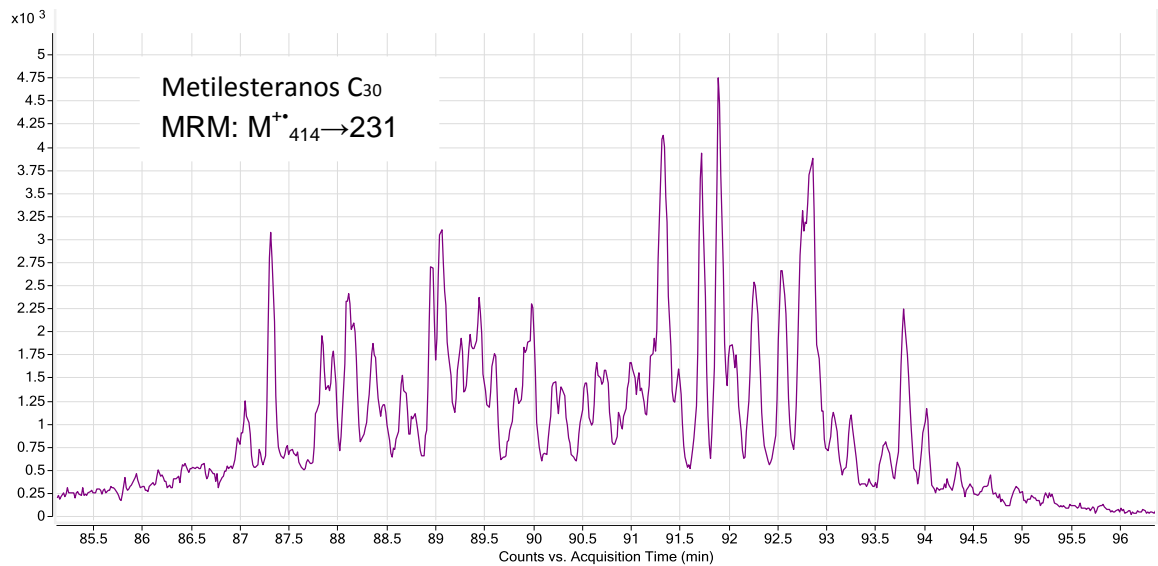
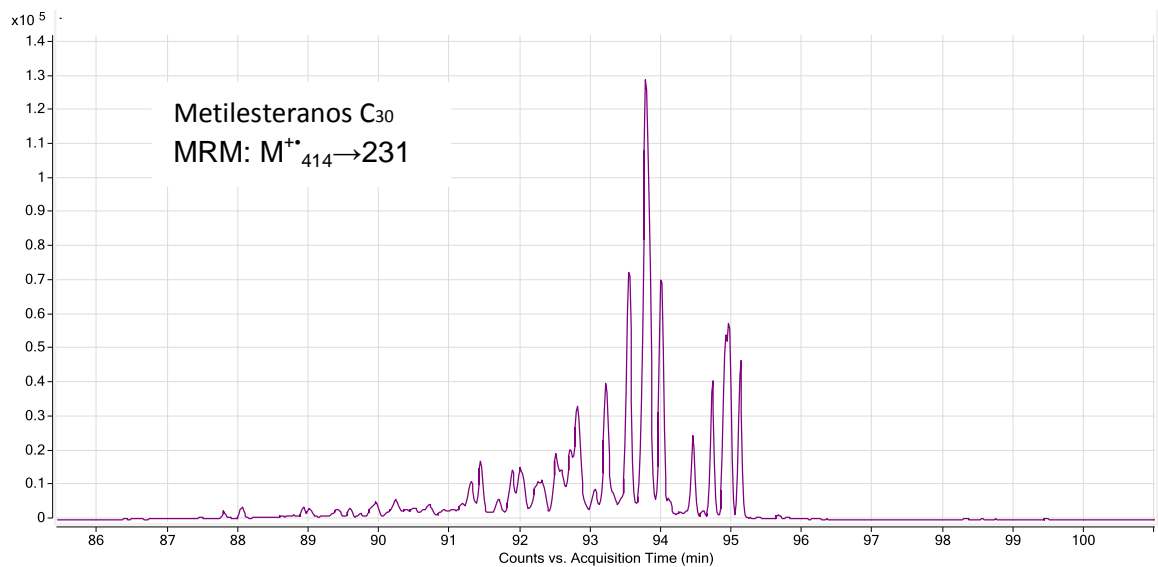


Figura 119. Perfil cromatográfico MRM de los metilesteranos C₃₀, muestra AP-172; Sección AP.



La relación de hopanos C₃₅/C₃₄ (0,746-0,986) indica que el ambiente sedimentario presenta un potencial reductor que varía entre subóxico-anóxico (Tabla 15).

Litología

La relación de terpanos tricíclicos C_{26}/C_{25} reportada en la **Tabla 15**, presenta los valores 0,771 y 2,356 e indican, la presencia de minerales carbonáticos en el ambiente sedimentario, esta cualidad del ambiente de depósito, también se observa a través de la relación de hopanos C_{29}/C_{30} .

En las **Figuras 120-123**, se observa el perfil cromatográfico de los esteranos y diasteranos C_{27} y C_{29} . Los esteranos, aunque se presentan en una abundancia relativa mayor con respecto a los diasteranos, se observa que muchos de sus isómeros están ausentes. La presencia de diasteranos en los extractos de este grupo de muestras, se asocia con la presencia de arcillas en el medio sedimentario.

Figura 120. Perfil cromatográfico MRM de los esteranos C_{29} , muestra AP-132,5; Sección AP.

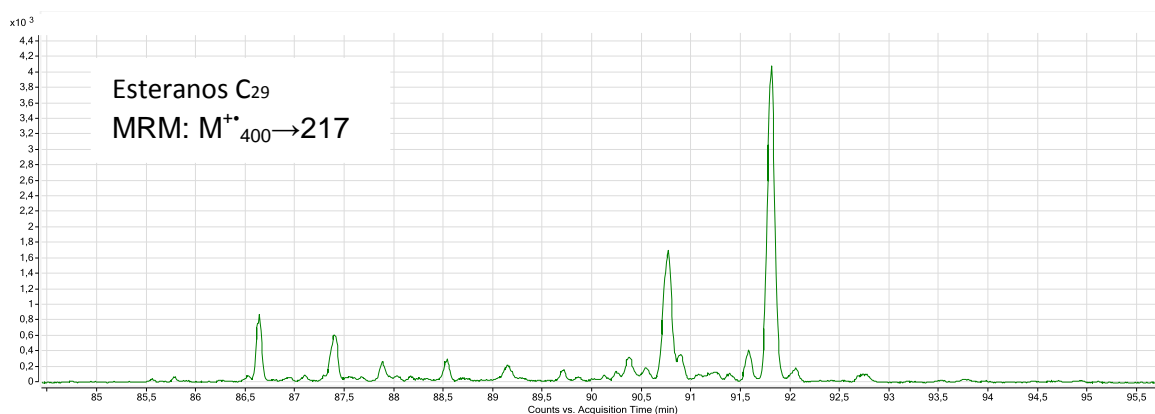


Figura 121. Perfil cromatográfico MRM de los diasteranos C₂₉, muestra AP-132,5; Sección AP.

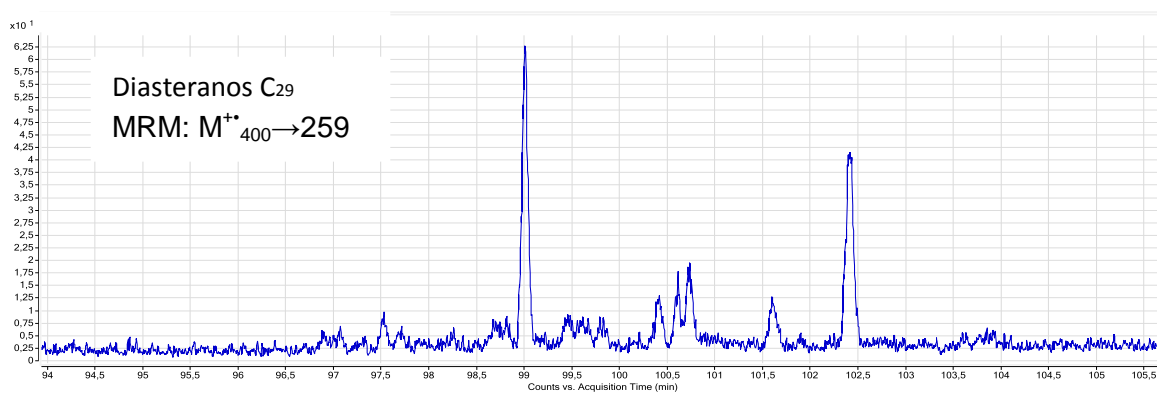


Figura 122. Perfil cromatográfico MRM de los esteranos C₂₇, muestra AP-132,5; Sección AP.

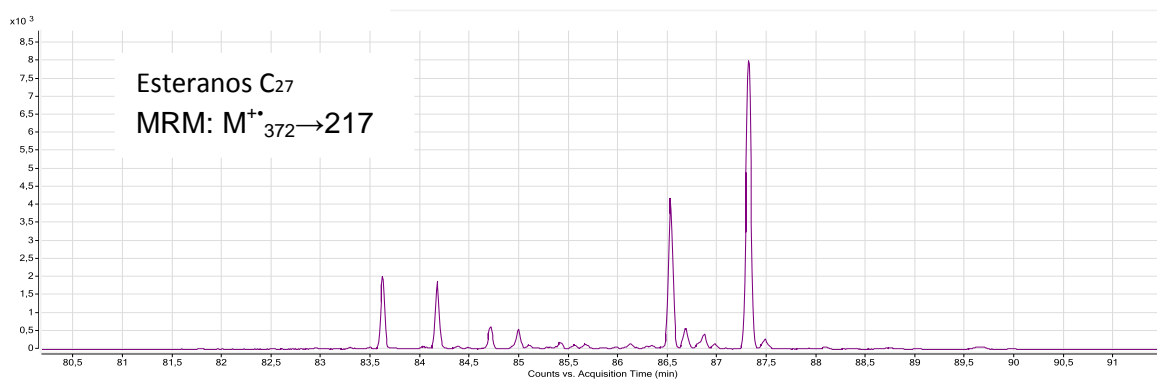
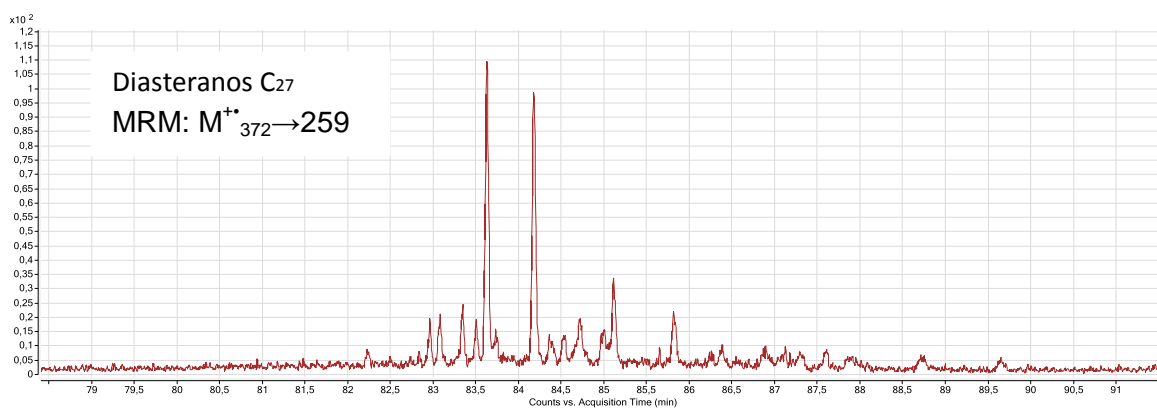


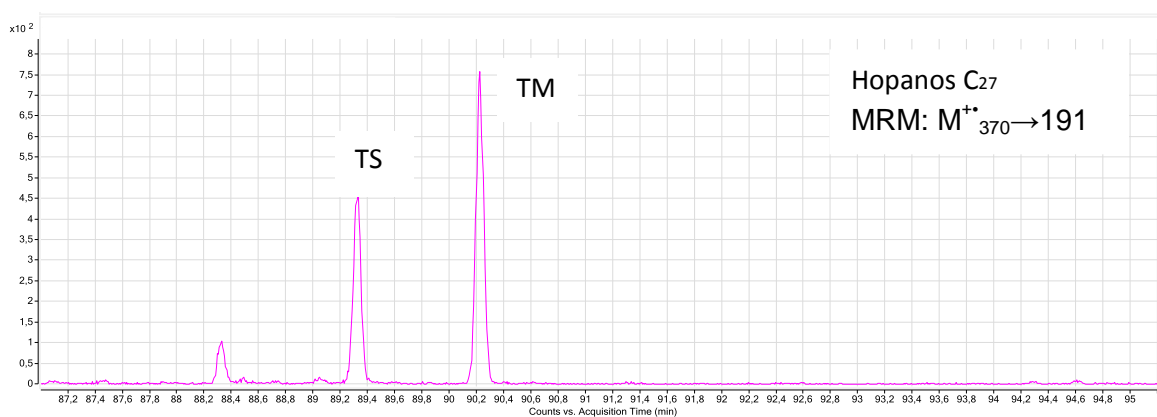
Figura 123. Perfil cromatográfico MRM de los diasteranos C₂₇, muestra AP-132,5; Sección AP.



Madurez

La relación de hopanos H32 S/(S+R) presenta los valores 0,352 y 0,399, que sugieren que la materia orgánica se encuentra inmadura (**Tabla 15**). En la **Figura 124**, se muestra que la abundancia relativa del compuesto TS con respecto a TM que es menor; esta característica indica un estado de madurez bajo. El parámetro molecular que relaciona estos compuestos, también, indica que la materia orgánica es inmadura (**Tabla 15**).

Figura 124. Perfil cromatográfico MRM de los hopanos C₂₇, muestra AP-132,5; Sección AP.



Según la información derivada de las **Figuras 125-127**, también, se aprecia el carácter inmaduro de la materia orgánica; se observa, que el isómero R- se presenta en mayor abundancia relativa con respecto al isómero S-.

Descripción de los perfiles cromatográficos MRM de biomarcadores de origen terrestre

En la **Figura 128**, se registran los biomarcadores lupano y oleanano. En la transición 412→191, se observa un pico cromatográfico a la izquierda del $\alpha\beta$ -hopano C₃₀, en el que pueden estar coeluidos estos compuestos (**Figura 128A**). El análisis de esta muestra, en el modo SIM, indicó que este pico corresponde al oleanano. Sin embargo, en la transición 412→369, característica del lupano,

también, se encuentra un pico, que eluye junto al $\alpha\beta$ -hopano C_{30} y que se presume corresponde a éste compuesto (**Figura 128B**). Por tanto, en la transición $412\rightarrow 191$, el oleanano debe estar coeluyendo con el lupano. En el perfil de la transición metaestable $412\rightarrow 397$, que monitorea como ion-producto, un fragmento común en la estructura de los dos compuestos, aparece el pico cromatográfico, en el que se presume, también, coeluyen estos biomarcadores (**Figura 128C**).

Figura 125. Perfil cromatográfico MRM de los homohopanos C_{32} , muestra AP-168; Sección AP.

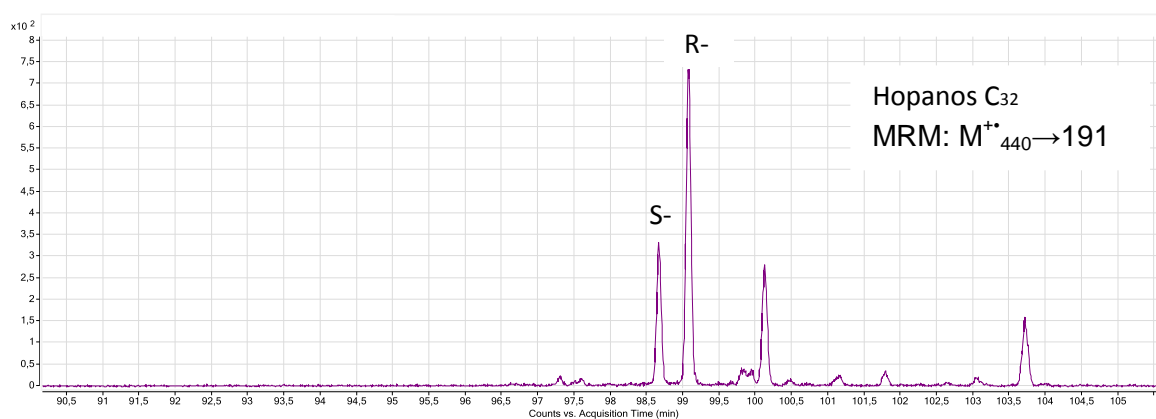


Figura 126. Perfil cromatográfico MRM de los homohopanos C_{33} , muestra AP-168; Sección AP.

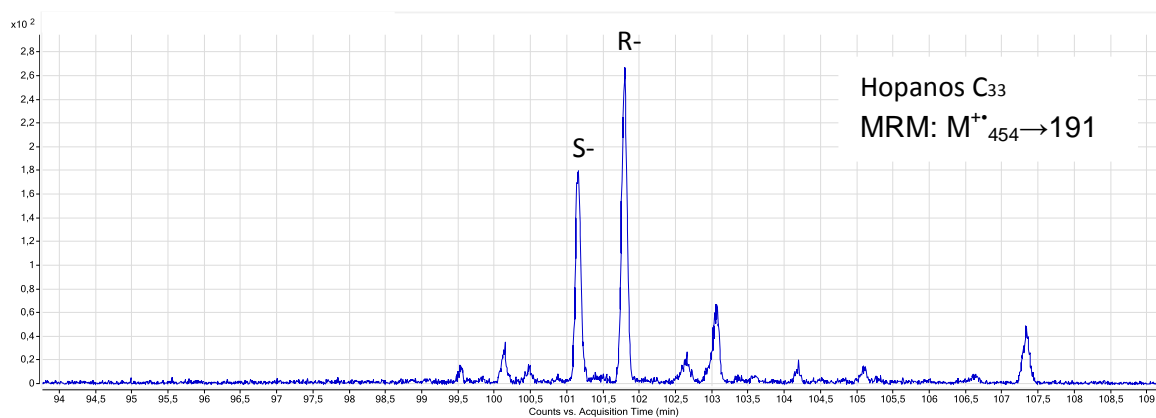
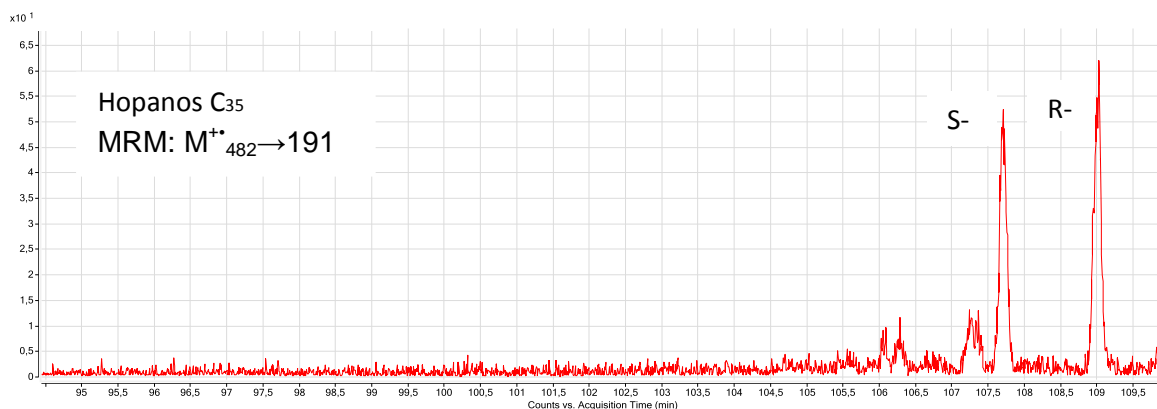


Figura 127. Perfil cromatográfico MRM de los homohopanos C₃₅, muestra AP-168; Sección AP.



En la **Figura 129**, se registra el perfil cromatográfico de la transición metaestable 330→287, para monitorear el compuesto des-A-lupano. Se detectó un pico con una intensidad relativa alta y varios, con una intensidad menor, que pueden ser isómeros de este compuesto.

Los resultados de la exploración de la transición metaestable 330→191, se muestran en las **Figura 130** y **131**. En el análisis realizado en el modo SIM, se reportó la presencia del terpano tetracíclico C₂₄ en las dos muestras, pero su abundancia fue mayor en la muestra de la sección AP. Se presume, que el des-A-oleanano y des-A-taraxastano se encuentran presentes en estas muestras, no obstante, el perfil de la muestra de la sección AP indica la existencia de terpanos isómeros de estos compuestos.

En la **Figura 132** y **133** se reporta el perfil MRM de la transición metaestable 276→247; se monitorearon los compuestos rimuano, pimarano, isopimarano y rosano. En la **Figura 132**, se observa la detección de varios picos cromatográficos, que indican, que estos compuestos pueden estar en los extractos. En el perfil cromatográfico MRM, de la sección CCL se presenta la

elevación de la línea base; esta característica sugiere que los biomarcadores monitoreados están ausentes (**Figura 133**).

Figura 128. Perfil cromatográfico MRM de: A. Hopanos C₃₀, transición metaestable 412→191; B. Transición metaestable 412→369 y C. Transición metaestable 412→397; muestra CCL-0.8; Sección CCL.

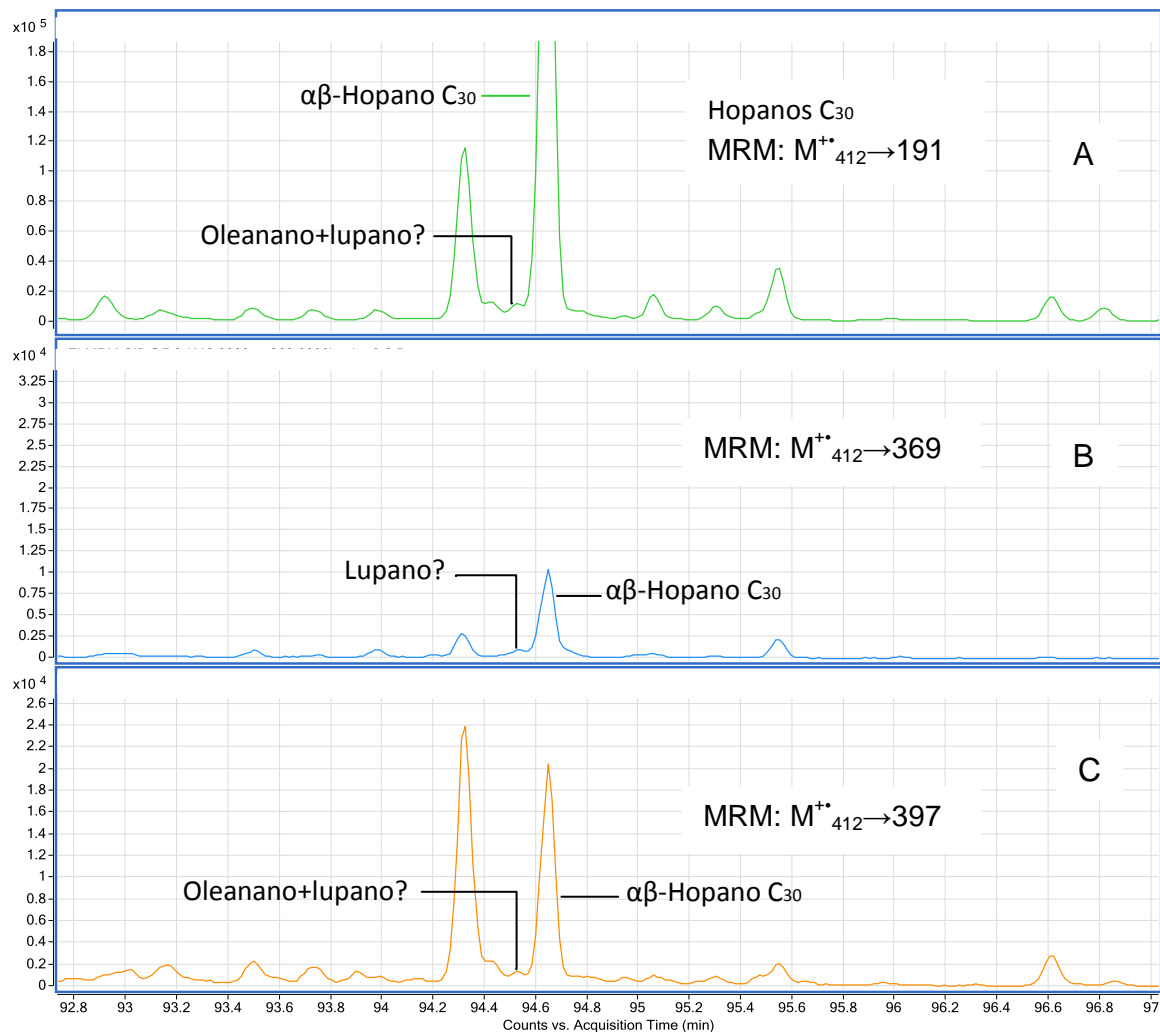


Figura 129. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 330→287, muestra CCL-0,8; Sección CCL.

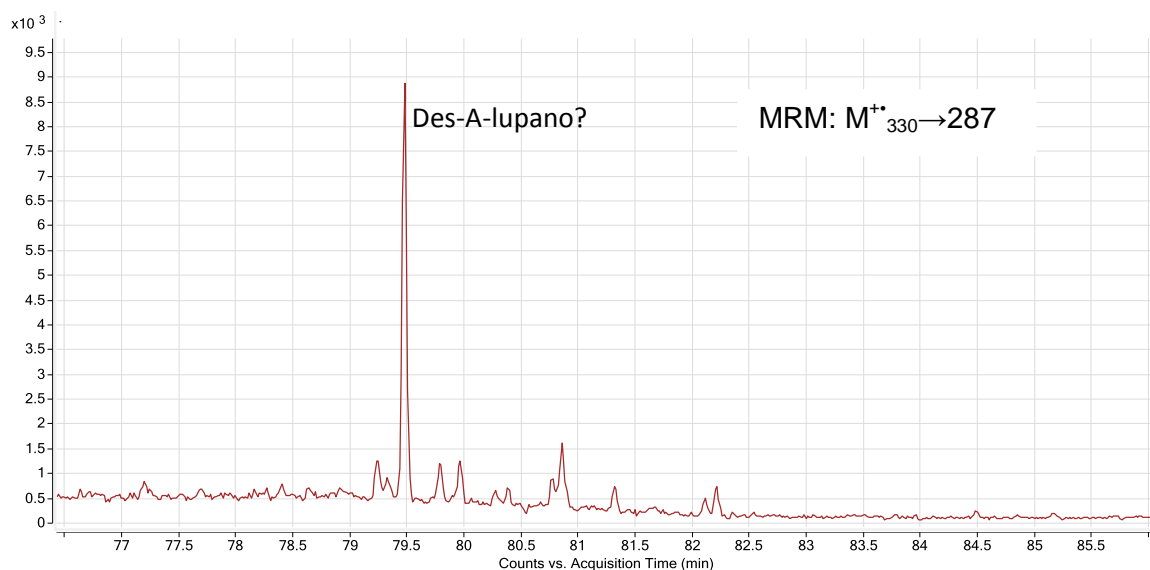


Figura 130. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 330→191, muestra CCL-3; Sección CCL.

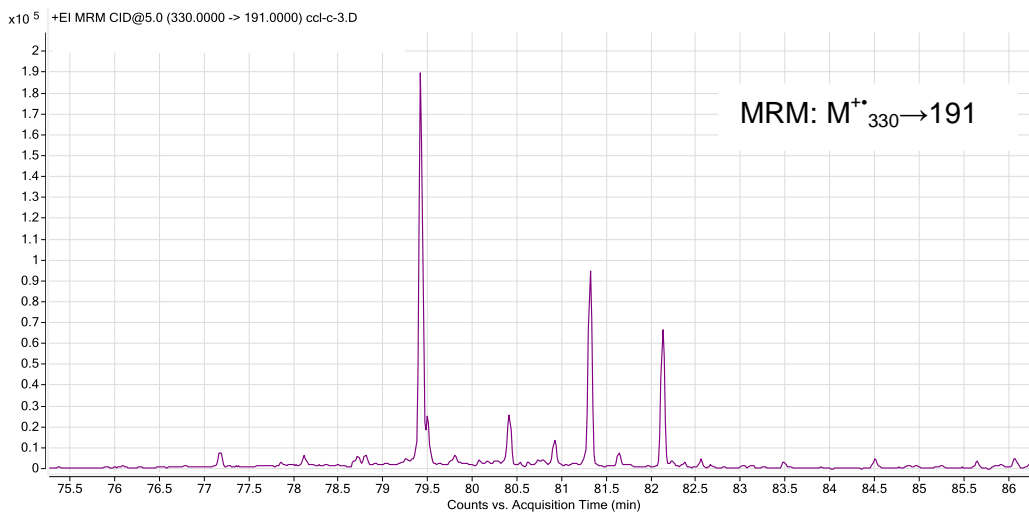


Figura 131. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 330→191, muestra AP-172; Sección AP.

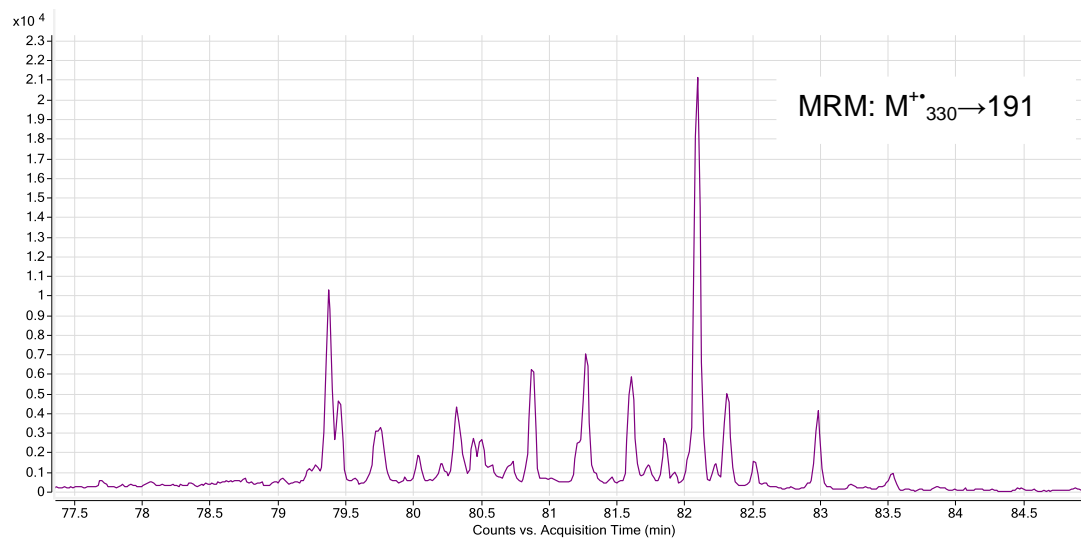


Figura 132. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 276→247, muestra AP-172; Sección AP.

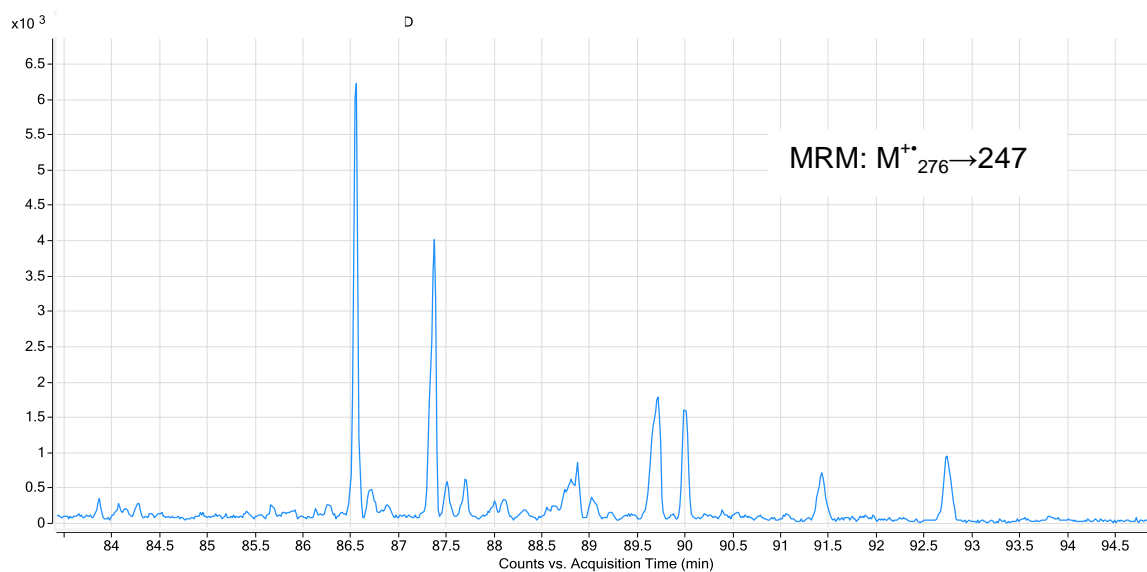
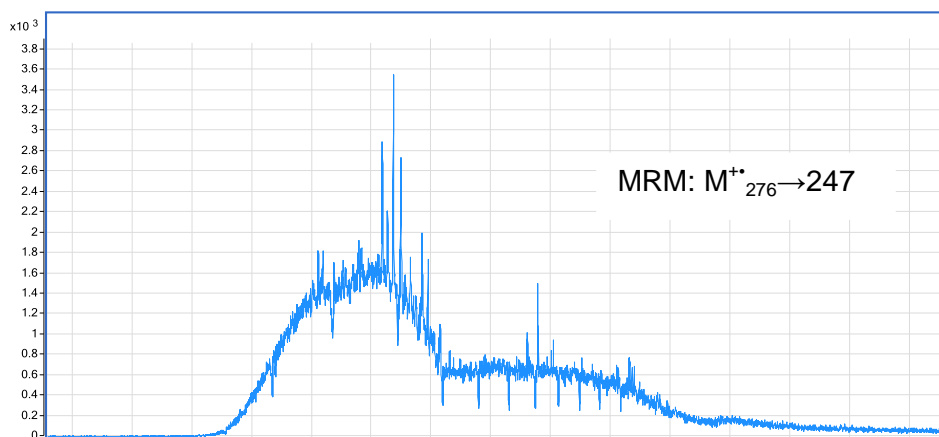


Figura 133. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 276→247, muestra CCL-4,5; Sección CCL.



En el fragmentograma de masas de la transición metaestable 274→231, Sección CCL, se registra la elevación de la corriente iónica; esta cualidad se relaciona con la ausencia del compuesto 16 α (H)-filocladano (**Figura 134**). Por el contrario, en el perfil MRM de la Sección AP, aparecen varios picos cromatográficos que indican que además del 16 α (H)-filocladano, es posible que se encuentren otros compuestos isómeros (**Figura 135**).

Figura 134. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 274→231, muestra CCL-3; Sección CCL.

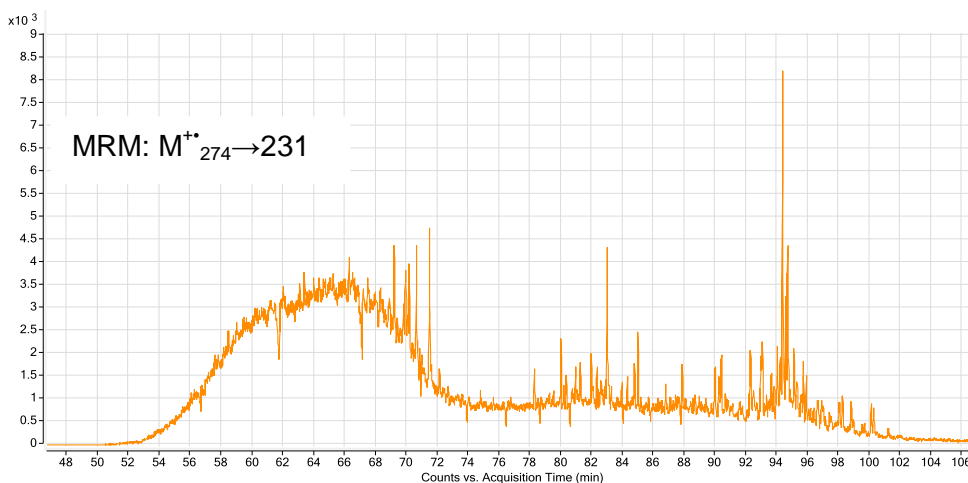
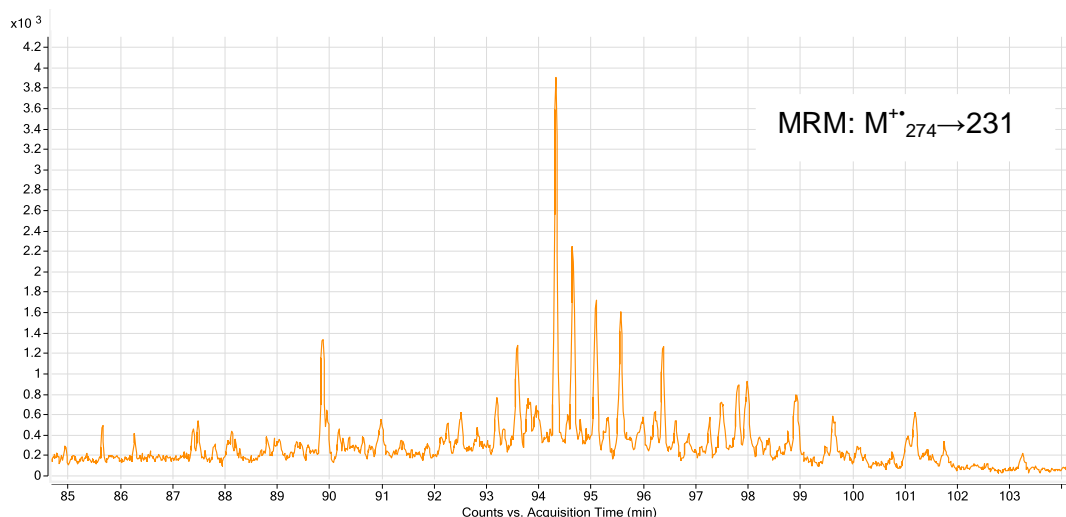
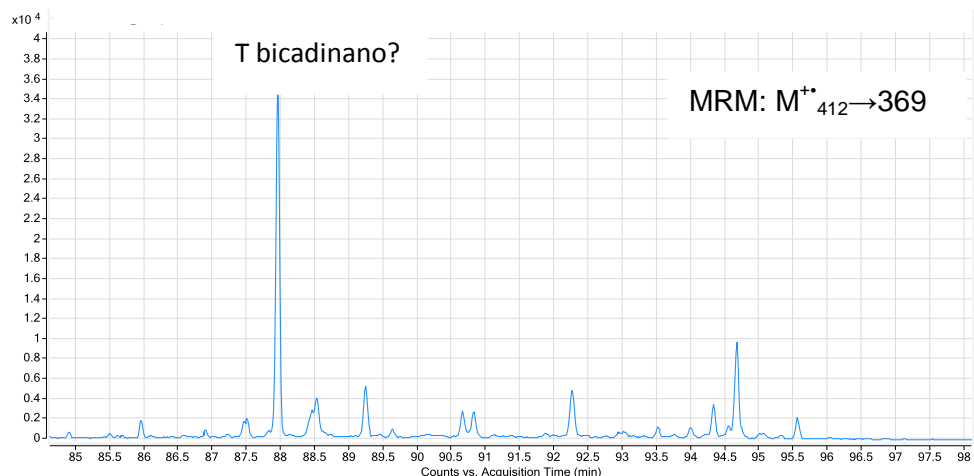


Figura 135. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 274→231, muestra AP-172; Sección AP.



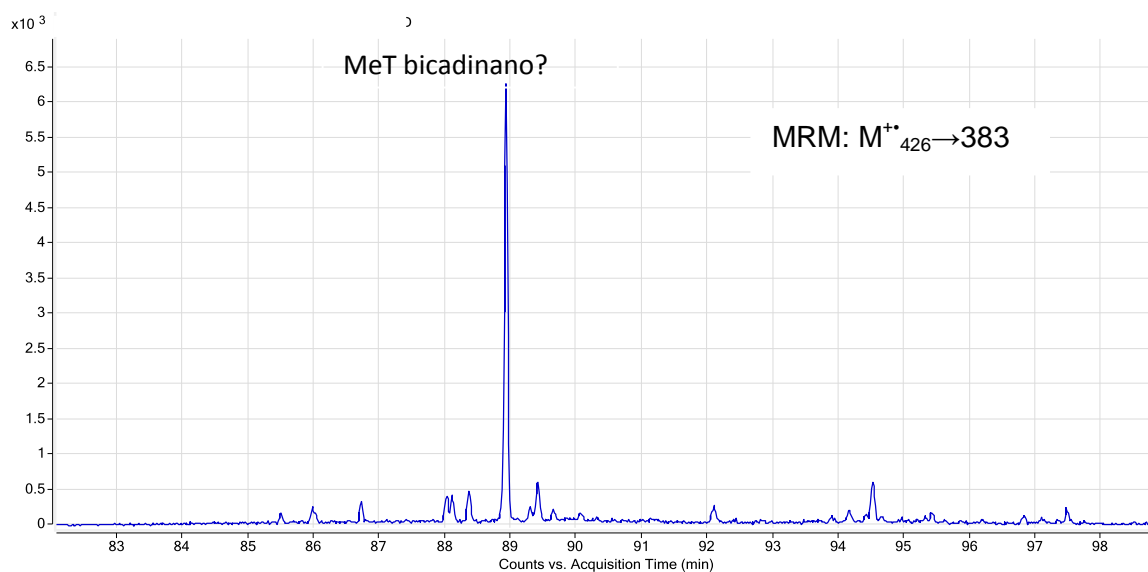
Con base en los perfiles de las transiciones 412→369 y 426→383, se puede suponer que los bicadinanos C_{30} y C_{31} , sí están presentes en los extractos de este grupo de muestras. En la **Figura 136** se observa la misma tendencia descrita para el perfil cromatográfico MRM de las muestras del grupo II. Se presume, que los bicadinanos C_{30} se encuentran en este grupo de compuestos.

Figura 136. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable 412→369, muestra CCL-3; Sección CCL.



En la **Figura 137**, se registran los bicadinanos C_{31} , se presume, que entre los compuestos detectados está el MeT bicadinano.

Figura 137. Perfil cromatográfico MRM de la transición metaestable $426 \rightarrow 383$, muestra CCL-0,8; Sección CCL.



6. CONCLUSIONES

La comparación de los perfiles cromatográficos, obtenidos por las técnicas GC-MS-SIM y GC-MS/MS/MRM, permitió establecer que la técnica GC-MS/MS/MRM fue superior en cuanto a su especificidad; esta característica, permitió observar una cantidad superior de compuestos, que no se vislumbraban a través del modo de operación SIM, debido a su baja concentración o debido a su coelución con otros biomarcadores presentes en concentración mayor en los extractos.

A través de los parámetros moleculares se realizó la caracterización de la materia orgánica y ambiente de depósito (condiciones *redox*, salinidad y litología) presente en los grupos I, II y III. Las propiedades moleculares de los bitúmenes se correlacionaron, consistentemente, con las propiedades de las *facies* orgánicas (AB, B, BC, C y CD) descritas mediante técnicas de geoquímica básica y petrografía orgánica (análisis visual de kerógeno, AVK):

Grupo I

La materia orgánica se depositó en un ambiente marino anóxico (hopanos C_{35}/C_{34} : 0,896-1,32 y pristano/fitano: 0,461-0,773, con estratificación salina en la columna de agua. El aporte de materia orgánica de origen terrígeno es bajo (C_{29} 0-37,7% y hopanos/esteranos 0,442-2,53); en el medio de depósito hay presencia de algas continentales (índice de poliprenoides tetracíclicos. 0,795-4,32) y material proveniente de plantas angiospermas (índice de oleanano: 0,016-0,053). La litología se caracteriza por un bajo contenido de arcillas y carbonatos. Estas características se correlacionan positivamente con las de las *facies* AB y B (kerógeno II).

Grupo II

Los análisis realizados aplicando la técnica GC-MS/SIM indican que la materia orgánica se depositó en un ambiente marino subóxico-anóxico (hopanos C_{35}/C_{34} : 0,806-2,96 y pristano/fitano: 0,806-4,446), con estratificación salina en la columna de agua. El aporte de materia orgánica de origen terrestre es alto y variable (esterano C_{29} : 15,5-40%, hopanos/esteranos: 1,60-5,90); la presencia del biomarcador oleanano es consistente con la presencia de material de plantas angiospermas; el índice de poliprenoides tetracíclicos (0,09-5,824) sugiere la contribución de algas continentales. La litología del ambiente sedimentario es mixta, representada en carbonatos y arcillas, en abundancia mayor. Estas características se correlacionan positivamente con las de las *facies* BC (querógeno II y III).

Grupo III

Los parámetros calculados, con base en los resultados de la técnica GC-MS/SIM, sugieren un ambiente de depósito marino con un régimen de oxigenación que varía entre anóxico a subóxico (hopanos C_{35}/C_{34} : 0,705-1,317 y pristano/fitano: 0,559-4,735); la sección AP, es de carácter anóxico, mientras que la sección CCL presentó un mayor nivel de oxigenación, propiedades que sugieren un ambiente de depósito marino transicional. El aporte de materia orgánica terrígena es alto (esterano C_{29} : 0-40,5%, hopanos/esteranos: 0,325-6,19); además de biomasa bacteriana, es posible la presencia de materia orgánica derivada de plantas angiospermas y el aporte de algas continentales. El gradiente en el índice de oleanano (0,048-0,494) se correlaciona con un ambiente de depósito marino transicional. Las características de la materia orgánica y del ambiente sedimentario de este grupo, se correlacionan con las de las *facies* C y CD (querógeno III y IV).

- Los análisis realizados con la técnica GC-MS/MS-MRM, permitieron confirmar las propiedades del ambiente de depósito y materia orgánica de los

extractos del grupo II y III, observadas por GC-MS/SIM. Se detectaron biomarcadores, no identificados por GC-MS/SIM, que aportaron información específica para la reconstrucción del ambiente sedimentario (esteranos C₃₀, metilesteranos C₃₀, diterpano, etc).

- Las transiciones metaestables exploradas para detectar la presencia de biomarcadores terrestres, en los grupos II y III, sugieren el aporte de materia orgánica terrígena procedente de plantas vasculares, entre estas, angiospermas y gimnospermas.

BIBLIOGRAFÍA

1. ABOGLILA A., GRICE K., TRINAJSTIC K., SNAPE C., WILLIFORD K. H.; The significance of 24-*norcholestanes*, 4-methylsteranes and dinosteranes in oils and source-rocks from East Sirte Basin (Libya), *Applied Geochemistry*, 2011, Vol. 26, No. 9-10, pp 1694-1705.
2. AGUIAR A., SILVA A., AZEVEDO D., NETO F.; Application of comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry to biomarker characterization in Brazilian oils, *Fuel*, Vol. 89, No. 10, pp 2760-2768.
3. AGUIAR A., AGUIAR H., AZEVEDO D., AQUINO F.; Identification of Methylhopane and Methylmoretane Series in Ceará Basin Oils, Brazil, Using Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Coupled to Time-of-Flight Mass Spectrometry, *Energy & Fuels*, 2011, Vol. 25, No. 3, pp 1060-1065.
4. AHMED M., GONG S., FUENTES D., SESTAK S., THEOBALD F., D'SILVA K.; Molecular Characterisation of Petroleum, *Application Note 30263*, 2013, Thermo Scientific, 7 p.
5. ALBERDI M., MOLDOWAN J. M., PETERS K. E., DAHL J. E.; Stereoselective biodegradation of tricyclic terpanes in heavy oils from the Bolivar Coastal Fields, Venezuela, *Organic Geochemistry*, 2001, Vol. 32, No. 1, pp 181-191.
6. ALBERDI M., LÓPEZ L.; Biomarker 18 α (H)-oleanane: a geochemical tool to assess Venezuelan petroleum systems, *Journal of South American Earth Sciences*, 2000, Vol. 13, No. 8, pp 751-759.

7. ARFAOUI A., MONTACER M., MEHDI D.; Comparative study between Rock-Eval pyrolysis and biomarkers parameters: A case study of Ypresian source rocks in central-northern Tunisia, *Marine and Petroleum Geology*, 2007, Vol. 24, No. 10, pp 566–578.
8. AHUMADA R., JEGO M., RUDOLPH A., LOYOLA R.; Hidrocarburos lineales como marcadores en el sedimento de procesos naturales y contaminación, *Revista Ciencia y Tecnología del Mar*, 2008, Vol. 31, No.1, pp 53-65.
9. BAO J., ZHU C., LIU Y., WANG W., LIU H.; Novel C₂₆ tetracyclic degraded bicadinanes in oil sands from the Haitoubei-Maichen Sag of the Beibuwan Basin, South China Sea, *Organic Geochemistry*, 2013, Vol. 58, pp 89-95.
10. BARAKAT A., QIAN Y., KIM M., KENNICUTT M.; Chemical characterization of naturally weathered oil residues in arid terrestrial environment in Al-Alamein, Egypt, *Environment International*, 2001, Vol. 27, No. 4, pp 291-310.
11. BARRERO D., PARDO A., VARGAS C., MARTÍNEZ J.; Colombian Sedimentary Basins: Nomenclature, Boundaries and Petroleum Geology, a New Proposal. Bogotá: ANH and B&M Exploration Ltda., 2007. 92 p. ISBN 978-958-98237-0-5.
12. BASTOW T. P., AARSSSEN B., LANG D.; Rapid small-scale separation of saturate, aromatic and polar components in petroleum, *Organic Geochemistry*, 2007, Vol. 38, No. 8, pp 1235-1250.
13. BORDENAVE M. L., Applied Petroleum Geochemistry. París: Editions Technip, 1993. 503 p. ISBN 2-7108-0629-0

14. BROCKS J.J., SUMMONS R.E.; Treatise on Geochemistry. Amsterdam: Elsevier, 2003, Vol.8, pp 63-115.
15. BROCKS J.J., BUICK R., LOGAN G., SUMMONS R.; Composition and syngeneity of molecular fossils from the 2.78 to 2.45 billion-year-old Mount Bruce Supergroup, Pilbara Craton, Western Australia, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, Vol. 67, No. 22, pp. 4289-4319.
16. CHANGCHUN P., PENG D., ZHANG M., YU L., SHENG G., FU J.; Distribution and isomerization of C₃₁–C₃₅ homohopanes and C₂₉ steranes in oligocene saline lacustrine sediments from Qaidam Basin, Northwest China; *Organic Geochemistry*, 2008, Vol. 39, No. 6, pp 646-657.
17. CHEN J., LIANG D., WANG X., ZHONG N., SONG F., DENG C., SHI X., JIN T., XIANG S.; Mixed oils derived from multiple source rocks in the Cainan oilfield, Junggar Basin, Northwest China. Part I: genetic potential of source rocks, features o biomarkers and oil sources of typical crude oils, *Organic Geochemistry*, 2003, Vol. 34, No. 7, pp 889-909.
18. 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, Vol. 34, No. 7, pp 911-930.
19. CHEN J., SUMMONS R.; Complex patterns of steroidal biomarkers in Tertiary lacustrine sediments of the Biyang Basin, China, *Organic Geochemistry*, 2001, Vol. 32, No. 1, pp 115-126.

20. CHEVRON OVERSEAS PETROLEUM INC., Northwest Colombia Hydrocarbon Evaluation. Piedecuesta, 1986. Informe geológico 1406, ISBN 15780.
21. CORTÉS J.E., RINCÓN J.M., JARAMILLO J.M., PHILP R.P., ALLEN J.; Biomarkers and compound-specific stable carbon isotope of *n*-alkanes in crude oils from Eastern Llanos Basin, Colombia; *Journal of South American Earth Sciences*, 2010, Vol.29, No. 2, pp 198-213.
22. CORTÉS J.E., NIÑO J.E., POLO J.A., TOBO A.G., GONZÁLEZ C., SIACHOQUE S.C.; Molecular organic geochemistry of the Apiay field in the Llanos Colombia, *Journal of South American Earth Sciences*, 2013, Vol.47, pp 166-178.
23. CURIALE J.A., The occurrence of norlupanes and bisnorlupanes in oils of Tertiary deltaic basins, *Organic Geochemistry*, 2006, Vol. 37, No. 12, pp 1846-1856.
24. DE ARAUJO F.C.; Caracterização geoquímica de óleos das bacias Camamu-Almada e Jequitinhonha, Bahia, Dissertação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007, 199 p.
25. DE GRANDE S.M.B., AQUINO F. R., MELLO M. R.; Extended tricyclic terpanes in sediments and petroleums, *Organic Geochemistry*, 1993, Vol. 20, No. 7, pp 1039-1047.
26. DZOU L.I., HOLBA A.G., RAMÓN J.C., MOLDOWAN J.M., ZINNIKER D.; Application of new diterpane biomarkers to source, biodegradation and mixing effects on Central Llanos Basin oils, Colombia, *Organic Geochemistry*, 1999, Vol. 30, No. 7, pp 515-534.

27. EISERBECK C., NELSON R.K., GRICE K., CURIALE J., REDDY C.M., RAITERI P.; Separation of 18 α (H)-, 18 β (H)-oleanane and lupane by comprehensive two-dimensional gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 2011, Vol. 1218, No. 32, pp 5549-5553.
28. EISERBECK C., NELSON R.K., GRICE K., CURIALE J., REDDY C.M.; Comparison of GC-MS, GC-MRM-MS, and GC x GC to characterise higher plant biomarkers in Tertiary oils and rock extracts, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, Vol. 87, pp 299-322.
29. ERCEGOVAC M., KOSTIC´ A.; Organic facies and palynofacies: Nomenclature, classification and applicability for petroleum source rock evaluation, *International Journal of Coal Geology*, 2006, Vol. 68, No. 1-2, pp 70-78.
30. ESRI-ILEX LTDA., Evaluación geológica regional de la Cuenca Sinú-San Jacinto. Bogotá, 1995. Informe técnico presentado a ECOPEPETROL S.A., 248 p.
31. FARRIMOND P., TAYLOR A., TELNAES N.; Biomarker maturity parameters: the role of generation and thermal degradation, *Organic Geochemistry*, 1998, Vol. 29, No. 5-7 pp 1181-1197.
32. FARRIMOND P., BEVAN J., BISHOP A.; Tricyclic terpane maturity parameters: response to heating by an igneous intrusion, *Organic Geochemistry*, 1999, Vol. 30, No. 8, pp.1011-1019.
33. FRENCH K., TOSCA N., CAO C., SUMMONS R.; Diagenetic and detrital origin of moretane anomalies through the Permian-Triassic boundary, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 84, No. 1, pp 104-125.

34. GEORGE S., VOLK H., AHMED M., PICKEL W., ALLAN T.; Biomarker evidence for two sources for solid bitumens in the Subu wells: Implications for the petroleum prospectivity of the East Papuan Basin, *Organic Geochemistry*, 2007, Vol. 38, No. 4, pp 609-642.
35. GROSJEAN E., LOVE G. D., STALVIES C., FIKE D. A., SUMMONS R. E.; Origin of petroleum in the Neoproterozoic-Cambrian South Oman Salt Basin, *Organic Geochemistry*, Vol. 40, No. 1, pp 87-110.
36. *Gulf Oil Exploration and Production Company*, Geology and Hydrocarbon Evaluation of Northwest Colombia, Central Exploration Technology Center. Bogotá, 1983. Informe técnico.
37. GONÇALVES F., MORA C., CÓRDOBA F., KAIRUZ E., GIRALDO B.; Petroleum generation and migration in the Putumayo Basin, Colombia: insights from an organic geochemistry and basin modeling study in the foothills, *Marine and Petroleum Geology*, 2002, Vol. 19, No. 6, pp 711-725.
38. GONZÁLEZ M. V., PIÑEIRO M., La evaluación de la ciencia y la tecnología: revisión de sus indicadores, *ACIMED*, 2008, vol. 18, no. 6, 19 p.
39. GREWOOD P., AROURI K., GEORGE S.; Tricyclic terpenoid composition of *Tasmanites* kerogen as determined by pyrolysis GC-MS, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, Vol. 64, No. 7, pp 1249-1263.
40. HAFFER J., On the stratigraphy of the Upper Sinu-Upper San Jorge Region. Northwest Colombia. Colombian Petroleum Company. 1963: Geologic Report No. 302.

41. HAO F., ZHOU X., ZHU Y., ZOU H.; Mechanism of petroleum accumulation in the Bozhong sub-basin, Bohai Bay Basin, China. Part 1: Origin and occurrence of crude oils; *Marine and Petroleum Geology*, 2009, Vol. 26, No. 8, pp 1528-1542.
42. HETÉNYI M., SAJGÓ C., VETŐ I., BRUKNER-WEIN A., SZÁNTÓ Z.; Organic matter in a low productivity anoxic intraplatform basin in the Triassic Tethys, *Organic Geochemistry*, 2004, Vol.35, No. 11-12, pp 1201–1219.
43. HOLBA A. G., DZOU L. I., WOOD G. D., ELLIS L., ADAM P., SCHAEFFER P., ALBRECHT P., GREENE T., HUGHES W. B.; Application of tetracyclic polyprenoids as indicators of input from fresh-brackish water environments, *Organic Geochemistry*, 2003, Vol. 34, No. 3, pp 441-469.
44. HUNT J., *Petroleum Geochemistry and Geology*, 2^a Ed. New York: W.H. Freeman and Company, 1996, Tomo I, 394 p.
45. HUNT J.M., PHILP R.P., KVENVOLDEN K.A.; Early developments in petroleum geochemistry, *Organic Geochemistry*, 2002, Vol. 33, No. 9, pp 1025-1052.
46. HSU C., Mass Resolving Power Requirement for Molecular Formula Determination of Fossil Oils, *Energy & Fuels*, 2012, Vol. 26, No. 2, pp 1169-1177.
47. Informe técnico: Evaluación del potencial petrolífero del área Sinú-Urabá, Empresa Colombiana de Petróleos. Piedecuesta, 1999.
48. Informe técnico: Geología de los cinturones del Sinú, San Jacinto y borde occidental del Valle Inferior del Magdalena-Caribe Colombiano, Instituto Colombiano de Geología y Minería, 2004, 134 p.

49. 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, Vol. 86, No. 4, pp. 520–532.
50. JI L., MENG F., YAN K., SONG Z.; The dinoflagellate cyst *Subtilisphaera* from the Eocene of the Qaidam Basin, northwest China, and its implications for hydrocarbon exploration, *Review of Palaeobotany and Palynology*, 2011, Vol. 167, No. 1-2, pp 40-50.
51. JOHNSTON C., BASTOW T., INNES N.; The use of biodegradation signatures and biomarkers to differentiate spills of petroleum hydrocarbon liquids in the subsurface and estimate natural mass loss, *European Journal of Soil Biology*, 2007, Vol. 43, No. 5-6, pp 328-334.
52. JUSTWAN H., DAHL B., ISAKSEN G.H.; Geochemical characterization and genetic origin of oils and condensates in the South Viking Graben, Norway; *Marine and Petroleum Geology*, 2006, Vol. 23, No. 5-6, pp 213-239.
53. KILLOPS S., KILLOPS V., Introduction to Organic Geochemistry, 2^a Ed. Oxford: Blackwell Publishing, 2005, 406 p.
54. KVENVOLDEN K.A., Organic geochemistry – A retrospective of its first 70 years; *Organic Geochemistry*, 2006, Vol.37, No. 1, pp 1-11.
55. KVENVOLDEN K.A., Origins of organic geochemistry; *Organic Geochemistry*, 2008, Vol. 39, No. 8, pp 905-909.
56. KVENVOLDEN K.A., Fifty years of IMOG (International Meetings on Organic Geochemistry); *Organic Geochemistry*, 2012, Vol. 53, pp 5-7.

57. LI M., ZHANG S., SNOWDON L., ISSLER D.; Oil-source correlation in Tertiary deltaic petroleum systems: A comparative study of the Beaufort-Mackenzie Basin in Canada and the Pearl River Mouth Basin in China, *Organic Geochemistry*, 2008, Vol. 39, No. 8, pp 1170-1175.
58. LIU L., LEE Y.; Geochemistry of source rocks in the lower Tertiary Nadu Formation, Eastern Depression of the Baise Basin, Guangxi Province, China; *Journal of Petroleum Science & Engineering*, 2004, Vol. 41, No. 1-3, pp 135-137.
59. LU H., SHENG G., PENG P., MA Q., LU A.; Identification of C24 and C25 lanostanes in Tertiary sulfur rich crude oils from the Jinxian Sag, Bohai Bay Basin, Northern China; *Organic Geochemistry*, 2011, Vol. 42, No. 2, pp 146-148.
60. MAO D., VAN DE WEGHE H., LOOKMAN R., VANEMERN G., DE BRUCKER N., DIELS L.; Resolving the unresolved complex mixture in motor oils using high-performance liquid chromatography followed by comprehensive two-dimensional gas chromatography, *Fuel*, 2009, Vol. 88, No. 2, pp 312-318.
61. MEYERS P., Organic geochemical proxies of paleocanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes, *Organic Geochemistry*, 1997, Vol. 27, No. 5-6, pp 213-250.
62. MEYERS P., Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes, *Organic Geochemistry*, 2003, Vol. 34, No. 2, pp 261–289.
63. MRKIĆ S., STOJANOVIĆ K., KOSTIĆ A., NYTOFT H., ŠAJNOVIĆ A.; Organic geochemistry of Miocene source rocks from the Banat Depression (SE Pannonian Basin, Serbia), *Organic Geochemistry*, Vol. 42, No. 6, pp 655-677.

64. MORA C., REYES A., ESCOBAR C., JARAMILLO C., GIRALDO B., SARMIENTO C.; Descripción de Corazones y Análisis Petrológico-Petrofísico y Geoquímico Cuenca Sinú, 2003, Empresa Colombiana de Petróleos, Tomo I- Informe Final, Piedecuesta, pp 43-84.
65. MURRAY A., SUMMONS R., BOREHAM C., DOWLING L.; Biomarker and *n*-alkane isotope profiles for Tertiary oils: relationship to source rock depositional setting, *Organic Geochemistry*, 1994, Vol. 22, No. 3-5, pp 521-542.
66. MURRAY A., SOSROWIDJOJO I., ALEXANDER R., KAGI R., NORRIDGE C., SUMMONS R.; Oleananes in oils and sediments: Evidence of marine influence during early diagenesis?, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, Vol. 61, No. 6, pp 1261-1276.
67. NYTOFT H. P., BOJESEN-KOEFOED J. A., CHRISTIANSEN F. G.; C₂₆ and C₂₈-C₃₄ 28-norhopanes in sediments and petroleum, *Organic Geochemistry*, 2000, Vol. 31, No. 1, pp 25-39.
68. NYTOFT H. P., BOJESEN-KOEFOED J. A.; 17 α ,21 α (H)-Hopanes: natural and synthetic, *Organic Geochemistry*, 2001, Vol. 32, No. 6, pp 841-856.
69. NYTOFT H. P., BOJESEN-KOEFOED J. A., CHRISTIANSEN F. G., FOWLER M. G.; Oleanane or lupane? Reappraisal of the presence of oleanane in Cretaceous-Tertiary oils and sediments, *Organic Geochemistry*, 2002, Vol. 33, No. 11, pp 1225-1240.
70. NYTOFT H. P., SAMUEL O. J., KILDAHL-ANDERSEN G., JOHANSEN J. E., JONES M.; Novel C₁₅ sesquiterpanes in Niger Delta oils: Structural identification and potential application as new markers of angiosperm input in light oils, *Organic Geochemistry*, 2009, Vol. 40, No. 5, pp 595-603.

71. NYTOFT H. P., KILDAHL-ANDERSEN G., SAMUEL O. J.; Rearranged oleananes: Structural identification and distribution in a worldwide set of Late Cretaceous/Tertiary oils, *Organic Geochemistry*, 2010, Vol. 41, No. 10, pp 1104-1118.
72. NYTOFT H. P., Novel side chain methylated and hexacyclic hopanes: Identification by synthesis, distribution in a worldwide set of coals and crude oils and use as markers for oxic depositional environments, *Organic Geochemistry*, 2011, Vol. 42, No. 5, pp 520-539.
73. OLIVEIRA C., FERREIRA A., OLIVEIRA C., AZEVEDO D., SANTOS NETO E., AQUINO NETO F.; Biomarkers in crude oil revealed by comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry: Depositional paleoenvironment proxies, *Organic Geochemistry*, 2012, Vol. 46, pp 154-164.
74. OPPENHEIM, V., Sinú Basin in Colombia may produce new reserves, *World Oil*, 1957, Vol. 44, No. 6, pp 151-162.
75. PACHECO J., Caracterización de *facies* orgánicas de la Formación Cansona, Cuenca Sinú-San Jacinto a partir de muestras de afloramiento, Tesis de grado, Escuela de Geología, Universidad Industrial de Santander, 2011, 142 p.
76. PETERS K.E., FOWLER M.G.; Applications of petroleum geochemistry to exploration and reservoir management, *Organic Geochemistry*, 2002, Vol. 33, No. 1, pp 5-36.
77. PETERS K.E., WALTERS C.C., MOLDOWAN J.M.; The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History; 2^a Ed. Cambridge University Press, Cambridge, 2005, Vol. 1, 471 p.

78. PETERS K.E., WALTERS C.C., MOLDOWAN J.M.; The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History; 2^a Ed. Cambridge University Press, Cambridge, 2005, Vol. 2, 475 p.
79. PHILP R.P., CHEN H.H., FU J.M., SHENG G.Y.; A geochemical investigation of crude oils and source rocks from Biyang Basin, China, *Organic Geochemistry*, 1992, Vol. 18, No. 6, pp 933-945.
80. PHILP R.P., MANSUY L.; Petroleum Geochemistry: Concepts, Applications, and Results; *Energy & Fuels*, 1997, Vol. 11, No. 4, pp 749-760.
81. RAMÓN J.C., DZOU L.I., Petroleum geochemistry of Middle Magdalena Colombia, *Organic Geochemistry*, 1999, Vol. 30, No. 4, pp 249-266.
82. RANGEL A., PARRA P., NIÑO C.; The La Luna formation: Chemostratigraphy and organic facies in the Middle Magdalena Basin, *Organic Geochemistry*, 2000, Vol. 31, No. 12, pp 1267-1284.
83. RANGEL A., KATZ B., RAMÍREZ V., VAZ DOS SANTOS E.; Alternative interpretations as to the origin of the hydrocarbons of the Guajira Basin, Colombia, *Marine and Petroleum Geology*, 2003, Vol. 20, No. 2, pp 129-139.
84. REGATO S.; Caracterização geoquímica de óleos selecionados da Bacia Sergipe – Alagoas; Tesis de grado, Universidad Federal de Rio de Janeiro, 2008, 132 p.
85. REQUEJO A., HIESHIMA G., HSU C., McDONALD T., SASSEN R.; Short-chain (C₂₁ and C₂₂) diasteranes in petroleum and source rocks as indicators of maturity and depositional environment, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, Vol. 61, No. 13, pp 2653-2667.

86. REYES N.; Caracterización geoquímica de fluidos obtenidos de la Formación Cansona, y su correlación con manifestaciones de hidrocarburos en la Cuenca Sinú-San Jacinto, Colombia; Tesis de grado, Escuela de Geología, Universidad Industrial de Santander, 2011, 240 p.
87. SAMUEL O.J. KILDAHL-ANDERSEN G., NYTOFT H.P., JOHANSEN J.E., JONES M.; Novel tricyclic and tetracyclic terpanes in Tertiary deltaic oils: Structural identification, origin and application to petroleum correlation; *Organic Geochemistry*, 2010, Vol. 41, No. 12, pp 1326-1337.
88. SÁNCHEZ C., PERMANYER A.; Origin and alteration of oils and oil seeps from the Sinú-San Jacinto Basin, Colombia, *Organic Geochemistry*, 2006, Vol. 37, No. 12, pp 1831–1845.
89. SARMIENTO L. F., RANGEL A.; Petroleum systems of the Upper Magdalena Valley, Colombia; *Marine and Petroleum Geology*, 2004, Vol. 21, No. 3, pp 373-391.
90. SILVA R., AGUIAR H., RANGEL M., AZEVEDO D., AQUINO F.; Comprehensive two-dimensional gas chromatography with time of flight mass spectrometry applied to biomarker analysis of oils from Colombia, *Fuel*, 2011, Vol. 90, No. 8, pp 2694-2699.
91. SIMONEIT B., A Review of biomarker compounds as source indicators and tracers for air pollution, *Environmental Science & Pollution Research*, 1999, Vol. 6, No. 3, pp 159-169.
92. SIMONEIT B., MEDEIROS P.; Gas chromatography coupled to mass spectrometry for analyses of organic compounds and biomarkers as tracers for

geological, environmental, and forensic research, *Journal of Separation Science*, 2007, Vol. 30, No. 10, pp 1516-1536.

93. SILVA C., GEORGE S., VOLK H., EADINGTON P., ROSS A.; Distribution and geochemical composition of oil-bearing fluid inclusions compared to crude oil, oil shows and rock extracts in a Campos Basin well, offshore Brazil, *Revista Brasileira de Geociencias*, 2008, Vol. 38, No. 1, pp 19-38.

94. SNOWDON L.R., STASIUK L.D., ROBINSON R., DIXON J., DIETRICH J., McNEIL D.H.; Organic geochemistry and organic petrology of a potential source rock of early Eocene age in the Beaufort-Mackenzie Basin, *Organic Geochemistry*, 2004, Vol. 35, No. 9, pp 1039-1052.

95. SOARES R., PEREIRA R., SILVA R., MOGOLLÓN L., AZEVEDO D.; Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time of flight mass spectrometry: new biomarker parameter proposition for the characterization of biodegraded oil, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2013, Vol. 24, No. 10, pp 1570-1581.

96. SOLEVIC´ T., STOJANOVIC´ K., BOJESEN-KOEFOED J., NYTOFT H.P., JOVANCIC´EVIC´ B., VITOROVIC´ D.; Origin of oils in the Velebit oil–gas field, SE Pannonian Basin, Serbia–Source rocks characterization based on biological marker distributions, *Organic Geochemistry*, 2008, Vol. 39, No. pp 118-134.

97. SPRINGER M.V., GARCÍA D.F., GONCALVES F.T.T., LANDAU L., AZEVEDO D.A.; Diamond and biomarker characterization of oils from the Llanos Orientales Basin, Colombia; *Organic Geochemistry*, 2010, Vol. 41, No. 9, pp 1013-1018.

98. STASHENKO E. E., MARTÍNEZ J.R.; Algunos aspectos de la detección en cromatografía de gases y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de

masas. Selectividad e identificación, *Scientia Chromatographica*, 2009, Vol. 1, No. 3, pp 29-45.

99. STASHENKO E. E., MARTÍNEZ J.R.; GC-MS: más de un analizador de masas, ¿para qué?; *Scientia Chromatographica*, 2010, Vol. 2, No. 4, pp 33-59.

100. STASHENKO E. E., MARTÍNEZ J.R.; La cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas como herramienta de alta selectividad para caracterizar fósiles químicos en el petróleo, *Scientia Chromatographica*, 2012, Vol. 4, No. 2, pp 1-14.

101. STEVENS D., SHI Q., HSU C.S.; Novel Analytical Technique for Petroleum Biomarker Analysis; *Energy & Fuels*, 2013, Vol. 27, No. 1, pp 167-171.

102. STONE P., GLAUNER T., KUHLMANN F., SCHLABACH T., MILLER K.; New Dynamic MRM Mode Improves Data Quality and Triple Quad Quantification in Complex Analyses; *Technical Overview*, Agilent Technologies, 2009, pp 1-8.

103. SUTTON P.A., LEWIS C. A., ROWLAND S. J.; Isolation of individual hydrocarbons from the unresolved complex hydrocarbon mixture of a biodegraded crude oil using preparative capillary gas chromatography, *Organic Geochemistry*, 2005, Vol. 36, No. 6, pp 963-970.

104. TYSON R. V., SEDIMENTARY ORGANIC MATTER. Organic Facies and Palynofacies. Londres: Chapman & Hall, 1995. 652 p.

105. VAN GRAAS G.; Biomarker maturity parameters for high maturities: Calibration of the working range up to the oil/condensate threshold, *Organic Geochemistry*, 1990, Vol. 16, No. 4-6, pp 1025-1032.

106. VANDENBROUCKE M., LARGEAU C.; Kerogen origin, evolution and structure; *Organic Geochemistry*, 2007, Vol. 38, No. 5, pp 719–833.
107. VANTI N., Métodos cuantitativos de evaluación de la ciencia: la bibliometría, cienciometría e informetría, *Investigación Bibliotecológica*, 2000, Vol. 14, No. 29, pp 9-23.
108. VARGAS C.A., Nuevos aportes a la estimación del potencial de hidrocarburos en Colombia, *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 2009, Vol. 33, No. 126, pp 17-43.
109. VENTURA G. T., KENIG F., REDDY C. M., FRYSSINGER G. S., NELSON R. K., MOOY B. V., GAINES R. B.; Analysis of unresolved complex mixtures of hydrocarbons extracted from Late Archean sediments by comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC x GC), *Organic Geochemistry*, 2008, Vol. 39, No. 7, pp 846-867.
110. VON MÜHLEN C., ALCARAZ C., BASTOS E., MARRIOTT P.; Applications of comprehensive two-dimensional gas chromatography to the characterization of petrochemical and related samples, *Journal of Chromatography A*, 2006, Vol. 1105, No. 1-2, pp 39-50.
111. VOLKMAN J.K., Sterols in microorganisms, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2003, Vol. 60, pp 495-506.
112. WANG G., WANG T. –G., SIMOINET B. R. T., CHEN Z., ZHANG L., XU J.; The distribution of molecular fossils derived from dinoflagellates in Paleogene lacustrine sediments (Bohai Bay Basin, China), *Organic Geochemistry*, 2008, Vol. 39, No. 11, pp 1512-1521.

113. WANG Z., FINGAS M., YANG C., CHRISTENSEN J.H.; Crude oil and Refined Product Fingerprinting: Principles; chapters 16-17. In: Morrison R. D., Murphy B. L, editors. *Environmental Forensics* (pp 340-407), *Contaminant Specific Guide*, Amsterdam: Academic Press/ Elsevier, 2006.
114. WAPLES D., MACHIHARA T.; Biomarkers for Geologists -A practical Guide to the Application of Steranes and Triterpanes in Petroleum Geology. Tulsa: The America Association of Petroleum Geologists, 1991, 91p. ISBN 0-89181-659-3
115. WILLSCH H., CLEGG H., HORSFIELD B., RADKE M., WILKES H.; Liquid Chromatographic Separation of Sediment, Rock, and Coal Extracts and Crude Oil into Compound Classes, *Analytical Chemistry*, 1997, Vol. 69, No. 20, pp 4203-4209.
116. WOODHOUSE A. D., OUNG J. –N., PHILP R. P., WESTON R. J.; Triterpane and ring-A degraded triterpanos as biomarkers characteristic of Tertiary oils derived from predominantly higher plant sources, *Organic Geochemistry*, 1992, Vol. 18, No. 1, pp 23-31.
117. WU Y., XIA Y., WANG Y., LEI T., CHANG J., WANG Y.; Distribution and properties of biomarkers in severely biodegraded crude oil of Gudao reservoir, China, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2013, Vol. 103, pp 97-105.
118. ZAKIR HOSSAIN H.M., YOSHIKAZU S., ROSER B.; Characterization of organic matter and depositional environment of Tertiary mudstones from the Sylhet Bain, Bangladesh, *Organic Geochemistry*, 2009, Vol. 40, No. 7, pp 743-754.

119. ZHANG S. C., HANSON A. D., MOLDOWAN J. M., GRAHAM S. A., LIANG D. G., CHANG E., FAGO F.; Paleozoic oil-source rock correlations in the Tarim basin, NW China, *Organic Geochemistry*, 2000, Vol. 31, No. 4, pp 273-286.
120. ZHANG C., ZHANG Y., ZHANG C., PENG D., SUN W., CAI C.; Compositional variabilities among crude oils from the southwestern part of the Qaidam Basin, NW China, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2008, Vol. 62, No. 3-4, pp 87-92.
121. ZHU Y., HAO F., ZOU H., CAI X., LUO Y.; Jurassic oils in the central Sichuan basin, southwest China: Unusual biomarker distribution and possible origin, *Organic Geochemistry*, 2007, Vol. 38, No. 11, pp 1884-1896.
122. ZUBRIK A., ŠAMAN D., VAŠÍČKOVÁ S., SIMONEIT B., TURČÁNIOVÁ L., LOVÁS M., CVAČKA J.; Phyllocladane in brown coal from Handlová, Slovakia: Isolation and structural characterization, *Organic Geochemistry*, 2009, Vol. 40, No. 1, pp 126-134.
123. [On-line]: <https://theses.ncl.ac.uk/dspace/bitstream/10443/315/2/Raymond91v.2.pdf> [Consultado: junio 20 de 2011].
124. [On-line]: http://opus4.kobv.de/opus4-tuberlin/frontdoor/deliver/index/docId/2739/file/aldahik_ahmad.pdf [Consultado: diciembre 30 de 2013].
125. [On-line]: <https://waters.com/webassets/cms/library/docs/720000917en.pdf> [Consultado: enero 5 de 2014].

ANEXOS

Anexo A. Facies orgánicas identificadas en la Formación Cansona.

FACIE	Ubicación en la Formación	% TOC	TIPO DE KERÓGENO	CARACTERÍSTICAS	POTENCIAL DE GENERACIÓN
AB	Hacia la base de la sección Arroyo Columbita.	<0.8	II	Ambiente de depositación marino de plataforma externa, altamente reductor y de aguas muy tranquilas. La materia orgánica es encuentra inmadura.	Esta <i>facie</i> no presenta un gran espesor dentro de la sección, por lo tanto, no tiene potencial para generar hidrocarburos.
B	Se presenta en algunos segmentos de muy pocos espesor de las secciones Arroyo Columbita y Cantera San Carlos.	0.56-0.74	Predomina querógeno tipo II, mezcla de II y III.	Ambiente de depositación marino de plataforma externa en un régimen de oxígeno de anóxico a disóxico. La materia orgánica es inmadura.	No representa un intervalo prospectivo para la generación de hidrocarburos debido a su baja madurez y contenido de carbono orgánico.
BC	Ampliamente distribuida en la sección Cantera El Purgatorio y con menor espesor hacia la base de la sección Cantera San Carlos.	1.19-11.97	II-III	Ambiente de depositación marino de plataforma y disóxico. El suministro de fitoclastos fue relativamente alto.	Potencial para generar tanto hidrocarburos líquidos como gaseosos.

FACIE	Ubicación en la Formación	% TOC	TIPO DE KERÓGENO	CARACTERÍSTICAS	POTENCIAL DE GENERACIÓN
C	Se encuentra en intervalos de muy bajo espesor de la sección Cantera El Clan.	0.52-0.85	III	Ambiente de depositación marino de plataforma (posiblemente deltaico) con alto suministro de oxígeno y una tasa de sedimentación elevada.	Tiene potencial para generar gas.
CD	Se encuentra en la sección Cantera El Purgatorio y Arroyo Peñitas en varios intervalos y hacia la base de la sección Cantera El Clan.	0.5-1.69	III-IV	Ambiente marino transicional con aporte de material terrígeno, importante influencia de una fuente fluvial debido al contenido alto de fitoclastos, esporas y granos de polen.	Tiene potencial para generar gas.

Anexo B. Resultados de las pruebas de COT.

LOCALIDAD	PROFUNDIDAD	%COT
CC	0.00	0.53
CC	8.20	0.61
AP	69.1	0.57
AP	87.5	0.52
AP	89.2	0.52
AP	112.5	0.52
AP	114.0	0.52
AP	114.7	0.53
AP	120.0	0.64
AP	131.0	0.59
AP	132.0	0.77
AP	132.5	0.5
AP	166.5	0.59
AP	168.0	0.68
AP	169.5	0.64
AP	170.0	0.71
AP	171.4	0.81
AP	172.0	0.63
AP	173.0	0.76
AC	1.50	0.56
AC	6.00	0.71
AC	7.50	0.74
CCL	0.80	1.17
CCL	1.50	1.3
CCL	3.00	0.73
CCL	4.50	0.72
CCL	5.00	1.69
CCL	7.50	0.85
CCL	9.50	0.79
CCL	10.5	0.81
CCL	12.5	0.71
CCL	15.0	0.54
CP	0.00	2.34
CP	1.60	2.63
CP	2.00	2.14
CP	3.00	1.19
CP	6.00	2.20

LOCALIDAD	PROFUNDIDAD	%COT
CP	6.1	1.90
CP	7	2.45
CP	7.5	0.60
CP	8	1.38
CP	9.00	3.24
CP	11	5.60
CP	13.2	7.06
CP	13.5	3.67
CP	13.5	3.67
CP	15	1.62
CP	16.7	3.12
CP	18.0	0.87
CP	19.5	2.40
CP	21	2.19
CP	22.5	1.04
CP	23	5.51
CP	29	6.38
CP	32	4.6
CSC	4.5	1.62
CSC	5.00	3.31
CSC	6.50	6.31
CSC	7.50	6.79
CSC	9.00	3.81
CSC	10.2	5.44
CSC	10.5	10.7
CSC	12.0	5.78
CSC	13.6	0.64
CSC	15.0	8.51
CSC	16.5	2.39
CSC	18.0	1.34
CSC	18.4	2.08
CSC	21.0	0.88
CSC	22.0	12.0
CSC	22.5	5.19
CSC	59.5	0.85
CSC	87.0	0.52
CSC	88.5	0.50

Anexo C. Composición de las fracciones separadas por cromatografía en columna. Las resinas se reportan junto con los asfaltenos, sin embargo, estos últimos compuestos se separan del bitumen antes de aplicar esta técnica.

N.D.: NO DISPONIBLE

Localidad	Profundidad	Saturados (%)	Aromáticos (%)	Resinas+ Asfaltenos (%)
CC	0.00	13.0	29.0	58.0
CC	8.20	18.0	33.0	49.0
AP	69.1	9.80	7.84	82.3
AP	87.5	1.69	5.08	93.2
AP	89.2	6.25	14.6	79.2
AP	112.5	1.72	8.62	90.0
AP	114.0	3.12	3.12	93.7
AP	114.7	5.97	4.48	89.5
AP	120.0	13.8	16.4	69.7
AP	131.0	7.46	8.96	83.6
AP	132.0	7.89	13.2	78.9
AP	132.5	15.0	11.7	73.3
AP	166.5	10.9	7.81	81.2
AP	168.0	9.09	13.2	77.7
AP	169.5	11.6	11.6	76.9
AP	170.0	23.6	6.94	69.4
AP	171.4	13.1	20.2	66.7
AP	172.0	17.0	18.2	64.8
AP	173.0	27.7	10.8	61.5
AC	1.50	14.0	17.5	68.4
AC	6.00	8.33	16.7	75.0
AC	7.50	4.78	25.8	69.4
CCL	5.00	19	42	39
CCL	7.50	20	40	39
CCL	9.50	18	29	53
CCL	10.5	20	41	40
CCL	12.5	20	31	50
CCL	15.0	12	47	41
CP	0.00	24	27	49
CP	1.60	8	26	66
CP	2.00	37	19	44

Localidad	Profundidad	Saturados (%)	Aromáticos (%)	Resinas+ Asfaltenos (%)
CP	3.00	27	35	38
CP	6.00	13	30	57
CP	6.1	25	28	47
CP	7	15	37	48
CP	7.5	10	27	63
CP	8	16	34	51
CP	9.00	26	14	60
CP	11	8	26	67
CP	11.5	10	23	67
CP	13.5	7	13	80
CP	15	15	20	65
CP	16.7	22	28	50
CP	18.0	18	21	61
CP	19.5	17	23	60
CP	20	20	32	49
CP	21	7	25	68
CP	22.5	14	26	60
CP	23	16	34	50
CP	25.5	23	68	9
CP	29	6	25	69
CP	32	7	25	68
SC	4.5	13	17	69
SC	5.00	12	16	72
SC	6.50	10	15	75
SC	7.50	13	15	71
CSC	9.00	14	21	65
CSC	10.2	12	15	74
CSC	10.5	6	13	81
SC	12.0	18	15	67
SC	15.0	18	26	56
SC	16.5	13	17	70
SC	18.0	17	22	61
SC	18.4	19	25	56
SC	21.0	23	27	50

Localidad	Profundidad	Saturados (%)	Aromáticos (%)	Resinas+ Asfaltenos (%)
SC	22.0	13	16	71
SC	22.5	10	16	74
SC	59.5	10	15	76
SC	87.0	31	16	53
SC	88.5	32	27	40

Anexo D. Biomarcadores identificados y cuantificados por GC/MS/SIM

TR 19	Terpano tricíclico C ₁₉	25-NORH	25,28,30-trisnorhopano
TR 20	Terpano tricíclico C ₂₀	H29	17 α (H),21 β (H)-30-norhopano C ₂₉
TR 21	Terpano tricíclico C ₂₁	C29TS	18 α -30-norneohopano
TR 22	Terpano tricíclico C ₂₂	DH30	17 α (H)-diahopano C ₃₀
TR 23	Terpano tricíclico C ₂₃	M29	17 β (H),21 α (H)-normoretano C ₂₉
TR 24	Terpano tricíclico C ₂₄	H30	17 α (H),21 β (H)-hopano C ₃₀
TETR 24	Terpano tetracíclico C ₂₄	M30	17 β (H),21 α (H)-moretano C ₃₀
TR 25 α	Terpano tricíclico C _{25α}	H31S	17 α (H),21 β (H)-30-homohopano C ₃₁ 22S
TR 25 β	Terpano tricíclico C _{25β}	H31R	17 α (H),21 β (H)-30-homohopano C ₃₁ 22R
TR 26 α	Terpano tricíclico C _{26α}	GAM	Gamacerano C ₃₀
TR 26 β	Terpano tricíclico C _{26β}	H32S	17 α (H),21 β (H)-30-dihomohopano C ₃₂ 22S
TR 28 α	Terpano tricíclico C _{28α}	H32R	17 α (H),21 β (H)-30-dihomohopano C ₃₂ 22R
TR 28 β	Terpano tricíclico C _{28β}	H33S	17 α (H),21 β (H)-30-trihomohopano C ₃₃ 22S
TR 29 α	Terpano tricíclico C _{29α}	H33R	17 α (H),21 β (H)-30-trihomohopano C ₃₃ 22R
TR 29 β	Terpano tricíclico C _{29β}	H34S	17 α (H),21 β (H)-30-tetrakishomohopano C ₃₄ 22S
TS	18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano C ₂₇	H34R	17 α (H),21 β (H)-30-tetrakishomohopano C ₃₄ 22R
TM	17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano C ₂₇	H35S	17 α (H),21 β (H)-30-pentakishomohopano C ₃₅ 22S
H28	17 α (H),21 β (H)-28,30-dinorhopano C ₂₈	H35R	17 α (H),21 β (H)-30-pentakishomohopano C ₃₅ 22R
DAO	Des-A-oleanano	DAT	Des-A-taraxastano
DAL	Des-Alupano	C30TP2	C ₃₀ poliprenoide tetracíclico 2
C30TP1	C ₃₀ poliprenoide tetracíclico 1		

S21	Esterano C ₂₁		C28 $\alpha\alpha$ R	24-metil-14 α ,17 α -colestano 20R C ₂₈
S22	Esterano C ₂₂		C29 $\alpha\alpha$ S	24-etil-14 α ,17 α -colestano 20S C ₂₉
DIA 27	13 β ,17 α -diacolestano C ₂₇	20S	C29 $\beta\beta$ R	24-etil-14 β ,17 β -colestano 20R C ₂₉
DIA 27R	13 β ,17 α -diacolestano C ₂₇	20R	C29 $\beta\beta$ S	24-etil-14 β ,17 β -colestano 20S C ₂₉
C27 $\alpha\alpha$ S	14 α ,17 α -colestano 20S C ₂₇		C29 $\alpha\alpha$ R	24-etil-14 α ,17 α -colestano 20R C ₂₉
C27 $\beta\beta$ R	14 β ,17 β -colestano 20R C ₂₇		C29 $\beta\beta$ S	24-etil-14 β ,17 β -colestano 20S C ₂₉
D29S	24-etil-13 β ,17 α -diacolestano 20S C ₂₉		C29 $\alpha\alpha$ R	24-etil-14 α ,17 α -colestano 20R C ₂₉
C27 $\beta\beta$ S	14 β ,17 β -colestano 20S C ₂₇		C28 $\alpha\beta\beta$ R	24-metil-5 α ,14 β ,17 β -colestano 20R C ₂₈
C27 $\alpha\alpha$ R	14 α ,17 α -colestano 20R C ₂₇		C29 $\alpha\beta\beta$ R	24-etil-5 α ,14 β ,17 β -colestano 20R C ₂₉
C28 $\beta\beta$ S	24-metil-14 β ,17 β -colestano 20S C ₂₈		C29 $\alpha\beta\beta$ S	24-etil-5 α ,14 β ,17 β -colestano 20S C ₂₉

ISOPRENOIDES ACÍCLICOS

C₂₈ Isoprenoide
Pristano
Fitano

Anexo E. Distribución de parámetros moleculares en diagrama bidimensional.

Figura A5.1

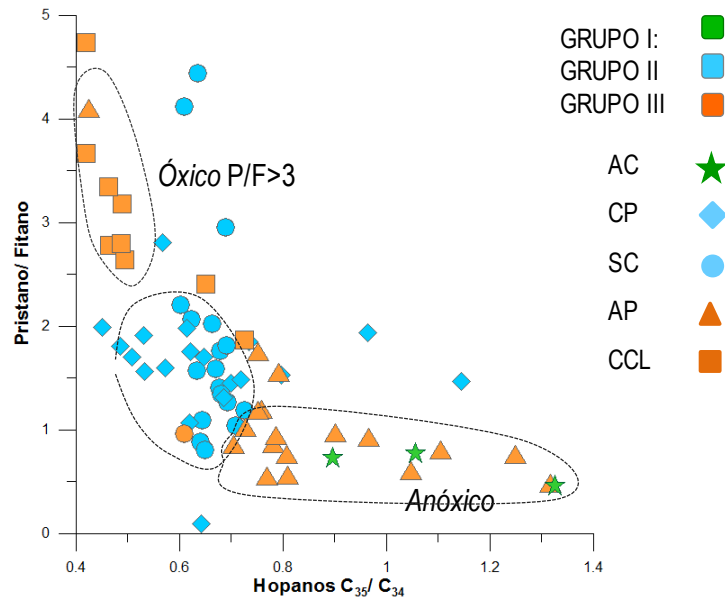


Figura A5.2

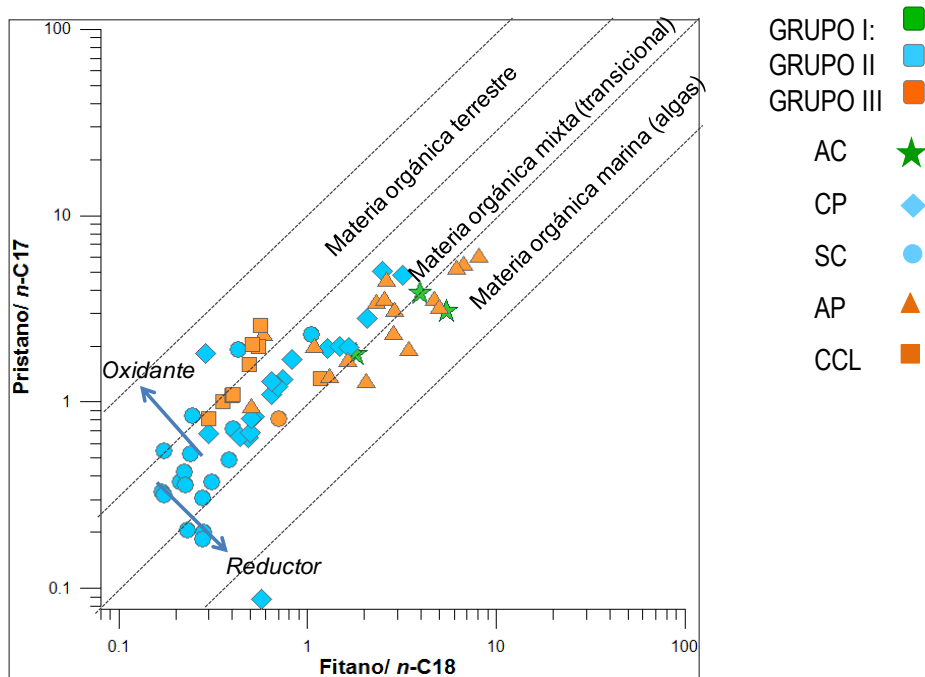


Figura A5.3.

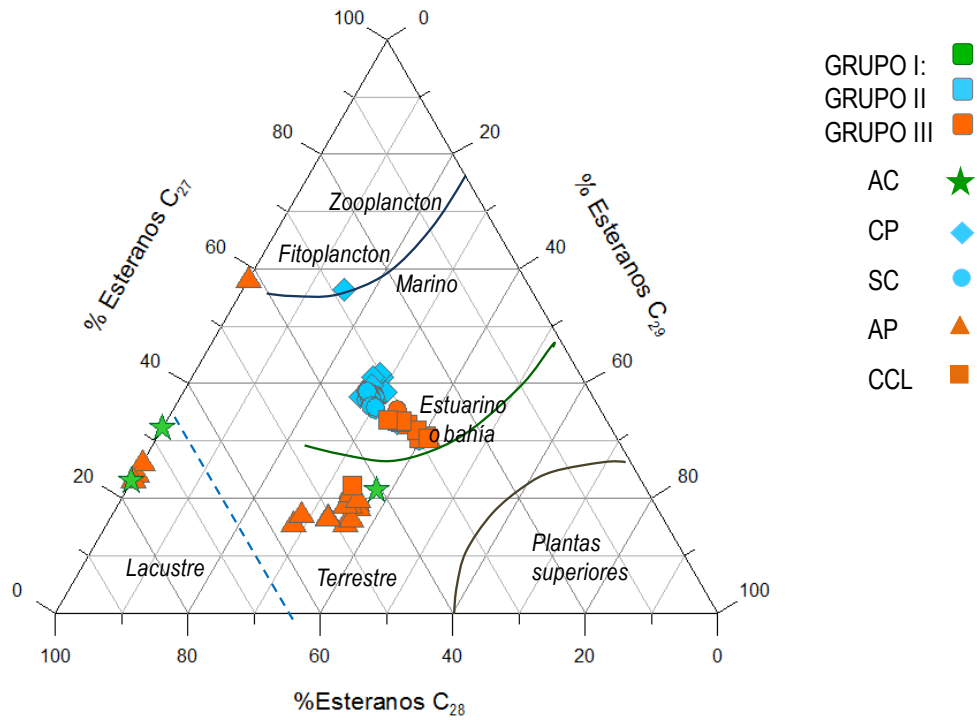


Figura A5.4

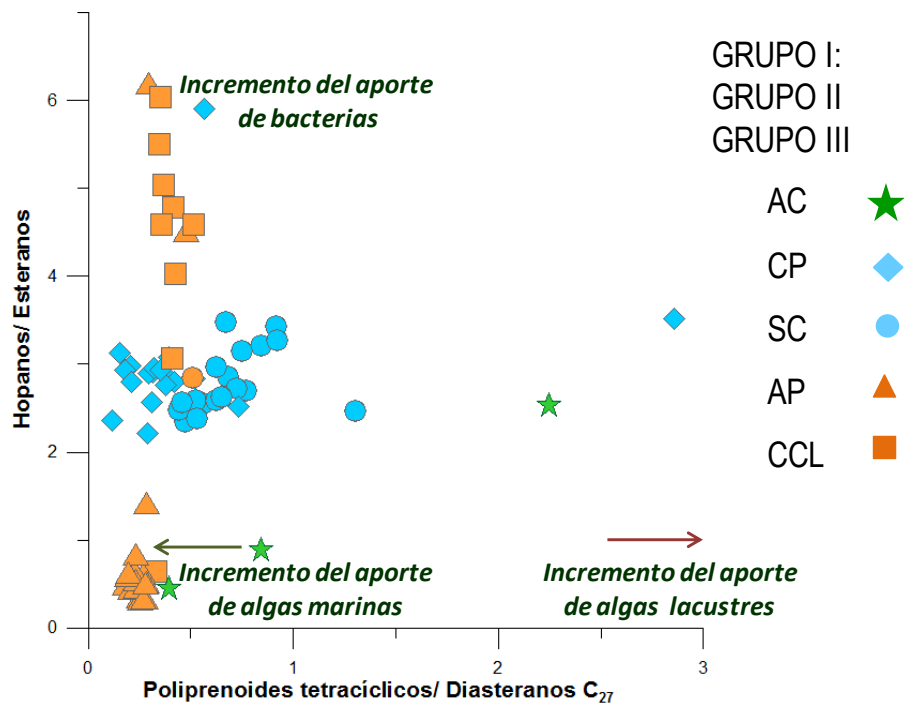


Figura A5.5

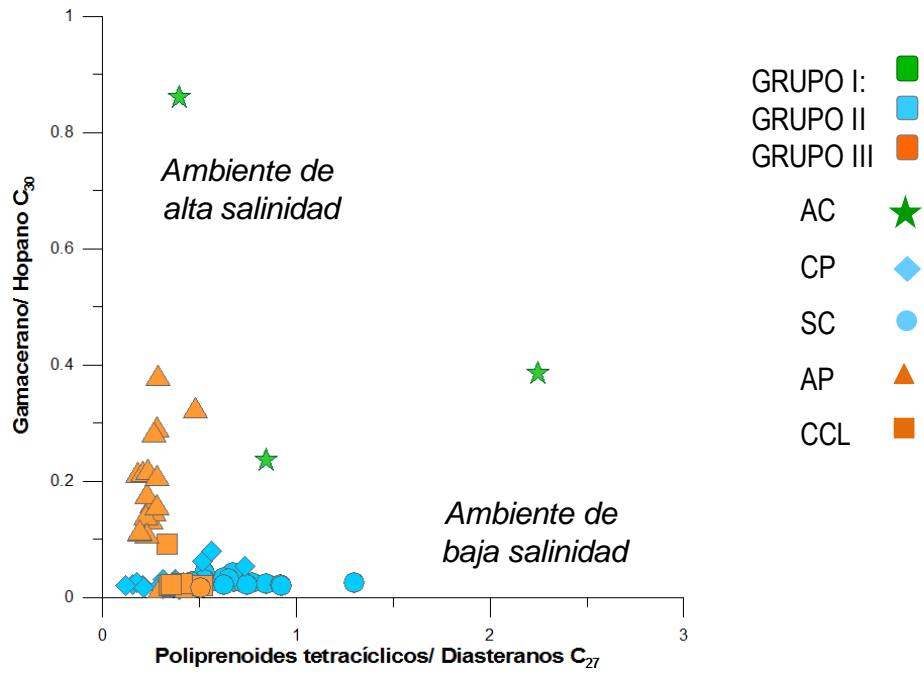


Figura A5.6

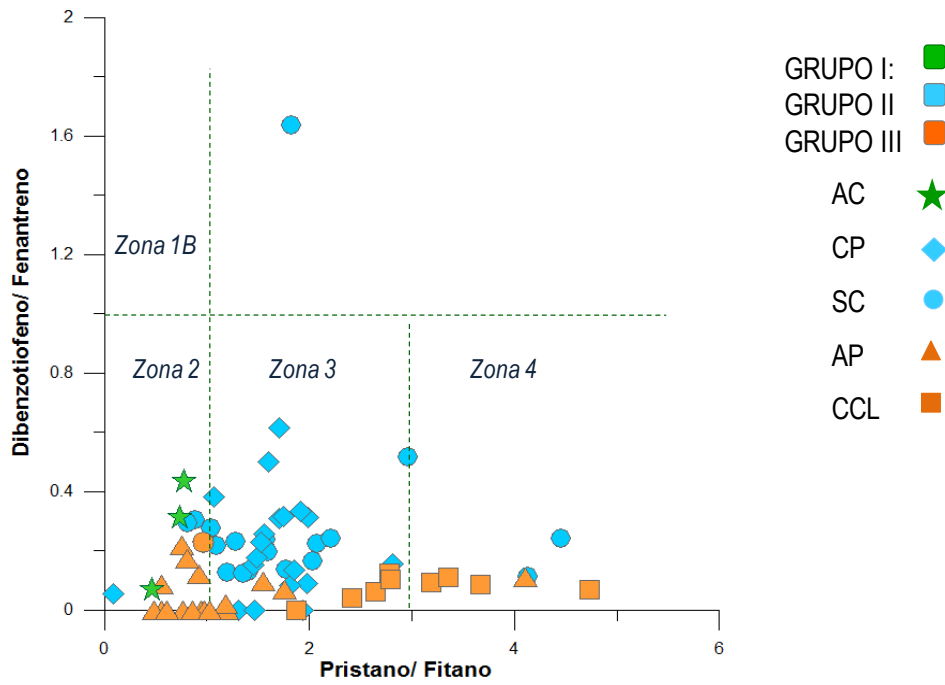


Figura A5.7

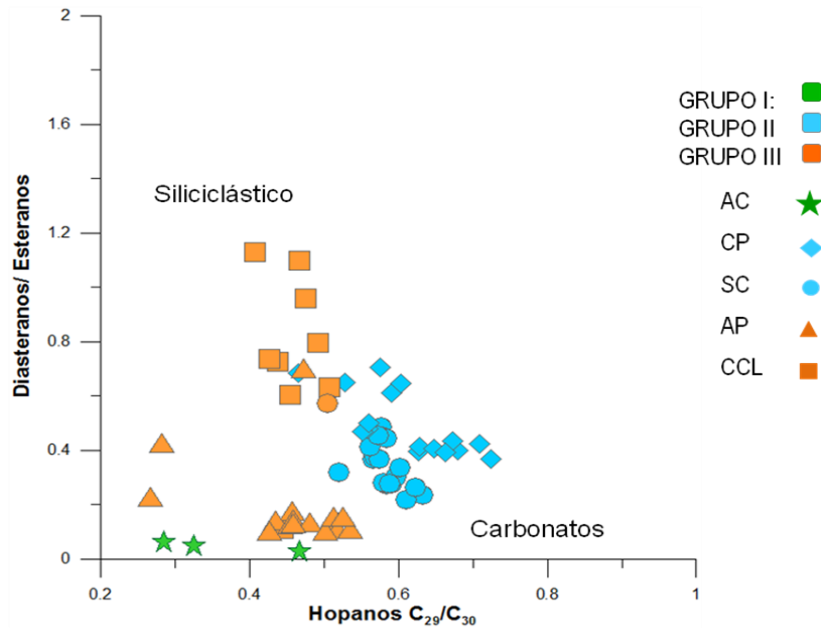


Figura A5.8

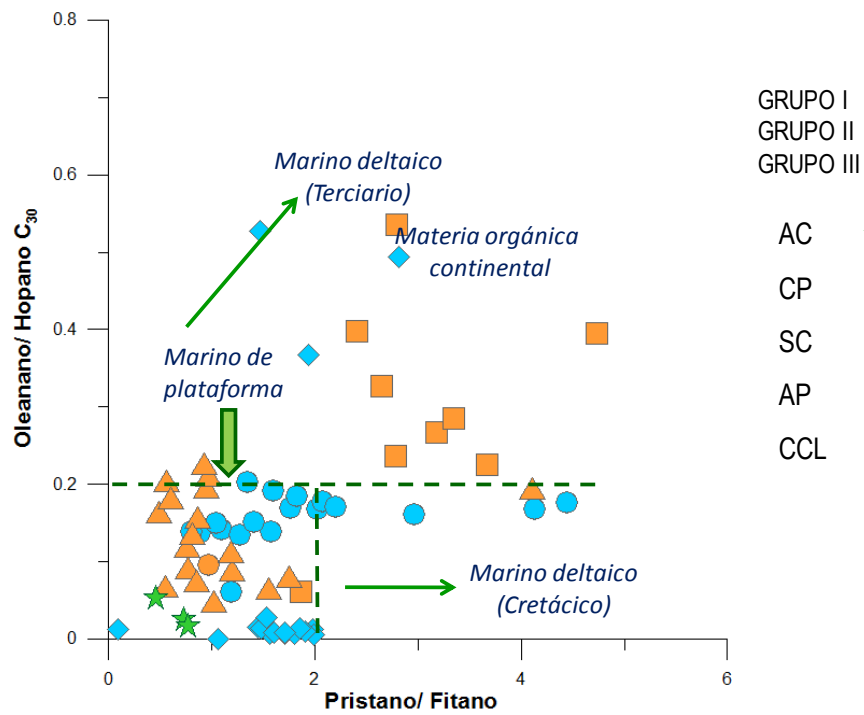


Figura A5.9

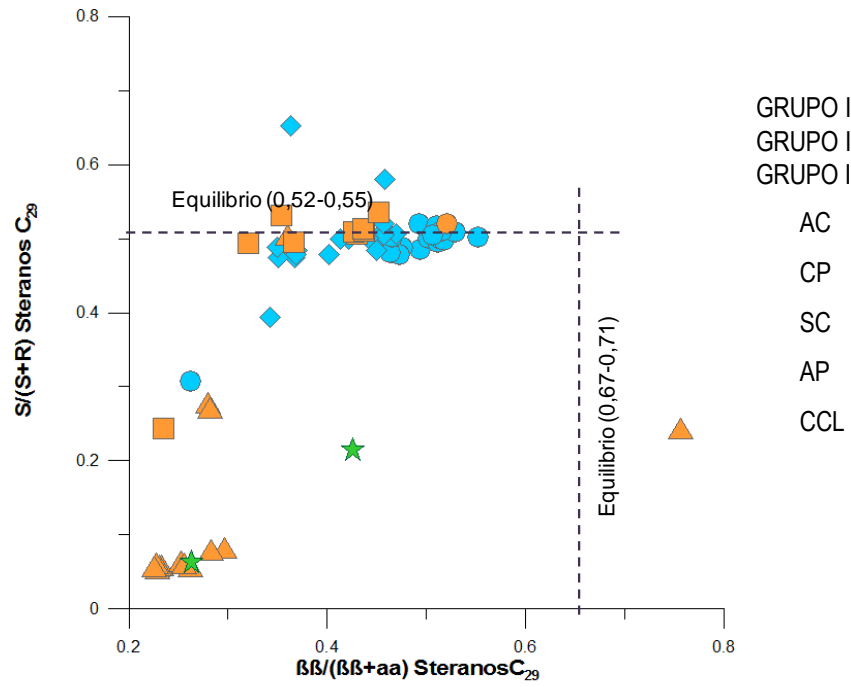


Figura A5.11

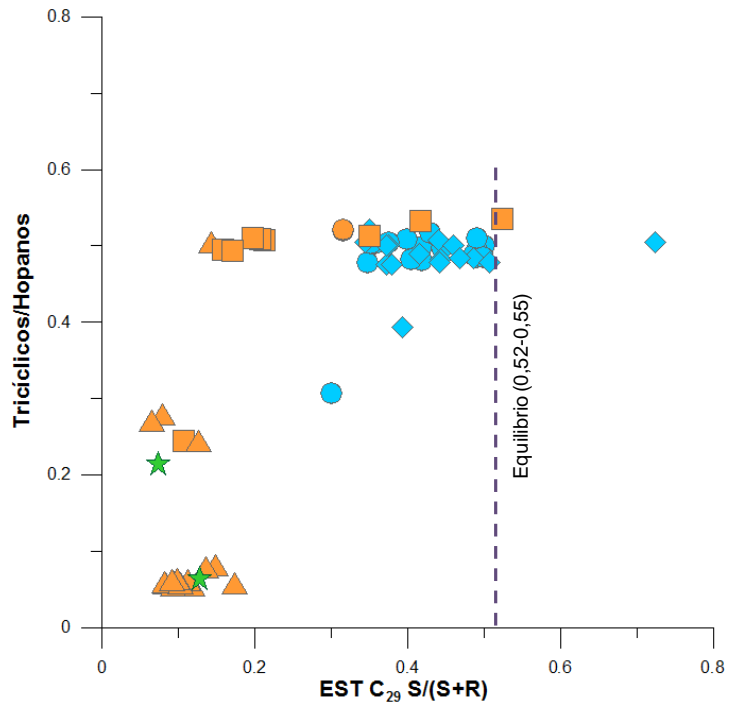


Figura A5.12

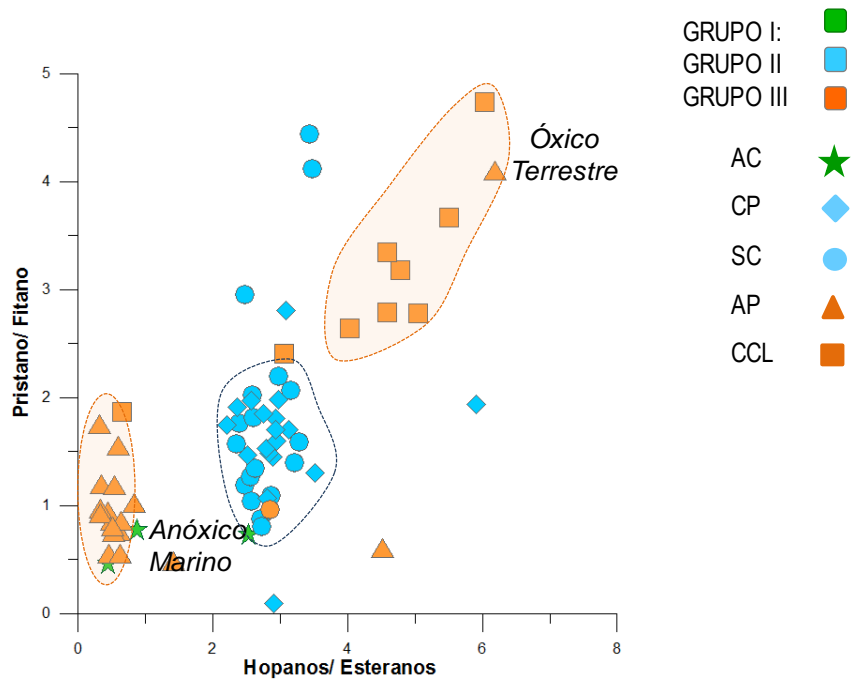


Figura A5.13

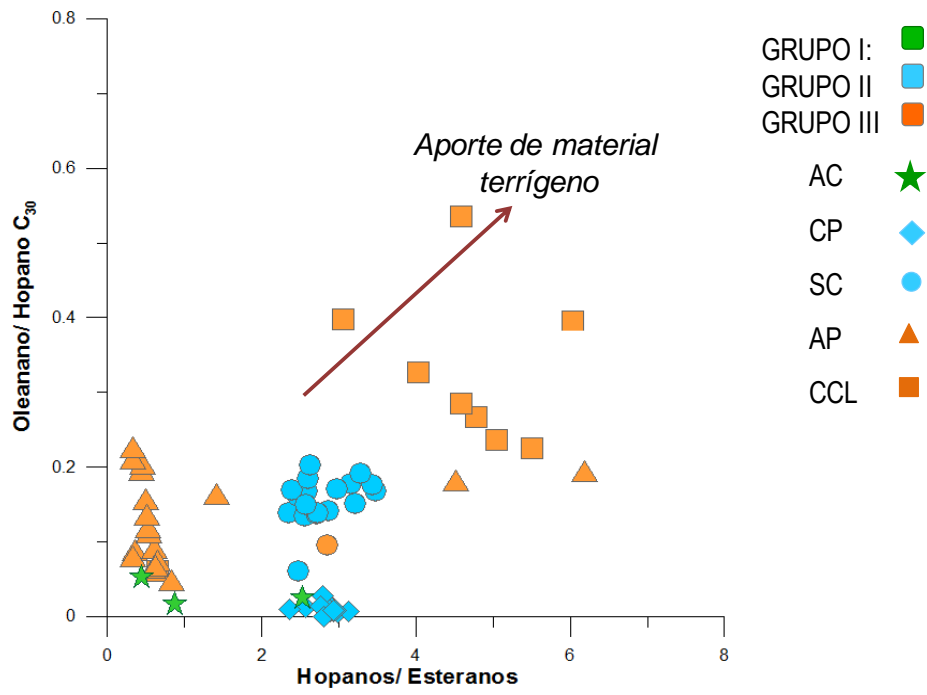


Figura A5.14

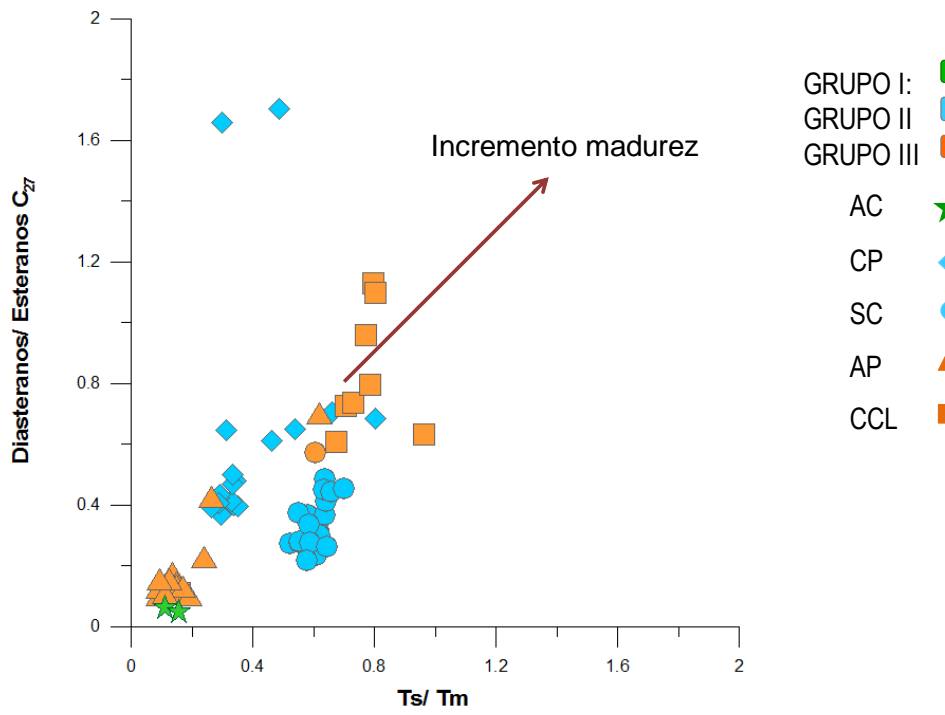
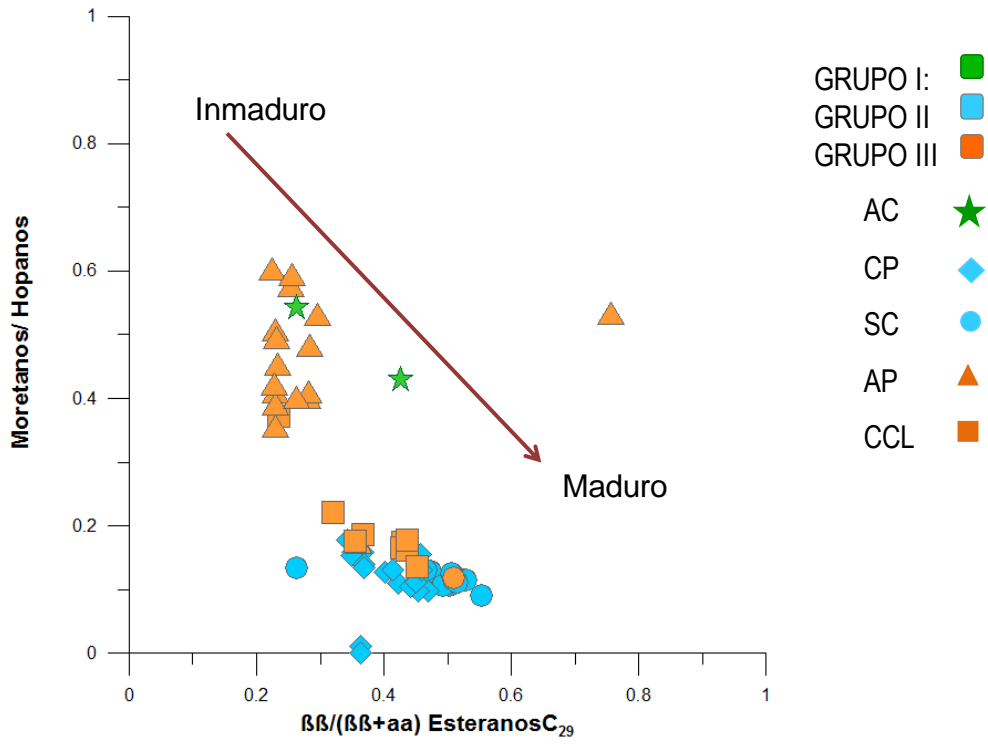


Figura A5.15



Anexo F. Parámetros moleculares.

Tabla A6.1

Código de muestra	Hopanos C ₃₅ /C ₃₄	%27ββ Est	%28ββ Est	%29ββ Est	PPT/Dia ₂₇	Hop/Est	Gam/Hop	Dia/Est C ₂₇	Hopanos C ₂₉ /C ₃₀	Olea/Hop
AC-1.5	1,32	22,9	77,1	0	0,795	0,442	0,861	0,063	0,285	0,053
AC-6	0,896	32,2	67,8	0	4,32	2,53	0,386	0,028	0,467	0,024
AC-7.5	1.05	21,5	40,8	37,7	1,64	0,880	0,236	0,046	0,325	0,016

Tabla A6.2

Código de muestra	Tr 19/23	Tr 26/25	Tr24/23	Tri/Hop	Est 29/27	C ₂₉ ββ/ (ββ+αα)	C ₂₉ S/(S+R)	Ts/Tm	H ₃₁ S/(S+R)	Mor/Hop
AC-1.5	0,036	0,824	1,95	0,128	0	0,263	0,063	0,109	0,330	0,542
AC-6	0,005	0,831	2,34	0,042	0	0	0	0,103	0,363	0,608
AC-7.5	0,297	0,865	1,56	0,073	1,56	0,426	0,214	0,156	0,325	0,430

Tabla A6.3

Código de muestra	Hopanos C ₃₅ /C ₃₄	%27ββ Est	%28ββ Est	%29ββ Est	PPT/Dia ₂₇	Hop/Est	Gam/Hop	Dia/Est C ₂₇	Hopanos C ₂₉ /C ₃₀	Olea/Hop
CP-0	0,633	38,1	32,8	29,1	0,987	2,34	0,0273	0,367	0,565	0,139
CP-1,6	0,643	36,5	33,5	30,0	1,46	2,864	0,0277	0,275	0,583	0,141
CP-2	0,724	30,0	30,0	40,0	2,78	2,474	0,0261	0,319	0,52	0,061
CP-3	0,692	36,8	33,4	29,8	1,17	2,551	0,0270	0,376	0,569	0,134
CP-6	0,641	36,7	33,3	30,0	1,58	2,705	0,0253	0,277	0,591	0,137
CP-7	0,649	37,7	32,8	29,4	1,52	2,723	0,0254	0,282	0,579	0,139
CP-9	0,689	35,4	33,9	30,7	0,941	2,476	0,0262	0,487	0,576	0,161

Código de muestra	Hopanos C ₃₅ /C ₃₄	%27ββ Est	%28ββ Est	%29ββ Est	PPT/Dia ₂₇	Hop/Est	Gam/Hop	Dia/Est C ₂₇	Hopanos C ₂₉ /C ₃₀	Olea/Hop
CP-11	0,662	37,3	34,4	28,3	1,14	2,588	0,0434	0,369	0,574	0,168
CP-11,5	0,678	37,8	33,9	28,3	1,13	2,387	0,0305	0,414	0,562	0,170
CP13,5	0,608	38,3	33,4	28,3	1,45	3,478	0,0434	0,300	0,596	0,168
CP-15	0,676	33,4	32,9	33,6	1,82	3,21	0,0238	0,336	0,602	0,151
CP-16,7	0,691	36,4	34,1	29,4	1,30	2,597	0,0340	0,452	0,578	0,185
CP-18	0,708	37,4	33,6	29,1	0,968	2,572	0,0280	0,445	0,584	0,150
CP-21	0,623	38,7	33,7	27,6	1,60	3,156	0,0225	0,236	0,632	0,178
CP-23	0,680	36,2	34,1	29,6	1,36	2,624	0,0329	0,455	0,572	0,203
CP-29	0,602	38,6	33,5	27,8	1,34	2,971	0,0227	0,278	0,588	0,170
CP-32	0,635	36,1	34,4	29,5	1,95	3,431	0,0221	0,218	0,610	0,177
CP-37,5	0,670	35,9	33,7	30,5	1,92	3,276	0,0208	0,263	0,623	0,192

Tabla A6.4

Código de muestra	Tr 19/23	Tr 26/25	Tr24/23	Tri/Hop	Est 29/27	C ₂₉ ββ/ (ββ+αα)	C ₂₉ S/(S+R)	Ts/Tm	H ₃₁ S/(S+R)	Mor/Hop
CP-0	0,083	0,824	2,621	0,491	0,654	0,494	0,485	0,581	0,584	0,111
CP-1,6	0,076	0,763	2,636	0,419	0,652	0,464	0,481	0,523	0,581	0,112
CP-2	0,046	1,330	1,796	0,357	1,184	0,552	0,503	0,615	0,612	0,091
CP-3	0,085	0,834	2,746	0,501	0,707	0,502	0,501	0,549	0,583	0,107
CP-6	0,076	0,824	2,681	0,491	0,678	0,511	0,495	0,552	0,582	0,110
CP-7	0,091	0,789	2,645	0,486	0,649	0,476	0,488	0,553	0,581	0,108
CP-9	0,022	0,830	2,559	0,419	0,727	0,514	0,499	0,636	0,577	0,119
CP-11	0,008	0,813	2,389	0,347	0,681	0,473	0,479	0,635	0,555	0,130
CP-11,5	0,051	0,903	2,617	0,445	0,673	0,517	0,498	0,639	0,586	0,114
CP13,5	0,000	0,788	2,616	0,3	0,585	0,262	0,307	0,618	0,549	0,135
CP-15	0,005	0,859	2,465	0,316	0,885	0,492	0,520	0,583	0,601	0,106
CP-16,7	0,064	0,942	2,535	0,399	0,759	0,529	0,509	0,633	0,594	0,115

Código de muestra	Tr 19/23	Tr 26/25	Tr24/23	Tri/Hop	Est 29/27	C ₂₉ ββ/ (ββ+αα)	C ₂₉ S/(S+R)	Ts/Tm	H ₃₁ S/(S+R)	Mor/Hop
CP-18	0,072	0,918	2,621	0,43	0,699	0,510	0,517	0,656	0,600	0,116
CP-21	0,130	0,806	3,034	0,499	0,617	0,461	0,485	0,606	0,559	0,130
CP-23	0,099	0,910	2,818	0,491	0,737	0,515	0,511	0,699	0,588	0,111
CP-29	0,056	0,819	2,676	0,405	0,640	0,463	0,482	0,585	0,564	0,133
CP-32	0,060	0,853	2,915	0,352	0,700	0,465	0,503	0,575	0,563	0,131
CP-37,5	0,037	0,846	2,784	0,376	0,741	0,506	0,505	0,641	0,583	0,126

Tabla A6.5

Código de muestra	Hopanos C ₃₅ /C ₃₄	%27ββ Est	%28ββ Est	%29ββ Est	PPT/Dia ₂₇	Hop/Est	Gam/Hop	Dia/Est C ₂₇	Hopanos C ₂₉ /C ₃₀	Olea/Hop
SC-3	0,614	40,4	31,9	27,7	0,651	2,57	0,0157	0,400	0,680	0,0118
SC-4,5	0,700	38,4	32,3	29,2	0,804	2,89	0,0305	0,394	0,626	0,0159
SC-5	0,642	39,5	31,7	28,8	0,663	2,91	0,0304	0,414	0,628	0,0125
SC-6,5	0,451	40,1	31,6	28,4	0,463	2,98	0,0203	0,478	0,558	0,0058
SC-7,5	0,532	38,6	32,3	29,0	0,656	2,90	0,0208	0,470	0,551	0,0073
SC-9	0,509	39,3	31,4	29,3	0,355	3,13	0,0215	0,648	0,528	0,0070
SC-10,5	0,621	40,3	31,6	28,0	0,636	2,22	0,5945	0,501	0,560	N.d.
SC-12	0,486	41,1	30,1	28,8	0,400	2,93	0,0250	0,611	0,591	0,0074
SC-13,6	0,477	48,7	22,5	28,8	0,090	1,60	0,0170	1,123	N.d.	0,0115
SC-15	0,530	41,7	30,1	28,2	0,258	2,36	0,0210	0,704	0,575	0,0092
SC-16,5	0,718	38,8	32,8	28,4	1,012	2,84	0,0618	0,424	0,709	0,0141
SC-18	0,798	37,9	33,2	28,9	0,867	2,80	0,0261	0,433	0,673	0,0277
SC-18,4	0,734	39,5	32,8	27,7	0,789	2,76	0,0297	0,367	0,724	0,0139
SC-21	0,619	38,5	30,9	30,6	0,459	2,80	0,0170	0,645	0,603	0
SC-22	0,572	41,1	31,5	27,4	0,672	2,95	0,0204	0,405	0,647	0,0081
SC-22,5	0,648	39,8	32,3	27,9	0,741	2,94	0,0208	0,393	0,663	0,0082
SC-59,5	0,963	56,3	28,2	15,5	1,164	5,90	0,0789	N.d.	0,736	0,3670

Código de muestra	Hopanos C ₃₅ /C ₃₄	%27ββ Est	%28ββ Est	%29ββ Est	PPT/Dia ₂₇	Hop/Est	Gam/Hop	Dia/Est C ₂₇	Hopanos C ₂₉ /C ₃₀	Olea/Hop
SC-87	0,685	37,7	35,0	27,2	5,824	3,52	0,1633	1,657	0,374	1,7398
SC-88,5	1,144	37,0	33,2	29,9	1,508	2,52	0,0526	1,704	0,530	0,5267

Tabla A6.6

Código de muestra	Tr 19/23	Tr 26/25	Tr24/23	Tri/Hop	Est 29/27	C ₂₉ ββ/ (ββ+αα)	C ₂₉ S/(S+R)	Ts/Tm	H ₃₁ S/(S+R)	Mor/Hop
SC-3	0,0184	0,832	2,67	0,443	0,600	0,363	0,482	0,336	0,579	0,012
SC-4,5	0,0140	0,873	2,53	0,372	0,647	0,367	0,475	0,352	0,570	0,158
SC-5	0,0170	0,857	2,51	0,379	0,609	0,351	0,475	0,331	0,569	0,159
SC-6,5	0,0313	0,885	2,78	0,376	0,596	0,422	0,500	0,345	0,587	0,110
SC-7,5	0,0572	0,793	2,76	0,44	0,643	0,469	0,507	0,332	0,585	0,097
SC-9	0,0566	0,826	2,71	0,345	0,628	0,453	0,505	0,537	0,581	0,097
SC-10,5	0,0411	0,806	2,64	0,724	0,595	0,457	0,505	0,334	0,590	2,893
SC-12	0,0277	0,905	2,55	0,46	0,598	0,441	0,501	0,462	0,576	0,104
SC-13,6	0,0090	1,085	2,19	0,208	0,518	0,359	0,511	0,660	0,599	0,163
SC-15	0,0509	0,837	2,53	0,415	0,587	0,350	0,489	0,436	0,585	0,153
SC-16,5	0,0116	0,404	2,41	0,393	0,611	0,342	0,394	0,289	0,541	0,178
SC-18	0,0321	0,837	2,62	0,486	0,647	0,450	0,484	0,293	0,586	0,112
SC-18,4	0,0313	0,783	2,65	0,507	0,588	0,402	0,478	0,297	0,571	0,128
SC-21	0,0227	0,877	2,35	0,373	0,681	0,413	0,500	0,314	0,591	0,131
SC-22	0,0261	0,833	2,60	0,469	0,592	0,369	0,484	0,288	0,585	0,140
SC-22,5	0,0239	0,872	2,62	0,442	0,605	0,368	0,479	0,264	0,587	0,134
SC-59,5	0,0148	0,883	3,03	1,609	0,286	0,000	0,687	0,458	0,598	0,158
SC-87	0,0000	1,071	2,87	3,372	0,551	0,363	0,653	0,297	0,477	0,000
SC-88,5	0,0140	1,096	2,85	1,668	0,674	0,458	0,580	0,486	0,575	0,130

Tabla A6.7

Código de muestra	Hopanos C ₃₅ /C ₃₄	%27ββ Est	%28ββ Est	%29ββ Est	PPT/Dia ₂₇	Hop/Est	Gam/Hop	Dia/Est C ₂₇	Hopanos C ₂₉ /C ₃₀	Olea/Hop
AP-69,1	0,724	22,2	44,1	33,7	0,600	0,648	0,092	0,109	0,445	0,0616
AP-87,5	0,759	16,0	56,0	28,1	0,479	0,354	0,135	0,120	0,513	0,0885
AP-89,2	0,751	17,6	54,0	28,4	0,451	0,325	0,164	0,109	0,518	0,0802
AP-112,5	0,781	21,8	44,5	33,7	0,345	0,495	0,215	0,177	0,457	0,157
AP-114	0,786	19,6	44,6	35,7	0,389	0,449	0,217	0,143	0,435	0,196
AP-114,7	0,810	18,7	44,8	36,5	0,430	0,464	0,220	0,146	0,458	0,205
AP-115,5	0,900	16,1	48,2	35,8	0,542	0,337	0,293	0,102	0,426	0,211
AP-120	0,966	16,9	46,8	36,3	0,510	0,339	0,285	0,136	0,48	0,227
AP-131	0,807	19,2	46,0	34,8	0,508	0,612	0,149	0,104	0,502	0,0916
AP-132	0,705	19,3	46,5	34,2	0,422	0,645	0,143	0,128	0,455	0,0757
AP-132,5	0,752	21,2	44,8	34,0	0,430	0,539	0,179	0,132	0,458	0,112
AP-166,5	0,728	20,2	44,3	35,6	0,465	0,835	0,111	0,110	0,535	0,048
AP-168	0,791	17,2	50,2	32,6	0,363	0,596	0,114	0,155	0,513	0,0652
AP-169,5	0,769	16,9	50,3	32,8	0,362	0,627	0,115	0,155	0,525	0,0683
AP-170	1,317	58,6	41,4	0,0	0,591	1,423	0,211	0,000	0	0,164
AP-171,4	1,250	24,6	75,4	0,0	0,583	0,525	0,383	0,426	0,282	0,120
AP-172	1,104	26,6	73,4	0,0	0,567	0,512	0,159	0,227	0,267	0,136
AP-172,5	1,048	23,7	76,3	0,0	0,995	4,517	0,327	0,000	0	0,182

Tabla A6.8

Código muestra	de	Tr 19/23	Tr 26/25	Tr24/23	Tri/Hop	Est 29/27	$C_{29} \beta\beta / (\beta+\alpha)$	$C_{29} S/(S+R)$	Ts/Tm	$H_{31} S/(S+R)$	Mor/Hop
AP-69,1		0,000	1,445	1,43	0,107	1,151	0,235	0,244	0,160	0,297	0,372
AP-87,5		0,000	1,089	1,41	0,079	1,500	0,280	0,279	0,109	0,248	0,402
AP-89,2		0,000	1,152	1,44	0,066	1,423	0,282	0,271	0,163	0,259	0,411
AP-112,5		0,000	0,918	1,61	0,094	1,168	0,233	0,059	0,136	0,260	0,454
AP-114		0,000	1,120	1,46	0,083	1,336	0,229	0,058	0,132	0,262	0,411
AP-114,7		0,000	1,104	1,56	0,09	1,363	0,229	0,058	0,148	0,260	0,392
AP-115,5		0,000	1,227	1,79	0,118	1,596	0,229	0,055	0,189	0,274	0,357
AP-120		0,035	0,978	2,19	0,174	1,080	0,262	0,058	0,149	0,261	0,402
AP-131		0,013	1,287	1,63	0,093	1,278	0,229	0,055	0,091	0,238	0,508
AP-132		0,014	1,316	1,59	0,082	1,215	0,231	0,059	0,089	0,237	0,495
AP-132,5		0,025	1,297	1,75	0,112	1,190	0,228	0,062	0,171	0,267	0,423
AP-166,5		0,023	1,149	1,79	0,103	0,790	0,225	0,058	0,111	0,268	0,604
AP-168		0,013	1,377	1,74	0,099	1,535	0,253	0,064	0,123	0,260	0,577
AP-169,5		0,007	1,275	1,64	0,092	1,442	0,256	0,062	0,094	0,259	0,595
AP-170		0,023	1,371	2,01	0,126	0	0,756	0,244	0,113	0,361	0,535
AP-171,4		0,057	1,129	2,06	0,149	0	0,296	0,082	0,265	0,352	0,531
AP-172		0,026	1,230	2,04	0,136	0	0,283	0,079	0,240	0,333	0,484
AP-172,5		0,043	1,445	1,43	0,079	0	0,000	0,000	0,128	0,391	0,657
AP-69,1		0,000	N.d.	1,41	0,107	1,151	0,235	0,244	0,160	0,297	0,372

Tabla A6.9

Código de muestra	Hopanos C ₃₅ /C ₃₄	%27ββ Est	%28ββ Est	%29ββ Est	PPT/Dia ₂₇	Hop/Est	Gam/Hop	Dia/Est C ₂₇	Hopanos C ₂₉ /C ₃₀	Olea/Hop
CCL-0,8	0,424	30,6	28,4	41,0	0,581	6,19	0,017	0,702	0,473	0,195
CCL-1,5	0,465	32,9	30,4	36,7	0,754	5,05	0,018	0,606	0,454	0,237
CCL-3	0,488	30,8	28,7	40,5	0,815	4,79	0,019	0,725	0,438	0,268
CCL-4,5	0,463	30,5	29,8	39,7	0,726	4,59	0,018	0,738	0,427	0,285
CCL-7,5	0,419	31,9	29,5	38,6	0,676	5,50	0,020	0,632	0,507	0,226
CCL-9,5	0,493	33,2	31,2	35,6	0,872	4,03	0,016	0,958	0,475	0,327
CCL-10,5	0,486	33,5	30,9	35,6	1,027	4,59	0,021	1,131	0,407	0,535
CCL-12,5	0,650	33,6	33,0	33,4	0,852	3,06	0,024	1,098	0,467	0,398
CCL-15	0,420	30,5	28,4	41,1	0,688	6,04	0,023	0,795	0,492	0,395
CCL-5	0,567	33,0	31,9	35,2	0,808	3,082	0,014	0,686	0,466	0,494

Tabla A6.10

Código de muestra	Tr 19/23	Tr 26/25	Tr24/23	Tri/Hop	Est 29/27	C ₂₉ ββ/ (ββ+αα)	C ₂₉ S/(S+R)	Ts/Tm	H ₃₁ S/(S+R)	Mor/Hop
CCL-0,8	0,135	1,074	2,88	0,143	1,065	0,360	0,505	0,617	0,593	0,175
CCL-1,5	0,152	0,931	2,88	0,213	0,917	0,430	0,507	0,673	0,593	0,174
CCL-3	0,136	0,984	2,74	0,207	1,079	0,427	0,509	0,705	0,597	0,165
CCL-4,5	0,123	1,899	2,71	0,198	1,064	0,437	0,511	0,728	0,596	0,163
CCL-7,5	0,124	0,929	2,93	0,158	1,033	0,366	0,495	0,961	0,595	0,186
CCL-9,5	0,067	0,869	2,66	0,35	0,919	0,436	0,513	0,770	0,584	0,178
CCL-10,5	0,069	0,954	2,99	0,417	0,897	0,354	0,532	0,795	0,578	0,177
CCL-12,5	0,032	0,966	2,67	0,524	0,852	0,452	0,536	0,802	0,579	0,137
CCL-15	0,159	0,862	2,92	0,171	1,128	0,320	0,494	0,787	0,585	0,220
CCL-5	0,102	0,902	2,72	0,350	0,969	0,457	0,521	0,803	0,585	0,155