



Universidad de Oviedo



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

MÁSTER EN RECURSOS GEOLÓGICOS E INGENIERÍA GEOLÓGICA

Trabajo Fin de Máster

**Biomarcadores de origen y madurez de la materia orgánica de la Formación Barcaliente y parte basal de la Formación Valdeteja en la sección de las Hoces de Valdeteja (Manto de Bodón, N de León)**

Gisela Leoz Munté

Junio 2016



Dña. Gisela Leoz Munté, autora del Trabajo Fin de Máster titulado “Biomarcadores de origen y madurez de la materia orgánica de la Formación Barcaliente y parte basal de la Formación Valdeteja en la sección de las Hoces de Valdeteja (Manto de Bodón, N de León)”, confirma que es un trabajo original y solicita su presentación en el Máster Universitario Recursos Geológicos e Ingeniería Geológica de la Universidad de Oviedo.

En Oviedo, a 6 de Junio de 2016

Fdo. Gisela Leoz Munté

La Dra. Ángeles Gómez Borrego, Investigadora científica en el Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC), y el Dr. Luis Pedro Fernández González, Profesor titular del Departamento de Geología de la Universidad de Oviedo, confirman que han tutelado el trabajo “Biomarcadores de origen y madurez de la materia orgánica de la Formación Barcaliente y parte basal de la Formación Valdeteja en la sección de las Hoces de Valdeteja (Manto de Bodón, N de León)”, realizado por Dña. Gisela Leoz Munté, y autorizan su presentación y defensa como Trabajo Fin de Máster en el Máster Universitario en Recursos Geológicos e Ingeniería Geológica de la Universidad de Oviedo.

En Oviedo, a 6 de Junio de 2016

Fdo. Ángeles Gómez Borrego

Fdo. Luis Pedro Fernández González

## AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer a mis tutores su inestimable ayuda, sin la cual la realización de esta Tesis de Máster no habría sido posible.

- A la Dra. Ángeles Gómez Borrego, por su infinita paciencia para enseñarme y guiarme a lo largo de todos estos meses de trabajo, por su comprensión, gran dedicación y por el compromiso que ha mostrado, no solamente como investigadora, sino como persona.
- Al Dr. Luis Pedro Fernández González por su cordialidad, su esfuerzo y gran labor en la orientación y realización del trabajo, y por estar dispuesto en cualquier momento y hora a resolver hasta la más pequeña duda que me pudiera surgir, con genuina dedicación y eficiencia.

A todo el personal del INCAR-CSIC que ha contribuido, de alguna forma, a la elaboración de esta memoria, en especial al departamento de Cromatografía, quienes han estado siempre dispuestos a ayudar cuando las dificultades acechaban.

Quiero hacer una especial mención a todo el personal del Área de estratigrafía del Departamento de Geología por su colaboración en la construcción del presente trabajo.

A mis compañeros y amigos de la Avenida Colón, por haber compartido conmigo algo más que un Máster.

E indudablemente quisiera dar las gracias a mis padres y a mis hermanas por alentarme y apoyarme incondicionalmente, especialmente en aquellos momentos en los que todo parecía tambalear.

# ÍNDICE

<b>RESUMEN</b> .....	<b>2</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>4</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS</b> .....	<b>6</b>
1.1 Marco geológico.....	8
<b>2. METODOLOGÍA</b> .....	<b>13</b>
2.1 La geoquímica orgánica para la determinación de origen y madurez de rocas madre.....	13
2.1.1 <i>Hidrocarburos alifáticos</i> .....	16
2.1.2 <i>Hidrocarburos aromáticos</i> .....	24
2.2 Trabajo experimental .....	28
2.2.1 <i>Trabajos de campo</i> .....	28
2.2.2 <i>Trabajos de laboratorio y gabinete</i> .....	30
2.2.2.1 Descripción y preparación de las muestras.....	30
2.2.2.2 Análisis de carbono y azufre.....	31
2.2.2.3 Extracción con disolventes orgánicos y fraccionamiento de los extractos.....	32
2.2.2.4 Análisis cromatográfico cualitativo .....	33
2.2.2.5 Análisis cromatográfico cuantitativo.....	40
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>42</b>
3.1 Estratigrafía de las secciones estudiadas en las hoces de valdeteja .....	42
3.2 Descripción de las muestras estudiadas, contenido orgánico y extractabilidad .....	47
3.3 Origen de la materia orgánica y ambiente de depósito deducido de los biomarcadores.....	54
3.3.1 <i>Diferencias de origen en los aportes</i> .....	54
3.3.2 <i>Diferencias en las condiciones redox</i> .....	60
3.4 Madurez de la materia orgánica .....	65
3.4.1 <i>Parámetros geoquímicos de madurez</i> .....	65
3.4.2 <i>Relación de los parámetros geoquímicos de madurez con parámetros ópticos</i> .....	76
<b>4. CONCLUSIONES</b> .....	<b>79</b>
<b>5. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>81</b>
<b>ANEXOS</b> .....	<b>93</b>
Anexo 1 (A1).....	93
Anexo 2 (A2).....	96
Anexo 3 (A3).....	104



## RESUMEN

Durante el Carbonífero se formaron calizas bituminosas en la cuenca de antepaís marina varisca de la Zona Cantábrica. Estas constituyen un buen ejemplo de sedimentos carbonatados acumulados en ambientes deposicionales marinos relativamente profundos, las cuales pueden presentar altos contenidos de materia orgánica y pueden llegar a ser potenciales rocas madre generadoras de hidrocarburos. A pesar de que se han realizado algunos trabajos de investigación estratigráficos y sedimentológicos en las dos formaciones (Formación Barcaliente y Formación Valdeteja) que comprenden los intervalos estudiados, la materia orgánica presente en estos sedimentos no ha recibido demasiada atención. La única excepción es el trabajo petrográfico llevado a cabo por Piñeiro (2014) centrado en los sedimentos de la Formación Barcaliente en sección de la cantera del Porma (Escama de Forcada). En este trabajo se determinó un grado de evolución de la materia orgánica cercano al final de la ventana de generación de petróleo, y el origen de esta materia orgánica altamente degradada fue difícil de establecer.

En este contexto se ha propuesto un estudio de geoquímica orgánica en estas rocas, para recopilar información acerca del origen y el grado de evolución de la materia orgánica a partir del estudio de unas determinadas moléculas orgánicas denominadas biomarcadores.

Para la realización de este estudio se eligió la sección de las Hoces de Valdeteja para la toma de muestras. Las muestras se han seleccionado a partir de las medidas de emisión espectral de rayos gamma, las cuales han permitido identificar los niveles con mayores contenidos de materia orgánica asociados a las lecturas más elevadas de U (Adams & Weaver, 1958; Myers & Wignall, 1987). El estudio se focaliza en el intervalo de transición entre las formaciones Barcaliente y Valdeteja, donde se espera que muestre diferencias respecto al ambiente deposicional, como se ha indicado en estudios previos (Bahamonde *et al.*, 1997; Barba & Colmenero, 1994). Adicionalmente se han seleccionado unas cuantas muestras del trabajo de Piñeiro (2014) para comparar los resultados obtenidos con los datos de reflectancia de la vitrinita de Piñeiro (2014) y para determinar si la madurez derivada a partir del estudio de geoquímica orgánica genera resultados similares a las medidas directas de la reflectancia de la vitrinita. Este parámetro ha sido también correlacionado con los valores de CAI del trabajo de Aller *et al.* (2005). Con estos datos y los resultados obtenidos a partir del análisis de biomarcadores se establecerá una aproximación más realista acerca del grado de madurez de la materia orgánica, de su origen y del ambiente deposicional.

Los resultados indican que la materia orgánica es principalmente autóctona en ambas formaciones, derivada de algas y fitoplancton, siendo la Formación Valdeteja la que recibe mayores contribuciones terrestres. Las condiciones redox han resultado ser más reductoras

en la Formación Barcaliente, específicamente en la sección de las hoces de Valdeteja, mientras que la Formación Valdeteja muestra un carácter más oxidante. Acorde con estos datos, se ha sugerido un ambiente de depósito marino con carácter transicional.

En cuanto al grado de madurez de la materia orgánica, la Formación Barcaliente tiene los valores más elevados, concretamente en la sección de la Cantera del Porma, mientras que la Formación Valdeteja presenta un grado de madurez inferior. Se ha determinado que en ambas formaciones se ha alcanzado la ventana de generación del petróleo, superándose su pico de generación, y que las muestras con un mayor grado de madurez se encuentran cercanas al pico de generación del gas húmedo.

## ABSTRACT

During the Carboniferous, bituminous limestones formed in the variscan foreland marine basin of the Cantabrian Zone. They constitute a good example of the organic-rich carbonate sediments that may accumulate in relatively deep marine environments and be potential source rocks for hydrocarbons. Despite the stratigraphic and sedimentological research that has been done on the two formations (namely, Barcaliente and Valdeteja Formations) that comprise the studied intervals, the organic matter they contain has attracted little attention so far. The only exception is the petrographic work carried by Piñeiro (2014) on the Barcaliente Formation in the cantera del Porma section (Forcada thrust sheet). In this work, the degree of maturation of the organic matter was determined to lie near the end of the oil-generation window, and the origin of this thermally degraded autochthonous organic matter was hard to establish.

In this context, a study of the organic geochemistry in these rocks was proposed, to gather information over the origin and the degree of evolution of the organic matter based on the study of certain organic molecules called biomarkers.

To make the study the Hoces de Valdeteja section was selected for rock sampling. Sampling was preceded by spectral gamma ray measurements, which permitted to spot the intervals with the highest organic matter content on the basis of the highest U readings (Adams & Weaver, 1958; Myers & Wignall, 1987). The study was focused on the transition interval between the Barcaliente and Valdeteja Formations, which is expected to record the change in the depositional environments between both formations, as it has been indicated by previous studies (Bahamonde *et al.*, 1997; Barba & Colmenero, 1994). Additionally, a few samples from the work of Piñeiro (2014) were included to compare the results here obtained with the vitrinite reflectance data of Piñeiro (2014) and determine whether the maturity derived from organic geochemistry yields similar results to direct measurement. This parameter has been correlated with the CAI values from the work of Aller *et al.* (2005). With these data and the results of the biomarker analysis, we sought a more realistic approach about both the maturity level of organic matter and the depositional environment as well as its origin.

The results indicate that the organic matter is mainly autochthonous in both formations, derived from algae and phytoplankton, being the Valdeteja Formation the one receiving more terrestrial contributions. The redox conditions have turned out to be more reducing at the Barcaliente Formation, specifically in the Hoces de Valdeteja section, while the Valdeteja Formation shows a more oxidizing character. According to this data, a transitional marine environment has been suggested as depositional environment.

As for the maturity level of organic matter, the Barcaliente Formation has the highest values, specifically in the cantera del Porma section, while the Valdeteja Formation shows a lower degree of maturity. It has been determined that in both formations the oil window has been reached, surpassing the oil generation peak, and that the samples with a higher maturity level are close to the wet gas generation peak.

## 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En ambientes marinos de cierta profundidad, los sedimentos carbonatados acumulados en cuencas de antepaís pueden presentar altos contenidos en materia orgánica y ser potenciales rocas madre de Hidrocarburos y (Longman *et al.*, 2011). Estas circunstancias se han dado en diversos momentos de la Historia de la Tierra (Sorkhabi, 2009), como el Paleozoico superior en relación a la orogenia Hercínica (Lash y Engelder, 2011) o el Cretácico-Eoceno en las Montañas Rocosas (orogenia Larámide), el Cáucaso, los Alpes, Zagros o Andes (Finn, 2007). En algunos casos estos depósitos corresponden a sedimentos carbonatados, como la Formación Niobrara (Longman *et al.*, 1998; Finn *et al.*, 2005) o las unidades carbonatadas y evaporíticas del terciario de la cuenca de antepaís de Zagros (Faram Ahmadhadi *et al.*, 2007).

Para que se produzca una acumulación de materia orgánica en sedimentos de estas características deben darse una serie de condiciones en la cuenca sedimentaria. Estas condiciones exigen la combinación de 2 factores:

- A. Altas tasas de productividad orgánica en las aguas marinas superficiales, que están favorecidas por los altos aportes de nutrientes que llegan desde el continente, y que suele estar acompañada de la llegada de materia orgánica terrestre.
- B. Circulación limitada de masas de agua profundas. De este modo se favorece la estratificación de dichas masas de agua, y la tasa de preservación de la materia orgánica incrementa significativamente.

Durante el Serpukhoviense y Bashkiriense inferior (Carbonífero), en la cuenca marina de antepaís varisca de la Zona Cantábrica, se depositaron distintos niveles de calizas bituminosas que constituyen buenos ejemplos de los sedimentos antes mencionados. Aparecen como calizas micríticas oscuras y laminadas con contenido fósil y bioturbación escasa a nula, y se encuentran en el Miembro San Adrián de la Formación Alba, en la Formación Barcaliente y en el delgado intervalo de depósitos de cuenca situado en la base de la Formación Valdeteja, y que es incluido en el Miembro Señares de la Formación Barcaliente por Sanz-López & Blanco-Ferrero (2012) o en la Formación Ricacabiello por Eichmüller (1986). Si bien existen diversos trabajos estratigráficos y sedimentológicos sobre estas unidades estratigráficas (Wagner *et al.*, 1971; Hemleben & Reuther, 1980; Eichmüller, 1985 & 1986), la materia orgánica existente en ellos apenas ha recibido atención, si exceptuamos un trabajo de enfoque petrográfico (Piñeiro, 2014) centrado en los sedimentos de la Formación Barcaliente en la sección de la cantera del Porma (Lámina de Forcada). Los estudios realizados en dicho trabajo mostraron un grado de evolución de la materia orgánica determinado a través de la reflectancia de la vitrinita (Rr) alrededor de

1.22%, que sitúa la sección próxima al final de la ventana de generación de petróleo. La materia orgánica contenida en esas muestras es en su mayoría autóctona, muy degradada térmicamente y de origen difícil de establecer. Otros estudios de madurez basados en el CAI (Conodont Alteration Index) indican un índice de 1.5 – 2 (Aller *et al.*, 2005) que correspondería a una reflectancia de la vitrinita equivalente ( $R_{eq}$ ) alrededor de 0.85 % (Bustin *et al.*, 1992) para la zona de estudio.

Además, las rocas carbonatadas Carboníferas de la Zona Cantábrica han cobrado interés recientemente como potencial almacén geológico de CO<sub>2</sub> (Zapatero *et al.*, 2009, CIEMAT), por lo que su estudio cada vez está tomando mayor importancia.

En este contexto se plantea un estudio de geoquímica orgánica que permite, a partir del análisis de determinadas moléculas orgánicas denominadas biomarcadores, obtener información sobre el origen y el grado de evolución de la materia orgánica. En los casos en que esta se halla térmicamente degradada de modo que sus componentes originales no son identificables, la geoquímica orgánica aún proporciona datos sobre la existencia de aportes continentales, el predominio de fitoplancton marino, o la contribución bacteriana a la materia orgánica de la roca, además de permitir establecer la madurez térmica.

El estudio se ha realizado en las capas basales de cuenca de la Formación Valdeteja (Miembro Señares de la Formación Barcaliente por Sanz-López & Blanco-Ferrero, 2012; Formación Ricacabiello por Eichmüller, 1986). En este intervalo se espera observar el registro de los cambios en el ambiente de depósito que se tradujeron en el paso entre esas dos unidades estratigráficas, las Formaciones Barcaliente y Valdeteja. Adicionalmente se han tomado algunas muestras dentro de la Formación Barcaliente. La sección elegida es la de las Hoces de Valdeteja, en la que el intervalo de estudio aflora en buenas condiciones. Según se deduce de los valores del CAI (Aller *et al.*, 2005) el grado de evolución térmica no es elevado y es similar al de la sección del Porma, en la que se realizó el estudio petrográfico de Piñeiro (2014). Las muestras se han seleccionado a partir del perfil de emisión natural de rayos gamma (GR), eligiéndose los niveles con concentraciones más elevadas de Uranio (U) que se asocian a contenidos más altos en materia orgánica (Adams & Weaver, 1958; Myers & Wignall, 1987). Además se han elegido unas pocas muestras de la Formación Barcaliente de la sección de la cantera del Porma, tomadas del trabajo de Piñeiro (2014) ya que se dispone de medidas directas de reflectancia de la vitrinita de dichas muestras, lo que permitirá determinar si la madurez derivada de la geoquímica orgánica es similar a la medida directa.

Los objetivos específicos que se plantean son:

- Determinar el contenido orgánico de las rocas carbonatadas de la parte inferior de la Formación Valdeteja en la sección de las Hoces de Valdeteja
- Realizar un estudio de los principales biomarcadores moleculares en esta sección (Formación Barcaliente y Formación Valdeteja) y determinar las implicaciones sobre el ambiente de depósito y los aportes orgánicos que se derivan de ellos.
- Comparar estos biomarcadores con los de la Formación Barcaliente en la sección de la cantera del Porma y establecer similitudes y diferencias.
- Determinar el grado de evolución de la materia orgánica a partir de biomarcadores en la sección de las Hoces de Valdeteja (HV) y la cantera del Porma y compararlos con resultados derivados de otros indicadores.

### **1.1 MARCO GEOLÓGICO**

La Zona Cantábrica se sitúa en el núcleo de Arco Ibero-Armoricano, y constituye la zona externa del Macizo Hespérico en el NO de la Península Ibérica. Durante el Carbonífero formó parte de una cuenca de antepaís desarrollada en el flanco meridional del Orógeno Varisco (foreland and thrust belt), en la cual se acumularon potentes sucesiones sedimentarias de carácter marino, costero y continental (Marcos & Pulgar, 1982; Colmenero *et al.*, 2002; Bahamonde *et al.*, 2015). Los depósitos costeros a continentales contienen capas de carbón que han sido explotadas en diversas cuencas carboníferas, entre las que se cuenta la más importante de España, la Cuenca Carbonífera Central, situada en la unidad geológica homónima, perteneciente a la Zona Cantábrica.

En la Zona Cantábrica domina una tectónica tipo epitelial (*thin-skinned*; De Sitter, 1962; Julivert, 1971; Pérez-Estaún *et al.*, 1988), que se traduce en la aparición de importantes mantos de cabalgamiento y escamas o láminas (Julivert, 1971) y en un metamorfismo de muy bajo grado (Pérez-Estaún *et al.*, 1988). Este sector ha sido dividido en varios dominios geológicos, basados en sus características estructurales y estratigráficas (Julivert, 1971; Pérez-Estaún *et al.*, 1988). Estos dominios son, desde las partes más internas hacia el núcleo del arco las Unidades de Somiedo-Correcilla, La Sobia-Bodón, Aramo, la Cuenca Carbonífera Central, el Manto del Ponga, los Picos de Europa y la unidad Pisuerga-Carrión, aunque recientemente se ha propuesto una nueva división (Alonso *et al.*, 2009) que se ha tomado como referencia para este trabajo (Fig. 1).

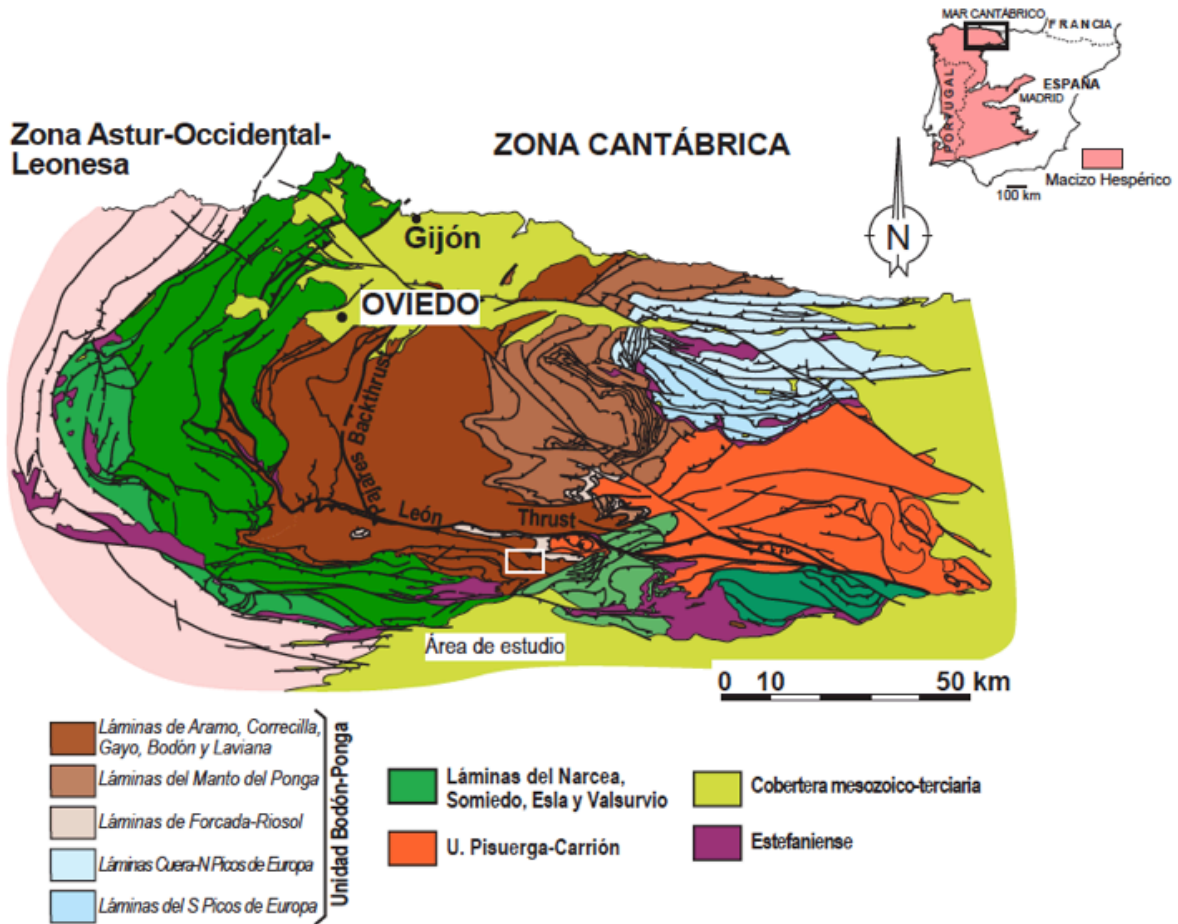


Fig.1. Mapa geológico con la nueva división propuesta por Alonso et al. (2009), y ubicación de la zona estudiada en este trabajo.

La sucesión carbonífera de la Zona Cantábrica presenta un espesor considerable, alcanzando varios miles de metros. A excepción de la Unidad del Pisuerga-Carrión, su estratigrafía puede describirse en base a los siguientes tramos (Colmenero *et al.*, 2002; Fig. 2):

- Tramo inferior de edad Missisipiense (Tournaisiense, Viséense y Serpukhoviense). Está formado por depósitos de naturaleza condensada, con escasa potencia (apenas unas decenas de metros) y gran uniformidad lateral que constituyen las formaciones Baleas, Vegamián y Alba. La Formación Baleas (Tournaisiense) consta de calizas claras bioclásticas y es sustituida lateralmente, y en algunos puntos cubierta, por la Formación Vegamián, integrada principalmente por lutitas negras. La Formación Alba (Viséense-Serpukhoviense) se dispone sobre las anteriores y consta de calizas nodulosas rojas (*griotte*), lutitas rojas, radiolaritas y en la parte superior, calizas oscuras, similares a las de la Formación Barcaliente suprayacente y lutitas con intercalaciones calcáreas.



- El tramo intermedio está formado por una unidad muy característica, la Formación Barcaliente (Wagner *et al.*, 1971), de edad Serpukhoviense - Bashkiriense inferior (Wagner *et al.*, 1971; Sanz-López *et al.*, 2013), que consta fundamentalmente de calizas micríticas (mudstone) gris oscuras, de aspecto tableado, laminadas, pobres en fauna y bioturbación, y con niveles ricos en evaporitas en la parte superior que aparecen en muchas localidades cubiertas por brechas (Brecha del Porma; Reuther, 1977). La Formación Barcaliente presenta un espesor relativamente constante (250-300 m) que disminuye hacia el núcleo del arco; en dirección contraria, hacia las partes más internas de la Zona Cantábrica (Sinclinal de Alba), la formación se interdigita con turbiditas terrígenas (Formación Olleros; Wagner *et al.*, 1971).

REUTHER, 1977		SANZ-LÓPEZ Y BLANCO FERRERA, 2012			
Fm. Valdeteja	"Sündrand"	Fm. Valdeteja	Fm. San Emiliano	Ki	BASHKIRIENSE
Fm. Barcaliente		Fm. Barcaliente	Fm. Olleros	Al	
caliza nodular	Lutitas entomozoidos	Mb. Millaró	Mb. Olaja	Cho	SERPUKHOVIENSE
Mb. San Adrián	Fm. Alba	Mb. San Adrián		Am	MISIPIENSE
Fm. Alba		Mb. Canalón		Pe	
		Mb. Lavandera			
		Mb. Gorgera			
		Baleas	Fm. Vegamián		TOURNAI-SIENSE
			Fm. Baleas		
		Fm. Ermita			FAMEN. SUP. DEV.

Fig.2. Esquema cronoestratigráfico de la sucesión Carbonífera de la Zona Cantábrica válido para la zona de estudio (tomado de Sanz-López & Blanco-Ferrero, 2012).

- El tramo superior, presenta marcadas variaciones laterales de facies. Comienza con un intervalo calcáreo denominado Formación Valdeteja (Wagner *et al.*, 1971), constituido por calizas grises claras, masivas, intervalos de calizas y calizas margosas estratificadas con un contenido fósil variable, y brechas calcáreas de clastos variados. Este conjunto se dispone sobre las calizas laminadas de la Formación Barcaliente bien directamente, o bien mediante un delgado intervalo de calizas bien estratificadas con el que presentan tránsito lateral (Fig.3). Este intervalo es asimilado por unos autores a la Formación Valdeteja, denominándolo informalmente como las “capas de cuenca de la Formación Valdeteja”, mientras que otros (Eichmüller, 1986) lo adscriben a la Formación Ricacabiello o lo incluyen en la Formación Barcaliente como un miembro (Miembro Señares; Sanz-López *et al.*, 2013). La Formación Valdeteja presenta una edad Bashkiriense definida en base a fusulínidos y tiene un techo diacrónico, siendo cubierta y reemplazada lateralmente por sucesiones principalmente siliciclásticas que llegan a alcanzar varios miles de metros de espesor y cuyo techo llega a alcanzar una edad Myachkoviense (Moscoviense superior) en el techo. Estas sucesiones constan principalmente de lutitas y areniscas, que en algunas localidades son de carácter turbidítico en la base. Por encima de estos niveles basales, comienzan a intercalarse niveles de calizas localmente potentes y capas de carbón. La frecuencia y el espesor de las calizas y capas de carbón siguen pautas contrarias, volviéndose las primeras más escasas y delgadas hacia el techo, mientras que las segundas se hacen más comunes y potentes. Este tramo superior presenta cambios litológicos y de facies muy acentuados y comprende distintas unidades litoestratigráficas, entre las que se encuentran la Formación San Emiliano en las láminas de Bodón y del Aramo, los grupos Lena y Sama en la Cuenca Carbonífera Central (Lámina de Laviana), y las formaciones Ricacabiello, Beleño, Escalada y Fito en el Manto del Ponga .

Las muestras estudiadas en este trabajo se sitúan en la zona enmarcada en rojo en el mapa de la Fig. 3a, y corresponden a la Formación Barcaliente y a las capas basales de la Formación Valdeteja (Miembro Señares o Formación Ricacabiello) en la lámina de Bodón, mientras que las muestras procedentes del trabajo de Piñeiro se sitúan en la lámina de Forcada (Cantera del Porma), ambas zonas pertenecientes a la Unidad de Bodón-Ponga según Alonso *et al.* (2009).

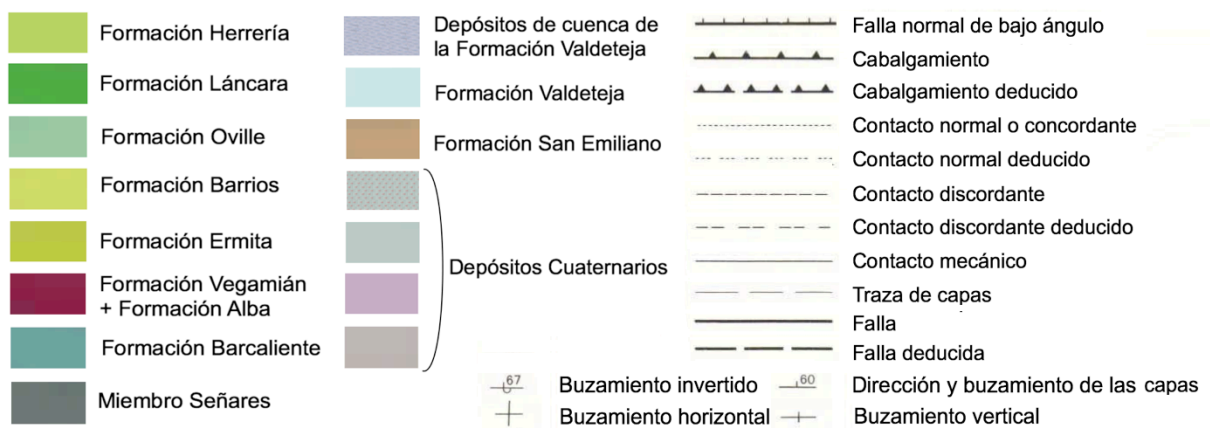
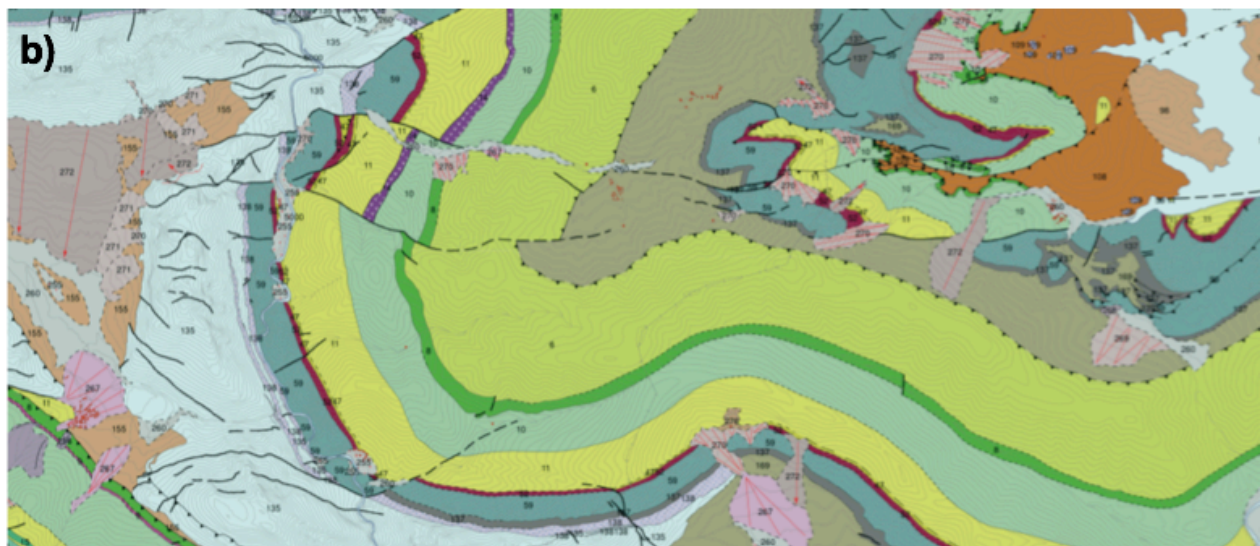
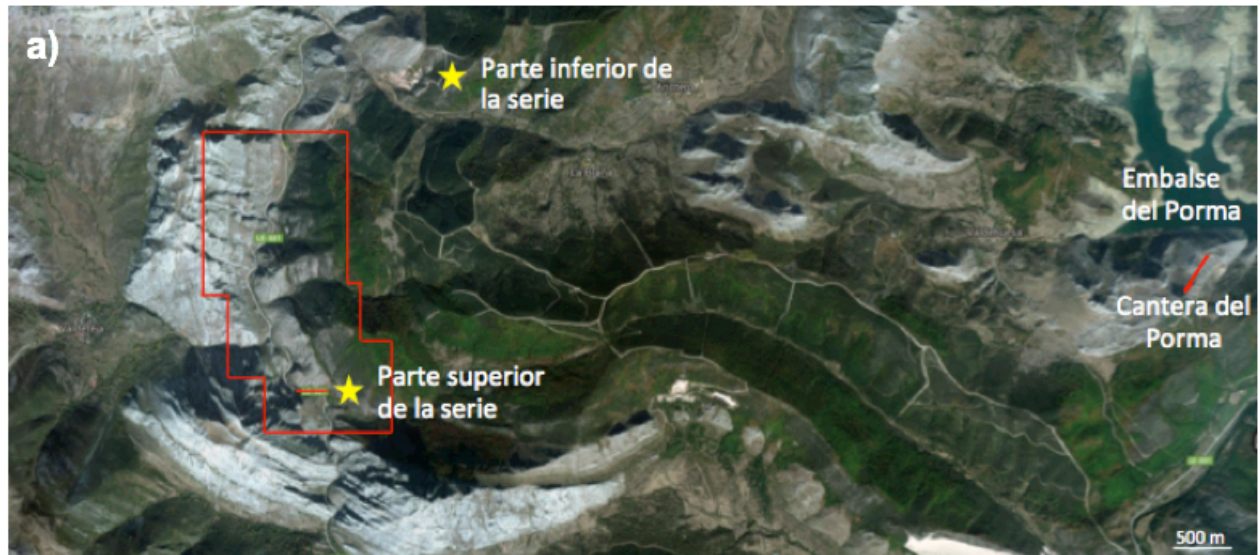


Fig. 3 (a) Imagen de satélite de la zona estudiada; el recuadro rojo engloba el área muestreada para la realización de este trabajo (Fuente: Google earth). (b) Mapa geológico de la zona (Merino-Tomé, O. (2014). Mapa Geológico Digital continuo E. 1: 50.000, Zona Cantábrica (Zona-1000). GEODE)

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1 LA GEOQUÍMICA ORGÁNICA PARA LA DETERMINACIÓN DE ORIGEN Y MADUREZ DE ROCAS MADRE

La geoquímica orgánica se dedica al estudio de sedimentos orgánicos mediante técnicas de análisis químico con diferentes objetivos, que varían desde el nivel elemental hasta el nivel molecular e incluye productos derivados de su transformación, bien de forma natural (petróleos y bitúmenes pesados) o de su procesado industrial (aceites de esquistos). De modo más específico se asocia al estudio de moléculas orgánicas que se han preservado en los sedimentos y rocas sedimentarias a lo largo de su historia geológica, permitiendo hacer consideraciones sobre el medio sedimentario, el nivel de biodegradación sufrida y el origen de los aportes, así como su grado de transformación diagenética, su grado de evolución y aspectos sobre la mineralogía y edad de la roca generadora. La geoquímica orgánica es una disciplina en rápido crecimiento, ligada al perfeccionamiento técnico de la cromatografía de gases (GC) y cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC-MS) que permiten detectar y cuantificar con cada vez mayor fiabilidad moléculas complejas. Su aplicación ha ocupado un papel primordial en la prospección de hidrocarburos debido a la posibilidad de identificar las mismas moléculas en los crudos y en los extractos de las rocas madre, lo que ha permitido establecer correlaciones entre ellos y orientar la búsqueda de nuevos recursos (Peters *et al.*, 2005). Otras técnicas analíticas menos específicas como Rock-Eval (Espitalié *et al.*, 1977; 1984), infrarrojos, resonancia magnética nuclear, etc..., no permiten establecer este tipo de relaciones.

Los biomarcadores son fósiles moleculares derivados de compuestos bioquímicos, particularmente lípidos, presentes en organismos vivos que han sufrido transformaciones limitadas durante su historia geológica de modo que todavía se identifica su estructura original. Estas transformaciones son fundamentalmente una pérdida de radicales, aromatización, y condensación ligadas al proceso de eliminación de compuestos volátiles (CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O) con el aumento de la evolución (Tissot & Welte, 1984). Al aumentar el grado de evolución, estas moléculas pierden muchas de las características heredadas de los organismos vivos, y por tanto su carácter de biomarcadores.

Los parámetros de fuente u origen son aquellos que proporcionan información acerca del origen de la materia orgánica presente en la roca, que está estrechamente relacionado con el ambiente de depósito en el que se ha generado. Los biomarcadores tienen diferente grado de especificidad, así los *n*-alcanos están presentes en todo tipo de organismos aunque dependiendo del mismo, predominan compuestos con mayor o menor longitud de cadena.

Otros compuestos como los hopanos, son específicos de microorganismos, mientras que dependiendo del número de carbonos los esteranos pueden derivar de algas o plantas terrestres. Repasar todos los posibles biomarcadores excede los objetivos de este trabajo, por tanto se explicarán a continuación las principales familias de compuestos que se han identificado en las muestras estudiadas y el significado de estos biomarcadores.

Algunos biomarcadores se pueden relacionar con un taxón específico (por ejemplo dinosteranos con dinoflagelados, oleanano con plantas angiospermas, hopanoides con microorganismos) y por tanto su presencia en el sedimento estará condicionada a aquellos hábitats en los que los organismos de los que derivan tengan su distribución preferente. Además si un determinado taxón tiene una distribución limitada en el registro geológico, su presencia en un determinado sedimento le confiere un valor añadido como criterio cronoestratigráfico.

Los parámetros de madurez térmica describen el progreso de las reacciones impulsadas por el calor que transforman la materia orgánica. A medida que aumenta su grado de evolución los compuestos bioquímicos se transforman en otros de mayor estabilidad. Las concentraciones de compuestos estables e inestables térmicamente de diferentes familias permiten inferir el grado de madurez de la materia orgánica.

Los procesos térmicos generalmente asociados con el enterramiento del sedimento convierten parte de esta materia orgánica en petróleo y en último lugar en gas, dejando un residuo rico en carbono. Se describen tres estadios de evolución de la materia orgánica dependiendo de su relación con la ventana de generación del petróleo (Fig.4):

- **Inmadura** (etapa de diagénesis). En ella se consolida el sedimento y se inicia el enterramiento de la materia orgánica; Se produce un aumento ligero del pH y un descenso del Eh, e incluye alteración biológica (microbial), física y química de la materia orgánica, pero sin un efecto de la temperatura pronunciado. El hidrocarburo más importante formado en esta etapa es el metano de origen biogénico ( $\text{CH}_4$ ), aunque también se generan  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y compuestos heteroaromáticos pesados durante los últimos estadios de la diagénesis. La reflectancia de la vitrinita ( $R_r$ ) es  $< 0.5$  (Tissot & Welte, 1984) y corresponde en los carbones al rango de lignito y carbón sub-bituminoso.
- **Madura** (etapa de catagénesis). En esta etapa la presión y la temperatura aumentan considerablemente, alcanzando niveles de 50 a 150 °C y de 300 a 1500 bares respectivamente. Se sigue expulsando el  $\text{H}_2\text{O}$  de la roca y decrece su porosidad y



permeabilidad. Se genera petróleo líquido ( $R_r = 0.5$  a  $1.35$  %), situándose el pico de generación alrededor de  $R_r = 0.7$  % y “gas húmedo” (hasta  $R_r \approx 2.0$  %), así como cantidades variables de metano, dependiendo del tipo de materia orgánica. La desaparición de las cadenas alifáticas y la alineación y crecimiento de las unidades gráficas básicas en el querógeno marca el final de la catagénesis. Se corresponde en los carbones con el rango de carbón bituminoso.

- **Post-madura** (etapa de metagénesis). Última etapa de evolución de los sedimentos antes del metamorfismo, en la que la materia orgánica ha sido calentada a temperaturas y presiones suficientemente elevadas para que se produzca el craqueo térmico de los hidrocarburos, generándose solo metano (“gas seco”). El final de la pervivencia del metano como gas seco se sitúa a  $R_r \approx 3.5$  a  $4.0$  % y corresponde al rango de antracita en los carbones.

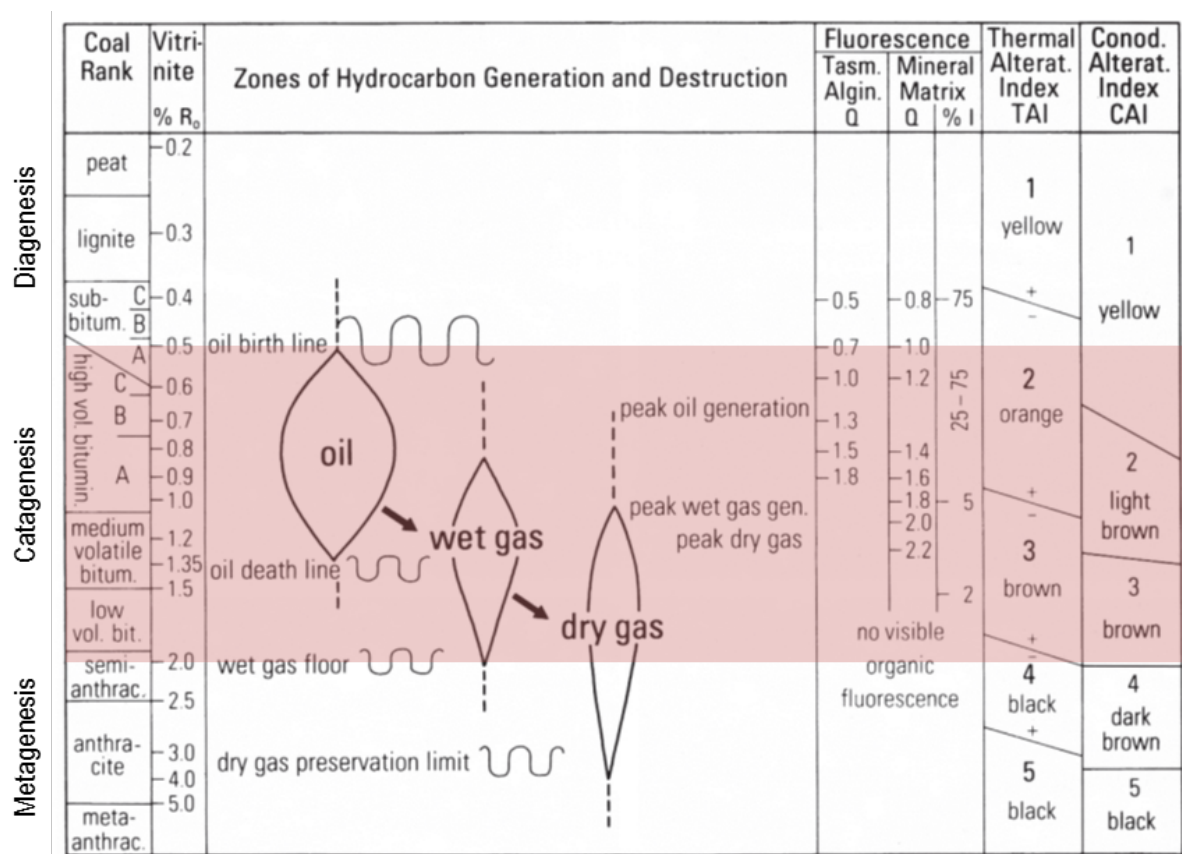


Fig. 4. Estadios evolutivos de la materia orgánica determinados a partir de distintos parámetros ópticos en relación con la producción de petróleo y gas (Taylor et al., 1998). En rojo se ha sombreado el estadio de la catagénesis.

Tradicionalmente se distinguen dos fracciones en la materia orgánica dependiendo de su solubilidad en disolventes orgánicos convencionales (Durand, 1980): querógeno (insoluble) y bitumen (soluble). Esta última fracción, en la que se encuentran los hidrocarburos libres, será el objeto fundamental de este trabajo.

Los hidrocarburos pueden agruparse en dos grandes clases: hidrocarburos alifáticos (incluyendo alcanos y alquenos), e hidrocarburos aromáticos. Estos últimos presentan la propiedad de que los electrones de los enlaces dobles son libres de circular alrededor de un enlace a otro (deslocalización electrónica), confiriendo a la molécula una estabilidad mayor que si permaneciesen fijos, como ocurre en los hidrocarburos alifáticos. A continuación se repasan los principales compuestos que se utilizarán en este trabajo como indicadores de origen o de madurez.

### **2.1.1 Hidrocarburos alifáticos**

Los alcanos, parafinas o hidrocarburos saturados son compuestos que se caracterizan por ser moléculas estables de carbono e hidrógeno que contienen únicamente enlaces simples en las uniones de su estructura, y siguen la fórmula  $C_nH_{2n+2}$  (**A3, I**). Aquellos que muestran una disposición lineal de sus átomos de carbono son los *n*-alcanos o *n*-parafinas. Cuando muestran una disposición no-lineal se conocen como alcanos ramificados, entre los que se encuentran los isoprenoides acíclicos (**A3, II**), presentes en todo tipo de crudos y rocas madre. Estos compuestos se pueden ciclar formando compuestos con uno, o más ciclos para formar los cicloalcanos o naftenos, cuya fórmula general es  $C_nH_{2n}$ . (**A3, II-V**).

Los *n*-alcanos se encuentran presentes en plantas y otros organismos como tales o en forma de ácidos grasos que se transforman en *n*-alcanos con la evolución. Son los compuestos más usados en la determinación del origen y madurez de la materia orgánica por su fácil identificación. Su utilidad como indicadores de origen se basa en que las plantas vasculares presentan preferentemente *n*-alcanos de longitud de cadena larga ( $C_{27}$ - $C_{31}$ ) con fuerte predominio impar (Tissot *et al.* 1977), mientras que en las algas acuáticas predominan *n*-alcanos  $C_{15}$ - $C_{21}$  con ligero predominio impar (Clark & Blumer, 1967; Youngblood *et al.* 1971). En ambientes hipersalinos y en algunos sedimentos carbonatados es frecuente que exista predominio de *n*-alcanos con número par de carbonos (ten Haven *et al.*, 1985; Albaigés *et al.* 1986).

Tabla 1. Parámetros basados en hidrocarburos lineales.

Alcanos e isoprenoides acíclicos	Parámetros de Origen, aporte de materia orgánica y ambiente deposicional				
	Parámetro	Especificidad	Significado	Medida	Referencia
	$nC_{15}, nC_{17}, nC_{19}$	Baja	Altas proporciones típicas de algas, indicador de ambientes acuáticos (marino y/o lacustre)	TIC o traza m/z 57 + Factor	Gelpi <i>et al.</i> (1970), Tissot & Welte (1984), Reed <i>et al.</i> (1986), Longman & Palmer (1987), Hoffmann <i>et al.</i> (1987), Jacobson <i>et al.</i> (1988)
	$nC_{27}, nC_{29}, nC_{31}$	Baja	Altas proporciones típicas de plantas superiores, indicador de aportes terrestres.	TIC o traza m/z 57 + Factor	Eglinton & Hamilton (1967), Tissot & Welte (1984)
	$TAR = (nC_{27} + nC_{29} + nC_{31}) / (nC_{15} + nC_{17} + nC_{19})$ $TAR(l) = (nC_{27} + nC_{29} + nC_{31}) / (nC_{21} + nC_{17} + nC_{19})$	Moderada; Sensible a biodegradación y madurez térmica	Ratio terrigenos/ acuáticos; se utiliza como indicador de la contribución relativa de organismos terrigenos y acuáticos. Mayor utilidad en sedimentos jóvenes.	TIC o traza m/z 57 + Factor	Moldowan <i>et al.</i> (1985), Derenne <i>et al.</i> (1988), Meyers (1997)
	Pr / Ph	Baja debido a interferencias con madurez térmica y aportes externos	Indicador de condiciones redox en la roca madre. (<1 en condiciones anóxicas y reductoras; >3 ambientes terrestres). Aumenta con el rango por generación preferente de Pr.	TIC o traza m/z 57 + Factor	Brooks <i>et al.</i> (1969), Powell & McKirdy (1973)
	Pr / (Pr + Ph)	Baja debido a interferencias con madurez térmica y aportes externos	Indicador de condiciones redox en la roca madre. Incrementa con los aportes de arcillas al incrementar los diasteranos.	TIC o traza m/z 57 + Factor	Moldowan <i>et al.</i> (1994b), Moldowan <i>et al.</i> (1986)
	OEP: $nC_{15} - nC_{35}$	Moderada; ajustable a diferentes rangos de carbonos.	Odd-to-even preference index: Predominio de n-alcanos impares frente a pares. Predominio par en ambientes hipersalinos	TIC o traza m/z 57 + Factor	Scalan & Smith (1970)
	$n-C_{17} / n-C_{18};$ $n-C_{16} / n-C_{18}$	--	Predominio abreviado de n-alcanos impares frente a pares (simplificado) y eliminación preferente de $n-C_{16}$ frente a $n-C_{18}$ .	TIC o traza m/z 57 + Factor	Trabajo propio
	$ACL = (nC_{14} \cdot 14 + nC_{15} \cdot 15 + \dots + nC_{35} \cdot 35) / (nC_{14} + nC_{15} + \dots + nC_{35})$	Baja, pero permite detectar cambios en secuencias continuas de mayor o menor aporte terrígeno	Average chain length; Longitud media de cadena basada en la concentración de n-alcanos con diferente número de carbonos.	TIC o traza m/z 57 + Factor	Poynter & Eglinton (1990)
Carbon preference index= $CPI = [(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}) / (C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}) + (C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}) / (C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34})] / 2$  $CPI (1) = 2 \cdot (C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29}) / [C_{22} + 2 \cdot (C_{24} + C_{26} + C_{28}) + C_{30}]$	Moderada; Susceptible a interferencias de fuente y biodegradación	Se aproxima a 1 al aumentar la madurez por generación de alcanos sin preferencia. Se puede ajustar para incluir cualquier rango específico de número de carbonos. <1 = poco usual, bitúmenes de carbonatos o ambientes hipersalinos. Valores extremos indican poca madurez térmica.	TIC o traza m/z 57 + Factor	Bray & Evans (1961)	

Además, las cadenas de  $n$ -alcanos se acortan al aumentar el grado de evolución. De este modo, basándose en la concentración relativa de los  $n$ -alcanos, mediante los cocientes entre  $n$ -alcanos de longitud larga y media-baja (Terrestrial-Aquatic-Ratio: TAR), además de por las medidas de la preferencia impar/par (CPI, OEP; Tabla 1), se puede obtener información acerca de la presencia de aportes terrestres a la cuenca o del predominio de



material autóctono, así como de la madurez relativa de extractos y aceites si éstos tienen un origen común. En general tanto el Carbon Preference Index (CPI) como las relaciones Odd-to-Even Preference (OEP) se aproximan a 1 al aumentar el grado de evolución debido a la liberación de hidrocarburos sin preferencia a partir del querógeno. También disminuyen los valores de TAR con la madurez al generarse hidrocarburos de cadena más corta por craqueo térmico. De modo que estos índices cobran mayor interés como indicadores de origen cuando los sedimentos tienen un grado de evolución similar y como indicadores de grado de evolución cuando los sedimentos tienen un origen similar.

El Pristano (**A3, II**) y el Fitano (**A3, IV**), también ampliamente utilizados por su facilidad de identificación, y por estar presentes en todo tipo de organismos fotosintéticos, son alcanos ramificados (isoprenoides acíclicos regulares, formados por la unión de diversas moléculas de isopreno; **A3, III**). Su utilidad como biomarcadores se basa en que ambos derivan del fitol, cadena lateral de la clorofila, siguiendo rutas diferentes. El Pristano se forma en condiciones oxidantes y tras reacciones de decarboxilación mientras que el fitano se genera bajo condiciones reductoras, por hidrogenación y deshidratación; el cociente entre ambos se usa como indicador de la oxicidad del ambiente de depósito (Brooks *et al.*, 1969; Powell & McKirdy, 1973). Aunque precursores de estos compuestos se han detectado en otro tipo de organismos (ten Haven *et al.*, 1987; Koopmans *et al.*, 1999), la presencia dominante de organismos fotosintéticos en la mayoría de los ambientes formadores de rocas madre hace que este cociente continúe siendo ampliamente utilizado. Durante los primeros estadios de la catagénesis se liberan nuevos isoprenoides, con preferencia del pristano sobre el fitano, con lo cual la relación aumenta con la madurez (Rashid, 1979). Las relaciones isoprenoide/*n*-alcano, para el par de compuestos que eluyen cerca en los cromatogramas Pr/*n*-C<sub>17</sub> y Fi/*n*-C<sub>18</sub> también se han utilizado como indicadores de condiciones Redox mediante el diagrama de Shanmugam (1985), que permite establecer zonas oxidantes y reductoras en función de los valores de estos parámetros, y también ordenar las muestras según su madurez relativa o biodegradación relativa. Con el aumento de la madurez, se generan más *n*-alcanos que isoprenoides, mientras que los isoprenoides son más resistentes a la biodegradación.

Los terpenoides están constituidos por la unión de unidades básicas de isopreno (**A3, III**) que se encuentra en todos los organismos. El nombre que los define hace referencia al número básico de moléculas de isopreno que forman la estructura. Dentro de ellos, se han identificado varias familias de triterpenoides (formados por la unión de 6 moléculas de isopreno C<sub>30</sub>) de los cuales los más importantes son los hopanos (**A3, XI** y **XIII**) y esteranos (**A3, XIV** y **XV**) ampliamente utilizados como indicadores de origen y madurez (Seifert & Moldowan, 1978 & 1980). También se han identificado varios seterterpenoides (formados por 5 moléculas de isopreno C<sub>25</sub>) con estructura de queilantano (**A3, VI**). La identificación de

los hopanos y queilantanos se realiza en el fragmentograma con ión molecular  $m/z$  191 ya que todos ellos tienen una estructura similar en los tres hexaciclos dando un ión prominente de masa molecular 191 al fragmentarse el compuesto en el espectrómetro de masas.

Los queilantanos, con una estructura tricíclica, se han identificado preferentemente en sedimentos marinos, e inicialmente se asociaron a algas de la familia Tasmanaceae ya que se encontraron en grandes cantidades en rocas constituidas casi exclusivamente por este alga en Tasmania (Aquino Neto *et al.*, 1982; Greenwood *et al.*, 2000). Sin embargo su origen se considera incierto ya que se han encontrado en casi todos los bitúmenes del Arqueozoico (Brocks *et al.* 2003) y son muy abundantes en esponjas (Ungur & Kulcitki, 2009). Los isómeros de esta serie van del  $trC_{19}$  al  $trC_{29}$ , con la ausencia de  $trC_{22}$  y  $trC_{27}$  que son configuraciones menos favorecidas biológicamente. Para queilantanos con más de 26 átomos de carbono, se observa doble pico correspondiente a las configuraciones S y R en el Carbono C-22.

Los hopanos son triterpenoides pentacíclicos cuya estructura está formada por 4 anillos hexagonales unidos a 1 molécula de ciclopentano (**A3, XI y XIII**). Los hopanos, que aparecen en la mayor parte de muestras geológicas, tienen su precursor en el Diplotene ( $C_{30}$ ) o bacteriohopanetetrol ( $C_{35}$ ), ambos con función de rigidificadores de las membranas de las paredes celulares de bacterias y cianobacterias (Ourisson *et al.* 1979). La denominación de los isómeros de los hopanos (compuestos con la misma estructura y fórmula molecular, pero con distinta posición de los grupos funcionales) hace referencia a la posición de los átomos de Hidrógeno (H) en los carbonos C-17 y C-21. En estas posiciones  $\alpha$  o  $\beta$  indica que el H se dispone por debajo o por encima respectivamente del plano en el que está configurada la molécula. Además, los hopanos con más de 30 átomos de carbono tienen un centro quiral en C-22, con 4 sustituyentes distintos ubicados en distintos planos, que permite la formación de isómeros ópticos especularmente idénticos (epímeros), que se diferencian en su actividad óptica ya que uno produce rotación de la luz polarizada a la derecha (dextrógira = R) y el otro rota la luz polarizada hacia la izquierda (levógira = S).

Los hopanos son mayoritariamente biosintetizados con la configuración  $17\beta(H)$ ,  $21\beta(H)$  (Ourisson *et al.*, 1979), que pasa a configuraciones más estables  $17\beta(H)$ ,  $21\alpha(H)$  - (moretanos) (**A3, XII**) y finalmente  $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$  - (hopanos), con el aumento del grado de madurez (Ensminger, 1977). El orden de estabilidad térmica es  $\beta\beta < \beta\alpha < \alpha\beta$  (Fig. 5). En los hopanos de  $C_{31}$  a  $C_{35}$  las posiciones del centro quiral C-22 también tienen distinta estabilidad, siendo S más estable térmicamente (Ensminger *et al.*, 1974). En hopanoides biológicos ( $\beta\beta$ ), solamente se han detectado los isómeros con configuración 22R. En la configuración geológica ( $\alpha\beta$ ) la proporción relativa de epímero S aumenta con el grado de

evolución alcanzándose el equilibrio para valores 0.56 a 0.57 (Ensminger *et al.*, 1974). La tabla 2 recoge los principales parámetros de madurez basados en cocientes entre hopanos de diferente estabilidad térmica. La mayoría de ellos tienen su ámbito de aplicación para rocas inmaduras a moderadamente maduras, alcanzándose en general la estabilidad en el máximo de generación de petróleo ( $R_r \approx 0.75 \%$ ).

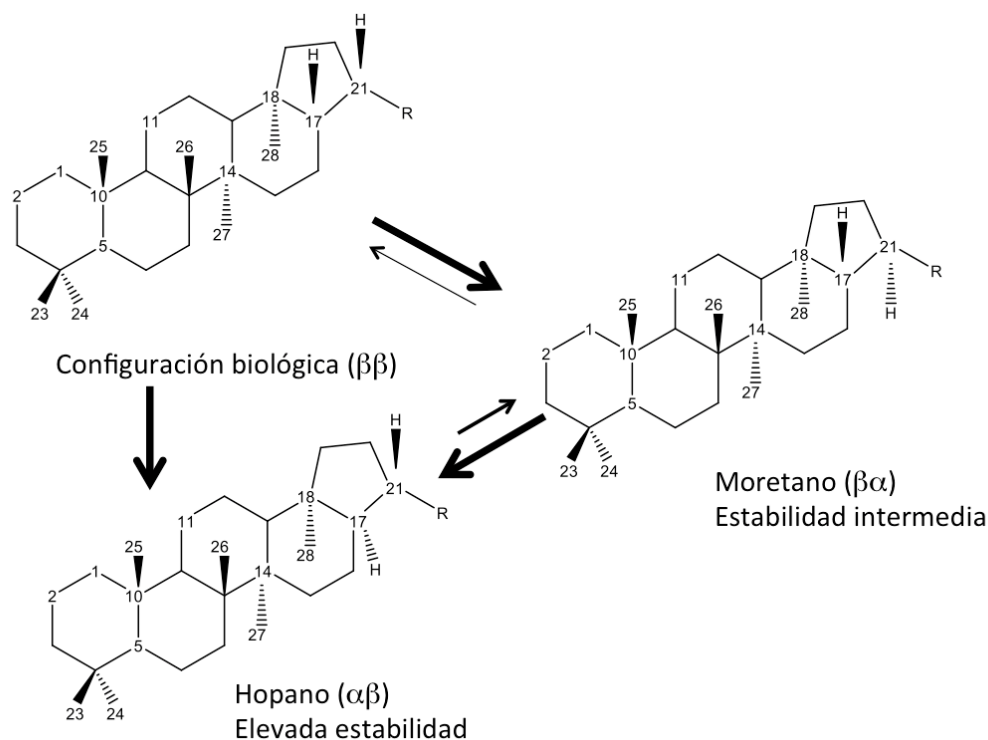


Fig. 5. Estructura de los hopanos y transformación al pasar de menor a mayor estabilidad.

Algunos hopanos tienen el esqueleto de carbono ligeramente modificado; este es el caso de Ts (18 $\alpha$  (H)-22,29,30- trisnorhopano), que tiene un grupo metil unido al carbono en posición C-17 en lugar de al de posición C-18 (**A3, IX**), considerándosele un marcador asociado al origen que podría derivar de alguna fuente alternativa. Ts ha mostrado ser más abundante en rocas siliciclásticas que en carbonatadas y, aunque no está probado, su formación podría estar ligada al efecto catalítico de los minerales de la arcilla (McKirdy *et al.*, 1983). El Tm (17 $\alpha$  (H)-22,29,30- trisnorhopano), en cambio es un hopano regular (**A3, X**) derivado de la rotura de la cadena lateral del C<sub>29</sub> $\alpha\beta$ . Ts es más estable térmicamente que Tm (Seifert & Moldowan, 1978) y la relación Ts/Tm aumenta al aumentar la madurez del sedimento. Un significado similar tiene la relación C<sub>29</sub>Ts/C<sub>29</sub> $\alpha\beta$  aunque esta relación varía de forma menos marcada que la Ts/Tm (Fowler & Brooks, 1990). La mayor presencia de isómeros C<sub>35</sub> comparados con C<sub>34</sub> se considera un reflejo de las condiciones redox del medio, preservándose preferentemente C<sub>35</sub> en condiciones reductoras. El perfil de concentraciones relativas de homopanos (C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub>) también se utiliza para establecer diferencias ambientales entre sedimentos y rocas relacionadas (Ourisson *et al.*, 1979).

Tabla 2. Parámetros basados en hopanos y tricicloterpanos.

Parámetros de origen, aporte de materia orgánica y ambiente deposicional				
Parámetro	Especificidad	Significado	Medida	Referencia
$C_{29}$ Índice de hopanos = $C_{29} / C_{30}$ ( $\alpha\beta$ ) (hopanos)	Moderada; afectado por interferencias de madurez térmica.	Tándem con $C_{35}/C_{34}$ ; Indicador de sedimentos marinos vs. lacustres; $\geq 0.6$ rocas carbonatadas y margas en ambiente anóxico; inferior para otro tipo de rocas.	Traza m/z 191	Peters & Moldowan (1993)
$C_{35}$ Índice de homohopanos = $C_{35} / C_{34}$ ( $\alpha\beta$ ) (hopanos); $C_{35}S / C_{34}S$	Moderada; afectado por interferencias de madurez térmica.	Indicador de potencial redox en sedimentos marinos durante la diagénesis; $>0.8$ = rocas madre carbonatadas marinas; $<0.6$ = rocas madre de ambientes terrestres y condiciones mas óxicas.	Traza m/z 191	Ourisson <i>et al.</i> (1979), Ourisson <i>et al.</i> (1984), Rohmer (1987)
$C_{31} / C_{30}$ ( $\alpha\beta$ ) , también expresada como $C_{31}R / H$	Moderada	Útil en la distinción de ambientes deposicionales marinos y lacustres; valores altos $<0.25$ indican ambientes marinos y/o carbonatados.	Traza m/z 191	Peters & Moldowan (1993)
Índice de oleanano= $Oleanane / C_{30}H = OI / (OI + H)$	Muy alta	Para aportes de plantas superiores (angiospermas). Útil en sedimentos posteriores al Cretácico para determinar origen de los crudos	Traza m/z 191	Grantham <i>et al.</i> (1983), Haven & Rullkötter (1988)
Índice de gammacerano = $G = G / (G + C_{30}H)$	Alta	Para estudiar la estratificación de la columna de agua durante el depósito; comúnmente debido a hipersalinidad.	Traza m/z 191	Sinninghe Damsté <i>et al.</i> (1995)
Ratios de tricicloterpanos = $trC_{22} / trC_{21}, trC_{24} / trC_{23}, trC_{26} / trC_{25}$	Moderada para correlación de aceites, y para predecir ambiente deposicional.	Diferencia distintas fuentes y evalúa la extensión de la madurez térmica y biodegradación de los extractos; valores mayores $C_{22}/C_{21}$ y $C_{24}/C_{23}$ indica extractos derivados de rocas carbonatadas; $C_{26}/C_{25}$ diferencia origen marino y lacustre.	Traza m/z 191	Aquino Neto <i>et al.</i> (1983), Moldowan <i>et al.</i> (1983), De Grande <i>et al.</i> (1993)
Parámetros de madurez				
Isomerización de homohopanos = $22S / (22S + 22R)$ ; $C_{31}, C_{32}, C_{33}, C_{34}, C_{35}$ (respect.)	Alta	Para aceites inmaduros a poco maduros; Estima la madurez del aceite en relación a los estadios de la ventana de generación.	Traza m/z 191	Ensminger (1977), Schoell (1983)
Abundancia relativa de homohopanos = $C_{31}S + R / (C_{31} + [...] + C_{35}) S + R$ ; $C_{32}S + R / (C_{31} + [...] + C_{35}) S + R$ ; $C_{33}S + R / (C_{31} + [...] + C_{35}) S + R$ ; $C_{34}S + R / (C_{31} + [...] + C_{35}) S + R$ ; $C_{35}S + R / (C_{31} + [...] + C_{35}) S + R$	--	Abundancia relativa de Homohopanos. Se relaciona con el parámetro anterior.	Traza m/z 191	Larcher <i>et al.</i> (1987)
Moretanos/hopanos= $(\beta\alpha / \alpha\beta)$ , para $C_{30}$ , o $C_{29}$	Alta	Para aceites inmaduros a poco maduros; = 8.0 para bitúmenes inmaduros; $<0.05-0.15$ en rocas maduras.	Traza m/z 191	Seifert & Moldowan (1980)
Terpanos tricíclicos / $17\alpha$ -hopanos= $C_{28}, C_{29}(S + R) Tr / \alpha\beta(S + R) C_{29}, C_{30}, C_{31}, C_{32}, C_{33}$	Baja; interferencias de aportes de material	Para rangos de madurez maduro a post-maduro; el ratio se incrementa a mayor madurez debido a la génesis de terpanos tricíclicos.	Traza m/z 191	Seifert & Moldowan (1978)
$Ts / (Ts + Tm)$ ; $Ts / Tm$	Moderada; Muy susceptible a interferencias con fuente de generación	Basado en la estabilidad térmica relativa de hopanos $C_{27}$ . Aplicable en todo el rango de madurez. Muy útiles en bitúmenes con una común.	Traza m/z 191	McKirdy <i>et al.</i> (1983)
$C_{29}Ts / C_{29}h$ ; $C_{29}Ts / (C_{29}h + C_{29}Ts)$	Desconocida	Significado similar a la que implica a los hopanos $C_{27}$ .	Traza m/z 191	Peters & Moldowan (1991)
$Ts / C_{30} \alpha\beta$ (hopano)	Moderada	Ratio útil para el rango de madurez de aceites maduro a post-maduro.	Traza m/z 191	Seifert & Moldowan (1978)

Hopanos y Tricicloterpanos

Los esteranos también son triterpanos derivados principalmente de los esteroides, que se encuentran distribuidos ampliamente en plantas y animales. Los esteroides  $C_{27}$  y  $C_{28}$  predominan en los organismos marinos, mientras que los  $C_{29}$  abundan en plantas superiores terrestres (Huang & Meinschein, 1976). La identificación de los esteranos se realiza en el fragmentograma con ión molecular  $m/z$  217 ya que todos ellos dan un ión prominente con esta masa molecular. Los esteranos son fruto de la desfuncionalización de los esteroides durante las etapas tempranas de la diagénesis, que forman primero esteranos que se reducen a esteranos regulares. La aromatización de los esteranos lleva a la formación de esteranos aromatizados, generalmente monoaromáticos (1 anillo) y triaromáticos (3 anillos) que también se utilizan como biomarcadores en rocas más maduras (Tabla 3). Mediante reagrupamiento catalítico se transforman los esteranos en diasteranos, transformación que se ve favorecida en presencia de minerales de la arcilla (Mackenzie *et al.*, 1982).

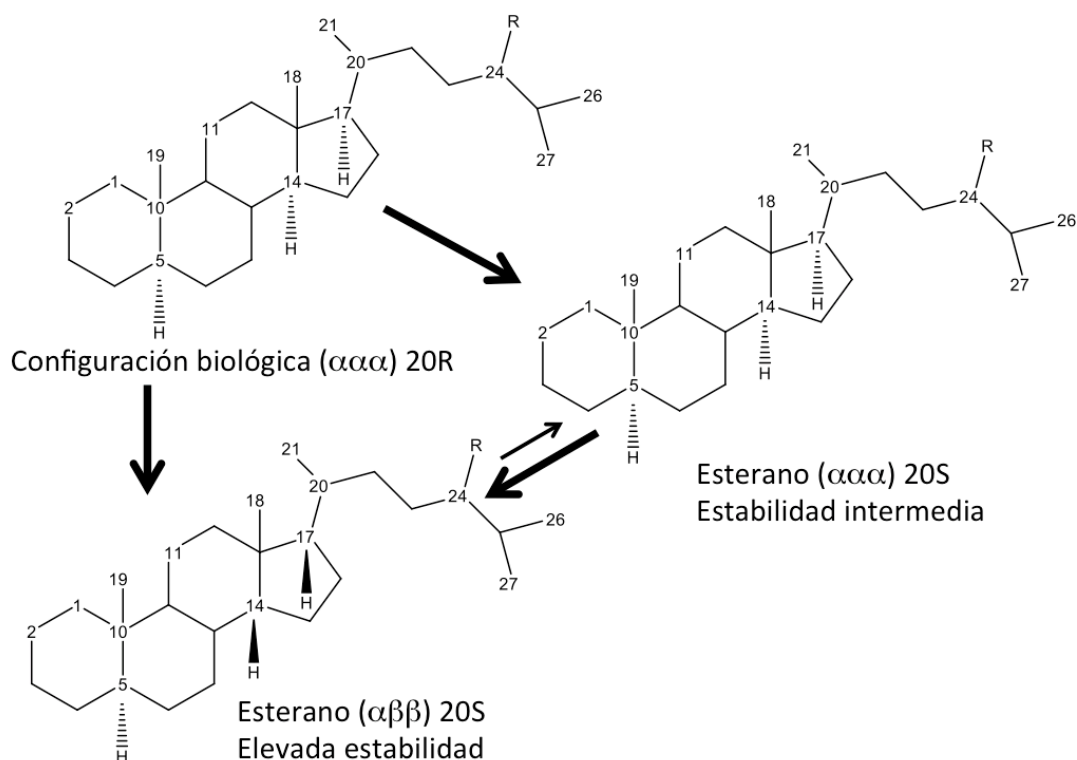


Fig. 6. Estructura de los esteranos y transformación al pasar de menor a mayor estabilidad.

Los distintos isómeros de los esteranos hacen referencia a la posición de los hidrógenos en los C-5, C-14 y C-17 y tienen un centro quiral en el C-20. La configuración biológica de los esteranos es  $5\alpha(H)$ ,  $14\alpha(H)$ ,  $17\alpha(H)R$ ; esta se transforma en  $5\alpha(H)$ ,  $14\beta(H)$ ,  $17\beta(H)S$  y en  $5\alpha(H)$ ,  $14\alpha(H)$ ,  $17\alpha(H)S$ , isómeros con una estereoquímica "geológica" (Carlson & Chamberlain, 1986).

Tabla 3. Parámetros basados en Esteranos y diasteranos.

Parámetros de origen, aporte de materia orgánica y ambiente deposicional				
Parámetro	Especificidad	Significado	Medida	Referencia
$C_{27}, C_{28}, C_{29}$	Alta (para correlaciones)	Representación en diagrama ternario. Distinciones entre crudos de distintas rocas madre; $C_{27}$ (fitoplancton) y $C_{29}$ (plantas terrestres)	Traza m/z 217	Huang & Meinschein, (1976)
$C_{28} / C_{29}$	Moderada. Susceptible a interferencias (aportes externos)	Usado para establecer diferencias de edad en crudos (< 0.5 = Paleozoico inferior; 0.4 a 0.7 = Paleozoico superior hasta Jurásico Inferior; > 0.7 Jurásico superior hasta Mioceno.	Traza m/z 217	Moldowan <i>et al.</i> (1985), Grantham & Wakefield (1988)
$C_{30}$ Índice de esteranos = $C_{30} / (C_{27}, C_{28}, C_{29}, C_{30})$	Muy alta	Para aportes de materia orgánica marinos; menor en ambientes salinos o hipersalinos cerrados que en ambiente marino abierto.	Traza m/z 217	Moldowan <i>et al.</i> (1985), Peters <i>et al.</i> (1986)
Diaster/esteranos = $\beta\alpha (S + R) / \alpha\alpha (S + R) \alpha\beta\beta (S + R); C_{27}, C_{28}, C_{29}$ respect.	Moderada; interferencia con madurez térmica	Para la mineralogía y oxidadad de la roca madre. Ratios bajos=roca madre carbonatada, o anóxica con pocas arcillas (mayor pH, menor Eh). Ratios elevados = rocas ricas en arcillas.	Traza m/z 217 o m/z 218	Rubinstein <i>et al.</i> (1975), Sieskind <i>et al.</i> (1979), Moldowan <i>et al.</i> (1986)
Diasteranos $dC_{27}, dC_{28}, dC_{29}$ (respect.) = $dC_{27} \beta\alpha / \beta\alpha [dC_{27} + dC_{28} + dC_{29}]$	Alta (para correlaciones)	Para parámetros de fuente. Diagrama ternario, basado en el diagrama análogo existente para esteranos.	Traza m/z 217	Peters <i>et al.</i> (1994)
$St/H = [C_{27} + C_{28} + C_{29}] \alpha\alpha (20S + 20R) + \alpha\beta\beta (20S + 20R) / [C_{29} + C_{30} + C_{31} + C_{32} + C_{33}] (22S + 22R) \alpha\beta$	Moderada; susceptible de madurez térmica.	Relación Esteranos Regulares/17 $\alpha$ - Hopanos, usada para la estimación del aporte relativo de eucariotas (algas y plantas; esteranos) vs procariotas (bacterias; hopanos). > 1 = Materia orgánica marina con aporte plantónico y algal; < 1 = aporte de materia orgánica terrígena y/o retrabajada microbiallymente.	Trazas m/z 191 y m/z 217	Moldowan <i>et al.</i> (1985), Seifert & Moldowan (1978)
Parámetros de madurez				
Diasteranos/esteranos = $[C_{27} + C_{28} + C_{29}] \beta\alpha (S + R) / \alpha\alpha (S + R) + \alpha\beta\beta (S + R); [C_{27} + C_{28} + C_{29}]$ (total)	Moderada; Susceptible a interferencias del ambiente deposicional.	Predominio de los diasteranos frente a los esteranos regulares. Rango maduro temprano a post-maduros temprano. Valores bajos en rocas carbonatadas. Valores mas elevados a mayor nivel de madurez.	Traza m/z 217	Rubinstein <i>et al.</i> (1975)
Diasteranos/(diasteranos + esteranos) = $(\beta\alpha + \alpha\beta (S + R)) / \alpha\alpha (S + R) + \alpha\beta\beta (S + R); C_{27}, C_{28}, C_{29}$ & total  Diasteranos/(diasteranos + esteranos) = $(\beta\alpha (S + R) / \beta\alpha + \alpha\alpha(S + R) + \alpha\beta\beta (S + R); C_{27}, C_{28}, C_{29}$ & total	Moderada; Susceptible a interferencias del ambiente deposicional	Variación de la anterior. Predominio de los diasteranos frente a los esteranos regulares. Rango maduro temprano a post-maduros temprano. Valores mas elevados a mayor nivel de madurez.	Traza m/z 217	Rubinstein <i>et al.</i> (1975)
Isomerización diasteranos = $20S / (20S + 20R); C_{27}, C_{28}, C_{29} \beta\alpha$	Alta	Predominio del epímero S frente a R. Útil para aceites maduros a muy maduros; aumenta con la madurez.	Traza m/z 358 o m/z 259	Mackenzie <i>et al.</i> (1980a)
Isomerización esteranos = $20S / (20S + 20R); C_{27}, C_{28}, C_{29} \alpha\alpha\alpha; C_{29} \alpha\alpha S / C_{29} \alpha\alpha R$	Alta	Predominio del epímero S frente a R. Útil para aceites inmaduros a maduros; aumenta con la madurez. El equilibrio se alcanza para 0.5	Traza m/z 217	Seifert & Moldowan (1986)
Isomerización esteranos = $\alpha\beta\beta / (\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha); C_{27}, C_{28}, C_{29}$ & total; $C_{29} \alpha\beta\beta R / C_{29} \alpha\alpha R$	Alta	Predominio de la isomería $\alpha\beta\beta$ frente al resto. Útil para aceites inmaduros a maduros; aumenta con la madurez. El equilibrio se alcanza para 0.67 a 0.7	Traza m/z 217	Seifert & Moldowan (1986)

Esteranos y diasteranos

De este modo las relaciones entre epímeros con configuración S (mas estables) y R (menos estables) para cada isómero o entre isómeros de diferente estabilidad ( $\alpha\beta\beta$ , más estable y  $\alpha\alpha\alpha$ , menos estable; Fig. 6), permiten establecer parámetros de madurez, que se resumen en la tabla 3. Al generarse los diasteranos a partir de precursores similares a los esteranos al aumentar el grado de evolución la proporción relativa de diasteranos a esteranos también aumentará con el grado de evolución. Dentro de los diasteranos también hay configuraciones de diferente estabilidad térmica que corresponden a los isómeros  $13\beta$  (H),  $17\alpha$ (H) (más estable) y  $13\alpha$ (H),  $17\beta$ (H) (menos estable) (Seifert & Moldowan, 1978).

### **2.1.2 Hidrocarburos aromáticos**

Los hidrocarburos aromáticos son compuestos altamente estables debido a la deslocalización electrónica. Tienen uno o mas anillos con enlaces  $\pi$  y obedecen a la fórmula  $C_nH_{2n-6y}$ , donde  $y$  es el número de anillos aromáticos (**A3, XVII- XX**). Se pueden agrupar en función del número de anillos en monoaromáticos, diaromáticos, etc... Los organismos vivos contienen solamente trazas de hidrocarburos con más de dos anillos aromáticos (Radke *et al.*, 1982a & 1982b). La mayor parte de los compuestos aromáticos que se han detectado en este trabajo presentan estructuras inespecíficas, por lo que resulta difícil establecer una relación genética con sus precursores. No se han detectado esteroides aromatizados.

En este trabajo se considerarán fundamentalmente aquellos compuestos aromáticos que se han utilizado como parámetros de rango (Tabla 4). En general, al ser compuestos que derivan de la transformación térmica de precursores, tienen aplicación en un intervalo de madurez más amplio que hopanos y esteranos, extendiéndose hasta rocas maduras y post-maduras (Tabla 4), con lo que complementan la información que proporcionan estos últimos.

El naftaleno (**A3, XIX**), cuya estructura está constituida por dos anillos bencénicos, y sus compuestos alquilados (metil-, dimetil-, trimetil-naftalenos) son compuestos bastante comunes en los extractos de sedimentos y rocas sedimentarias. Se encuentran en ciertas especies de plantas superiores y en animales y microorganismos. Se han propuesto varias teorías acerca de su origen: deshidrogenación de sesquiterpenoides (Mair, 1964), aromatización diagenética de carotenoides (Erdman, 1961) y degradación térmica de carbón de esporas, esporopolenina y querógeno (Achari *et al.*, 1973). También se ha sugerido que algunos de sus compuestos alquilados podrían derivar de triterpenoides pentacíclicos (Püttman & Villar, 1987; Borrego *et al.*, 1997).

Tabla 4. Parámetros basados en hidrocarburos aromáticos.

Parámetros de origen, aporte de materia orgánica y ambiente deposicional				
Parámetro	Especificidad	Significado	Medida	Referencia
Concentración de esteroides monoaromáticos: C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>29</sub>	Alta (para correl.)	Diagrama Ternario para aporte de diferentes eucariotas. Rocas No marinas y carbonatos marinos < C <sub>29</sub> . El aporte terrígeno < C <sub>27</sub> y C <sub>28</sub> .	Traza m/z 253	Riolo <i>et al.</i> (1986), Moldowan & Fago (1986)
dia/(dia+regular); Ester. Mono. anillo -C=C <sub>27</sub> β CH <sub>3</sub> / (β CH <sub>3</sub> + 5β)	Baja	Relacionado con el ambiente deposicional de la roca. Puede incrementar por madurez	Traza m/z 253	Riolo <i>et al.</i> (1986), Moldowan & Fago (1986), Riolo & Albrecht (1985)
Índices de triaromáticos esteroides: C <sub>28</sub> / (C <sub>26</sub> + C <sub>27</sub> + C <sub>28</sub> ); C <sub>27</sub> / (C <sub>26</sub> + C <sub>27</sub> + C <sub>28</sub> ); C <sub>28</sub> / (C <sub>26</sub> + C <sub>27</sub> + C <sub>28</sub> )	Descon.	Ratios mas sensibles a la madurez térmica que los monoaromáticos. Efectivos para correlaciones.	Traza m/z 231	Ludwig <i>et al.</i> (1981), Mackenzie <i>et al.</i> (1982)
Trimetilnaftalenos- TDE1= 1,2,5 TMN / 1,2,4 TMN	Alta	Aporte de angiospermas en turberas.	TIC ARO o traza m/z 170	Strachan <i>et al.</i> (1986)
Trimetilnaftalenos- TDE2=1,2,7 TMN / 1,2,6 TMN	Alta	Aporte de angiospermas en ambientes marinos lacustres o deltaicos	TIC ARO o traza m/z 170	Strachan <i>et al.</i> (1986)
DBT / P	Moderada	Ratio de Dibenzotiofeno respecto a la cantidad de fenantreno presente.	DBT en traza m/z 184; P en traza m/z 170	Diagrama de Hughes <i>et al.</i> (1995); estimación de ambientes de depósito
Parámetros de madurez				
Índice de metilfenantrenos= MPI(1) = 1.5·([2-MP] + [3-MP]) / [P] + [1-MP] + [9-MP] MPI(2)=3·[2-MP] / [P] + [1-MP] + [9-MP]	Moderada; Calibrada para cada sistema.	Basado en la estabilidad térmica relativa de los metilfenantrenos. Aumenta con la madurez térmica.	TIC ARO o traza m/z 192 +Factor	Radke <i>et al.</i> (1982a) & (1990), Radke & Welte (1983), Radke (1987)
Ratio de metilfenantrenos= MPR = [2-MP] / [1-MP]	Moderada	Aumenta con la madurez. Basado en la estabilidad térmica relativa de los metilfenantrenos	TIC ARO o traza m/z 192 +Factor	Radke <i>et al.</i> (1982b)
MNR = [2-MN] / [1-MN]	Moderada	Ratio de metilnaftalenos. Basado en la estabilidad térmica relativa de los metilnaftalenos. Específico para alta madurez, sensible para Rr > 0.9 %.	TIC ARO o traza m/z 142	Radke <i>et al.</i> (1982b)
ENR = [2-EN] / [1-EN]	Moderada	Ratio de etilnaftalenos. Basado en la estabilidad térmica relativa de los etilnaftalenos.	TIC ARO o traza m/z 156	Radke <i>et al.</i> (1982b)
DNR= [2,6-DMN] + [2,7-DMN] / [1,5-DMN] DNR(1)= [2,7-DMN] / [1,8-DMN] DNR(2)= [2,6-DMN] / [1,8-DMN] DNR(3)= [1,7-DMN] / [1,8-DMN] DNR(4)= [1,6-DMN] / [1,8-DMN]	Moderada	Ratio de dimetilnaftalenos. Basado en la estabilidad térmica relativa de los dimetilnaftalenos. Específico para alta madurez térmica, aumenta cuando Rr se aproxima a 0.9 %.	TIC ARO o traza m/z 156	Radke <i>et al.</i> (1982b)
TNR-1= 2,3,6-TMN / (1,4,6,TMN + 1,3,5-TMN) TNR-2= (1,3,7TMN + 2,3,6,TMN) / 1,3,5 TMN + 1,3,6 TMN + 1,4,6 TMN TNRs= (1,3,7TMN + 2,3,6,TMN) / 1,3,6 TMN	Moderada	Ratio de trimetilnaftalenos. Basado en la estabilidad térmica relativa de los trimetilnaftalenos. Específico para alta madurez térmica.	TIC ARO o traza m/z 170	Alexander <i>et al.</i> (1985)
DPR= (2,6 DMP) + (2,7- DMP) + (3,5 DMP) / (1,3 DMP) + (1,6 DMP) + (2,5 DMP) + (2,9 DMP) + (2,10 DMP) + (3,9 DMP) + (3,10 DMP)	Moderada	Ratio de dimetilfenantrenos. Basado en la estabilidad térmica relativa de los dimetilfenantrenos. Específico para alta madurez térmica.	TIC ARO o traza m/z 206	Radke <i>et al.</i> (1988)
MDR= (4-MDBT) / (1-MDBT) MDR(1)= (4MDBT) / (1-MDBT) + (4-MDBT)	Moderada	Ratio de metildibenzotiofenos. Basado en la estabilidad térmica relativa de los metildibenzotiofenos.	TIC ARO o traza m/z 198	Radke <i>et al.</i> (1988)
EDR= (4,6 DMDBT) / (4-EDBT) EDR(2)= 4,6 DMDBT)/(4-EDBT)+(4,6 DMDBT)	Moderada	Ratio de etildibenzotiofenos. Basado en la estabilidad térmica relativa de los etildibenzotiofenos.	TIC ARO o traza m/z 212	Radke & Willsch (1994)
DMDBT-R Ratio (1) = (2,4-DMDBT / 1,4-DMDBT) DMDBT-R Ratio (2) = (4,6-DMDBT / 1,4-DMDBT)	Moderada	Ratio de dimetildibenzotiofenos; No puede usarse como índice de madurez sin la calibración de otros parámetros.	TIC ARO o traza m/z 212	Chakhmakhchev <i>et al.</i> (1997)
TMDBT-R = (2,4,6- TMDDBT / 3,4,6 + 1,4,8 - TMDDBT)	Moderada; Sensible a la litología de la roca	Ratio de trimetildibenzotiofenos; Para-metro de madurez. No puede usarse como índice de madurez sin la calibración de otros parámetros.	TIC ARO o en traza m/z 184.	Chakhmakhchev <i>et al.</i> (1997)

Aromáticos



La movilidad de los grupos metil (**A3, XXI**), en los compuestos aromáticos de lignitos y otras fracciones durante la degradación térmica del querógeno y el carbón permite que migren de posiciones menos a más estables termodinámicamente en los compuestos aromáticos. A medida que la madurez se incrementa, los isómeros termodinámicamente más estables se vuelven dominantes en los bitúmenes. La estabilidad se determina por el grado de interacción estérica entre cada grupo metil y los sustituyentes en los átomos de carbono adyacentes en el anillo, siendo en general las posiciones  $\beta$  en la estructura del naftaleno más estables que las  $\alpha$  (Fig. 7).

El fenantreno así como sus compuestos alquilados (metil-, dimetil-, trimetil- fenantrenos) son hidrocarburos triaromáticos. Estos compuestos se encuentran de forma natural en plantas superiores, habiéndose podido originar a partir de diterpenos, sintetizados por plantas y hongos preferentemente, de ahí que una elevada presencia de alquil-fenantrenos se asocie a aportes terrestres (Shanmugam, 1985). Estos compuestos también pueden derivar de la rotura de triterpenoides penta- o hexacíclicos (Püttman & Villar, 1987; Borrego *et al.*, 1997).

De los isómeros del metilfenantreno el menos abundante es 4MP debido a la poca estabilidad termodinámica que ofrece ( $\alpha$ ) (Fig.7). Los isómeros más estables son 2MP y 3MP ( $\beta$ ) siendo los dominantes a mayor madurez térmica, seguidos de 1MP y 9MP ( $\alpha$ ). Se ha sugerido que los grupos metil puedan migrar entre fracciones aromáticas durante la metilación y desmetilación que parece experimentar el fenantreno con el incremento de madurez (Radke & Welte, 1983) y estudios mas recientes sugieren que las distintas distribuciones de los naftalenos metilados reflejan la dilución de componentes en el bitumen heredado de la diagénesis mediante la adición de compuestos con distintas distribuciones generados del querógeno (Radke *et al.* 1990; Killops *et al.* 2001).

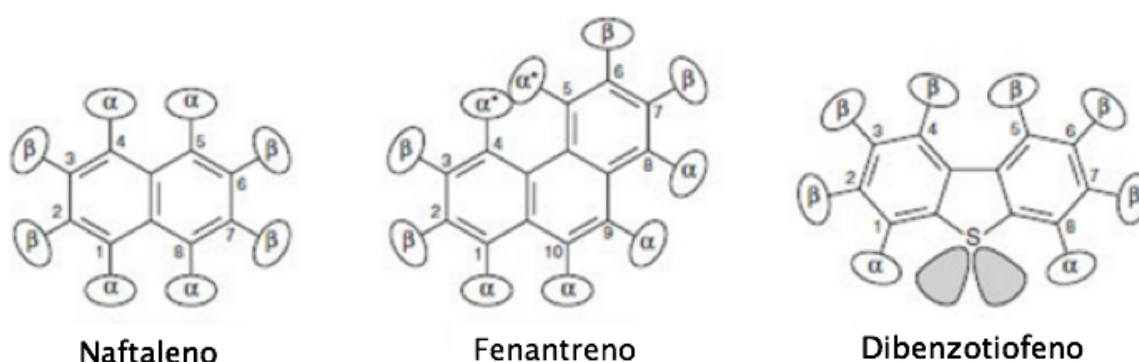


Fig.7. Estructuras, esquemas de numeración y interacciones estéricas de naftalenos metilados, fenantrenos y dibenzotiofenos (Killops & Killops, 1993).

El dibenzotiofeno y sus compuestos alquilados (metil-, dimetil-, trimetil-) son biomarcadores heteroatómicos contruidos por dos anillos aromáticos y una unidad de tiofeno la cual consiste en un anillo pentacíclico en el que se ha introducido azufre microbial (**A3, XVII**). Son los compuestos aromáticos azufrados más abundantes en crudos de petróleo, aunque no se consideran hidrocarburos por la presencia de S. Algunos autores (Püttman & Villar, 1987) han propuesto que estos compuestos aromáticos azufrados podrían producirse por reacción del azufre elemental en terpenoides y esteroides.

En el caso del metildibenzotiofeno, el isómero menos estable es el 1MDBT (Fig.7), en el que los hidrógenos de los grupos metil están cerca de los pares de electrones de valencia del átomo de azufre. Las concentraciones relativas de este isómero son bajas en reflectancias de la vitrinita mayores a  $R_c$  0.8%.

La variación de los isómeros de los alquil-naftalenos, -fenantrenos y -dibenzotiofenos con la madurez ha mostrado ser lo bastante sistemática como para realizar ajustes que permitan estimar la reflectancia de la vitrinita a partir de algunos de estos índices (Tabla 5). Los que han mostrado menores dispersiones son las expresiones basadas en MPI (Radke *et al.*, 1982a & 1990; Radke & Welte, 1983; Radke, 1987), aunque también se han propuesto ajustes basados en MDR (metil-dibenzotiofenos), DNR (dimetilnaftalenos) y TMN (trimetilnaftalenos). Los primeros trabajos se basaron en carbones, en los que la reflectancia de la vitrinita se determina sin ninguna incertidumbre (Radke *et al.*, 1982a & 1990; Radke & Welte, 1983; Radke, 1987) y posteriormente se ampliaron los trabajos a rocas con materia orgánica dispersa incluyendo querógenos ricos en azufre (Radke, 1988). La ventaja de los índices basados en los compuestos aromáticos es que tienen un mayor intervalo de aplicación y se pueden utilizar desde rocas incipientemente maduras a post-maduras.

Tabla 5. Expresiones para el cálculo de la reflectancia de la vitrinita

Fórmula	Significado	Referencia
$R_c\text{-MPI (A)} = R_c = 0.6 \cdot \text{MPI}(1) + 0.4 \cdot (\text{MPR} < 2.65)$ $R_c = -0.6 \cdot \text{MPI}(1) + 2.3 \cdot (\text{MPR} > 2.65)$ $R_c\text{-MPR} = 1.1 \cdot \log_{10} \text{MPR} + 0.95$ $R_c\text{-MPI (B)} = 0.7 \cdot \text{MPI}(1) + 0.22$ $R_c\text{-MP} = 2.242 \cdot (2\text{MP} + 3\text{MP} / 2\text{MP} + 3\text{MP} + 1\text{MP} + 9\text{MP}) - 0.166$	Expresión para el cálculo de la Reflectancia de la vitrinita a partir del índice de metilfenantrenos.	Radke (1988), Radke <i>et al.</i> , (1986), Kvalheim <i>et al.</i> (1987)
$R_c\text{-MDR} = 0.073 \cdot \text{MDR} + 0.51$	Expresión para el cálculo de la Reflectancia de la vitrinita a partir del índice de metildibenzotiofenos	Radke (1988)
$R_c\text{-DNR} = 0.49 + 0.09 \cdot \text{DNR}$	Expresión para el cálculo de la Reflectancia de la vitrinita a partir del Ratio de dimetilnaftalenos	Radke <i>et al.</i> , (1986)
$R_c\text{-TNR-2} = 0.40 + 0.60 \cdot \text{TNR-2}$ $R_c\text{ TNRs} = 0.40 + 0.60 \cdot \text{TNRs}$	Expresión para el cálculo de la Reflectancia de la vitrinita a partir del Ratio de trimetilnaftalenos	Radke <i>et al.</i> (1986), Radke <i>et al.</i> (1994)

## **2.2 TRABAJO EXPERIMENTAL**

### **2.2.1 Trabajos de campo**

La disponibilidad y calidad de las muestras son factores que pueden determinar el éxito o fracaso de estudios geoquímicos, por lo que es primordial realizar la toma de muestras basándose en una información precisa sobre ellas.

El trabajo de muestreo se ha basado en los datos previamente obtenidos mediante la medida de la emisión natural de rayos gamma (GR) utilizando un escintilómetro espectral GAMMA Surveyor 1.3.1 con un detector BGO (de 150 keV a 3 MeV), capaz de medir la radiación natural emitida total y de discriminar la debida a cada uno de los isótopos radiactivos contenidos en los sedimentos ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{40}\text{K}$  y  $^{232}\text{Th}$ ), estimando las concentraciones de K (en % peso), Th y U (en ppm) en base al distinto nivel de energía de los rayos gamma emitidos por cada isótopo (ten Veen & Postma, 1996). El  $^{40}\text{K}$  se utiliza como indicador del contenido en arcillas debido a su importante presencia en minerales formadores de rocas; el  $^{232}\text{Th}$  indica la presencia de depósitos residuales de arcillas o bauxitas debido a su alta insolubilidad, o de minerales pesados como el rutilo o el circón; el  $^{238}\text{U}$  indica la presencia de niveles ricos en materia orgánica, debido a los numerosos complejos con compuestos orgánicos que el ion uranilo ( $(\text{UO})^{2+}$ ) genera en depósitos de ambientes reductores (Adams & Weaver, 1958; Myers & Wignall, 1987; Correia *et al.*, 2012; Hassan *et al.* 1976). La intensidad de la radiación gamma de las fracciones del espectro de cada elemento ( $n^\circ$  de fotones detectados por el escintilómetro por unidad de tiempo) es indicativo de la concentración de cada elemento (ten Veen & Postma, 1996).

La medida se realizó en el intervalo comprendido entre los metros 119 y el 293 de la sección estudiada en las Hoces de Valdeteja en la lámina de Bodón (Fig. 3). En dicho intervalo, y de acuerdo con lo señalado más arriba en relación a los factores que controlan la distribución de los radionucleidos de U, Th y K, se han seleccionado los niveles que presentaban una emisión de rayos gamma debidos a radioisótopos de U ( $^{238}\text{U}$ ) más elevados, indicadores de una mayor concentración de este radionúclido.

También se ha llevado a cabo la descripción de la sucesión estratigráfica que abarca desde la parte media de la Fm. Barcaliente hasta el intervalo basal de la Fm. Valdeteja (capas de cuenca de la Formación Valdeteja; Miembro Señares de la Formación Barcaliente según Sanz-López & Blanco-Ferrero, 2012; Formación Ricacabiello según Eichmüller, 1986) en los afloramientos de la localidad estudiada mediante la realización de una columna estratigráfica localizada en el valle del río Curueño, en el entorno del cruce entre las carreteras LE- 321 y LE-313 (Fig. 8).

Se han elegido un total de 19 muestras que corresponden a varios tramos de la sección de Hoces de Valdeteja (Fig. 8). La sección con mayor número de muestras es la HV1 (13 muestras) localizada a 200 m al sur del cruce entre las carreteras LE- 321 y LE-313. Esta sección abarca el intervalo basal de las capas de cuenca de la Formación Valdeteja, situadas por encima de la brecha del Porma (Miembro Señares de la Formación Barcaliente según Sanz-López & Blanco-Ferrero, 2012; Formación Ricacabiello según Eichmüller, 1986) , a excepción de 1 muestra, (HV1 0.0), que ha sido tomada en un nivel estratigráfico más bajo, perteneciente a la Formación Barcaliente. Otras dos muestras han sido tomadas en la sección HVAL2, que corta los niveles superiores y los situados al techo de la anterior, y de las que dista unas decenas de metros. Otras cuatro muestras proceden de la sección HVB, situado más al N. En ella, 3 muestras pertenecen a la Fm. Barcaliente, y 1 (HVB-74.7/ HV3-74.7) a las capas de cuenca de la Fm. Valdeteja. Además, como se ha señalado previamente, se han utilizado 4 muestras de la sección de la Cantera del Porma, cuyo estudio petrográfico se recoge en el trabajo de Piñeiro (2014).

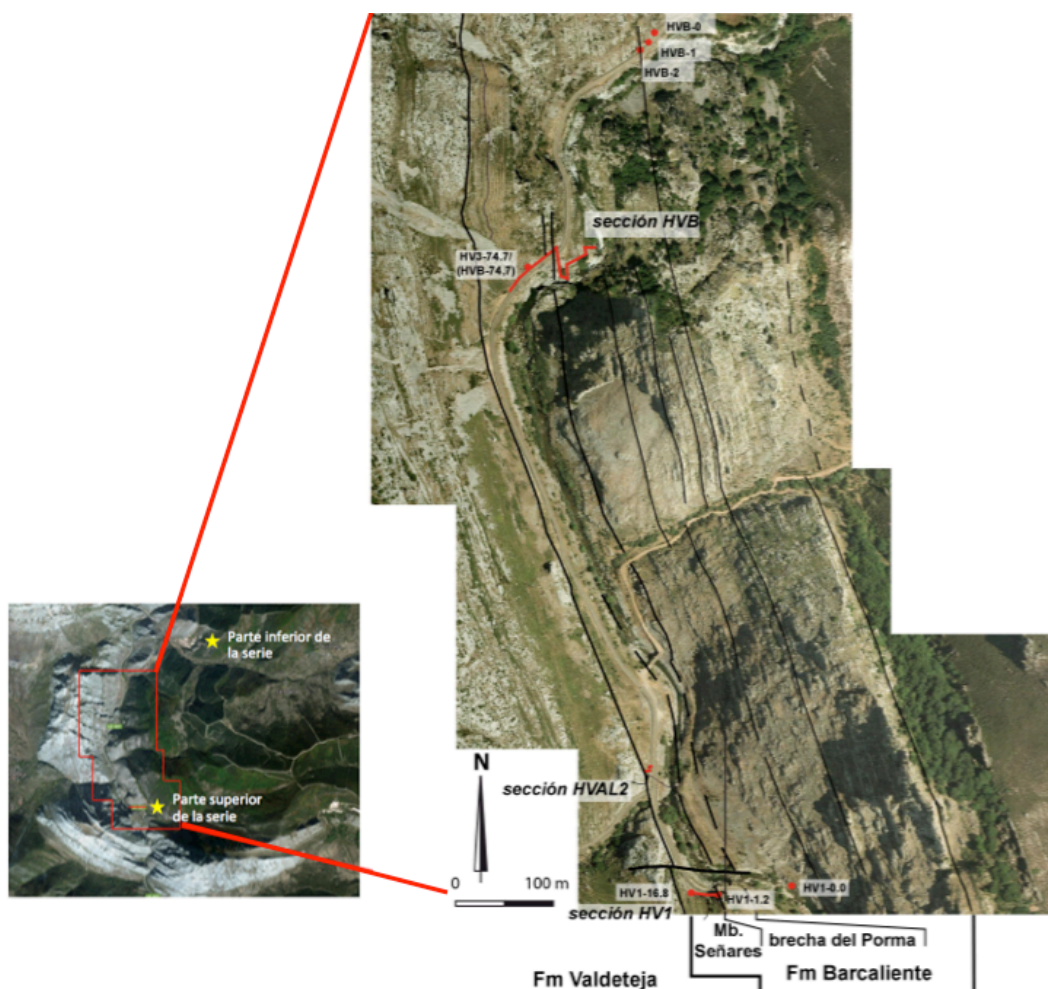


Fig. 8. Detalle de la zona estudiada. En la imagen ampliada aparece la localización exacta de las distintas secciones y de los puntos de muestreo realizados.

## 2.2.2 Trabajos de laboratorio y gabinete

### 2.2.2.1 Descripción y preparación de las muestras

Las muestras recogidas en los afloramientos se han descrito a nivel macroscópico incluyendo características de color, presencia de laminación, venas de calcita y dureza. Posteriormente se han limpiado, retirando restos vegetales y zonas alteradas con una sierra de disco de diamante y una lija rotatoria y se han cortado en fragmentos más pequeños para asegurar que las muestras de reserva son equivalentes a las muestras utilizadas.

La molienda de las muestras se ha hecho en dos etapas: la primera manualmente, disgregándolas con una maza hasta obtener un tamaño de alrededor 5 mm y posteriormente con un mortero de ágata (Fig. 9a), y la segunda fase de la molienda se ha realizado con un molino Brucker ZM200 (Fig. 9b) con tamices de tamaño decreciente para obtener las muestras molidas al tamaño requerido para los diferentes análisis.

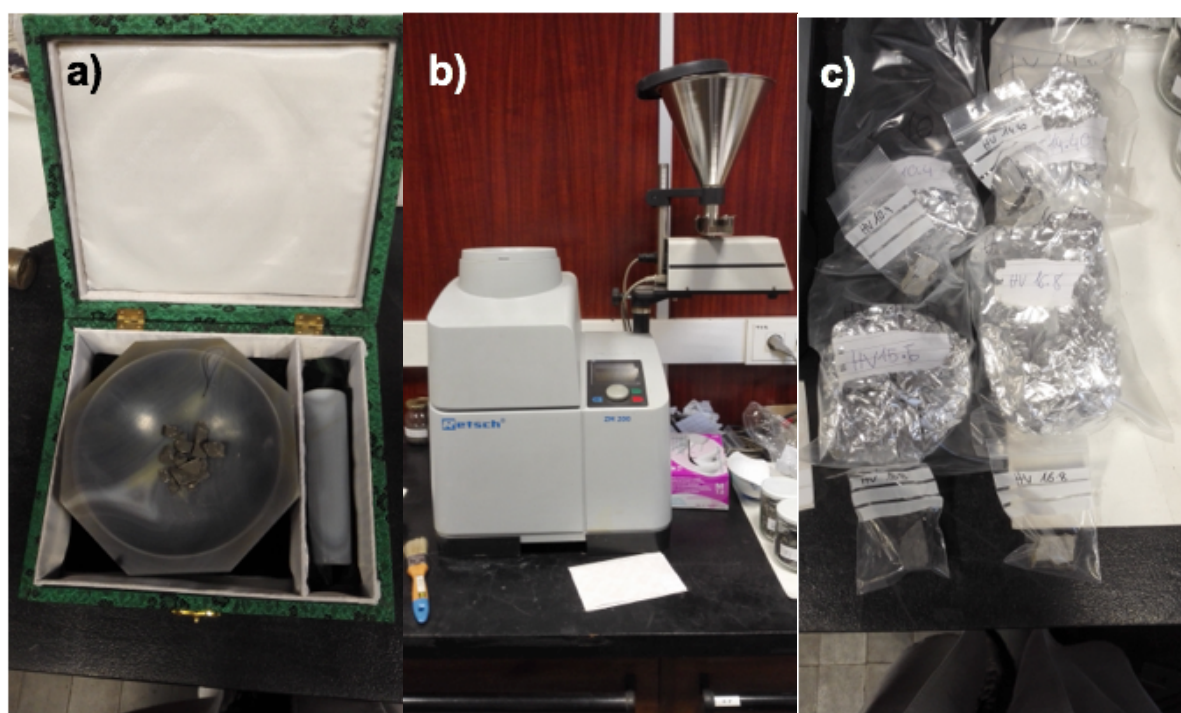


Fig.9. Herramientas usadas en la molienda. (a) Mortero de ágata. (b) Molino Brucker ZM200. (c) Muestras molidas a  $< 5$  mm y preparadas para su almacenamiento.



### 2.2.2.2 Análisis de carbono y azufre

El objetivo de estos análisis es determinar las cantidades de carbono orgánico y de azufre en la roca, estando el segundo en general relacionado con el residuo dejado por la actividad de bacterias sulfatoreductoras. Ambos valores dan idea de la riqueza como roca madre de una roca sedimentaria y de las condiciones redox del medio. Como las muestras con elevado contenido en carbonato y bajo contenido orgánico dan muchas dificultades analíticas en equipos en los que el ataque ácido para la descarbonatación se realiza simultáneamente al análisis, en este trabajo, en el que la totalidad de las muestras a analizar cumplían esta condición, el tratamiento ácido se llevó a cabo de forma independiente.

El proceso de descarbonatación se lleva a cabo mediante tratamiento ácido con HCl 5N utilizando 10 g de muestra molida a menos de 1mm al baño maría 60°C una hora (Fig.10). A continuación se filtra a vacío y se calcula las pérdidas debidas a la descomposición de carbonatos. Finalmente, se realiza un análisis de C, H y N sobre la muestra total y sobre el residuo descarbonatado, en el que todo el carbono que permanece es carbono orgánico, y se calcula el carbono orgánico referido a la muestra total (TOC).

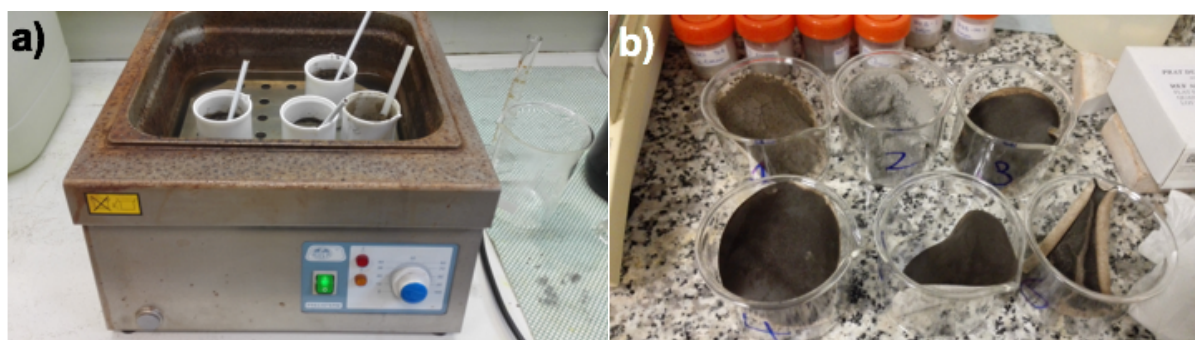


Fig. 10. (a) Recipientes de teflón con las muestras y el HCL 5N. (b) Residuo carbonatado posterior al filtrado.

El análisis elemental se lleva a cabo sobre muestra molida a menos de 212  $\mu\text{m}$ . Para el S se utiliza un analizador LECO modelo S-632 que calienta la muestra a 1300°C y posee un detector de infrarrojo, y para el C, H y N un analizador LECO CHN-2000 siguiendo la norma ASTM D5373. En este último se calienta la muestra a 1000°C en un horno en presencia de aire y helio, determinándose las cantidades de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  liberados mediante espectroscopia de infrarrojo y la de  $\text{N}_2$  mediante un detector de conductividad térmica. Los resultados se expresan en base seca. Los análisis se realizan por duplicado y las diferencias deben ser menores de 0.01 % en el caso del azufre y de 0.1 % en el caso del C.

### 2.2.2.3 Extracción con disolventes orgánicos y fraccionamiento de los extractos

A partir de los resultados obtenidos del análisis elemental se seleccionan 12 de las 19 muestras originales de las secciones de las Hoces de Valdeteja (HV) para extracción con disolventes orgánicos, además de las 4 muestras de la cantera del Porma. Los criterios utilizados fueron tener un rango lo más amplio posible de contenidos en carbono orgánico e inorgánico y azufre, seleccionando en cualquier caso todas las que tenían elevado contenido orgánico. El disolvente utilizado fue diclorometano (DCM), el más habitual en el proceso de extracción en rocas madre, y la granulometría de la muestra fue la misma que para el análisis elemental, que garantiza un elevado contacto de la muestra con el disolvente. La extracción se llevó a cabo mediante ultrasonidos durante 1 hora, empleando un baño refrigerado para mantener la temperatura ambiente. La mezcla muestra – disolvente se introduce en un matraz de vidrio y se sella con teflón para evitar pérdidas de disolvente. Dependiendo del TOC se extrajeron cantidades de muestra entre 25 y 100 g con una relación muestra disolvente 1:5 para las muestras más ricas y 1:2.5 para las más pobres en TOC.

Tras la extracción la mezcla muestra-disolvente se filtra al vacío sobre una placa porosa utilizando un filtro de teflón (0.45  $\mu\text{m}$ ), obteniéndose un residuo sólido y el extracto soluble. El disolvente se elimina en un equipo de concentración Turbovap 500 (Fig. 11a) hasta obtener un volumen de 1 ml que se lleva a sequedad con una corriente de nitrógeno. El residuo se seca en la estufa de vacío a 40°C para eliminar el disolvente residual sin transformar la materia orgánica. El rendimiento de extracción se expresa en porcentaje en peso con respecto a la cantidad inicial de muestra mediante la siguiente fórmula:

$$RE = \frac{(PE \cdot 100)}{PM}$$

$$RR = \frac{(PR \cdot 100)}{PM}$$

Donde RE= rendimiento de extracción, RR= rendimiento del residuo, y PE, PR y PM peso del extracto, residuo y muestra, respectivamente.

Los primeros análisis cromatográficos mostraron la presencia de un pico intenso correspondiente a azufre elemental ( $S^0$ ) que estorbaba bastante para la cuantificación de los biomarcadores. Se realizaron varias pruebas para eliminar el  $S^0$  de los extractos utilizando Cu activado (Radke *et al.*, 1978) y diferentes tiempos de tratamiento. Fue necesario finalmente mantener el extracto en agitación con Cu activado durante 8 horas para garantizar la eliminación del  $S^0$ . Este tratamiento se realizó previamente a la separación de las fracciones.

La separación en fracciones de diferente polaridad se lleva a cabo en un equipo de cromatografía líquida de media presión (MPLC) (Fig. 11b) que separa la fracción saturada (alifáticos), aromática y polar, permaneciendo un residuo insoluble que corresponde a los asfaltenos que precipitan al añadir *n*-hexano. Brevemente, el extracto se mezcla con gel de sílice el cual se coloca en la parte superior de una columna cromatográfica de 10 cm por la que se hace pasar sucesivamente 36 ml de *n*-hexano (saturados), 72 ml de *n*-hexano utilizando presión inversa (aromáticos) y 36 ml de una solución de metanol y DCM en proporción 1:19 (polares). Posteriormente se eliminan los disolventes en el concentrador Turbovap 500 como en el caso del extracto total. Los rendimientos de las diversas fracciones se calculan con respecto a la cantidad de muestra que se separó.

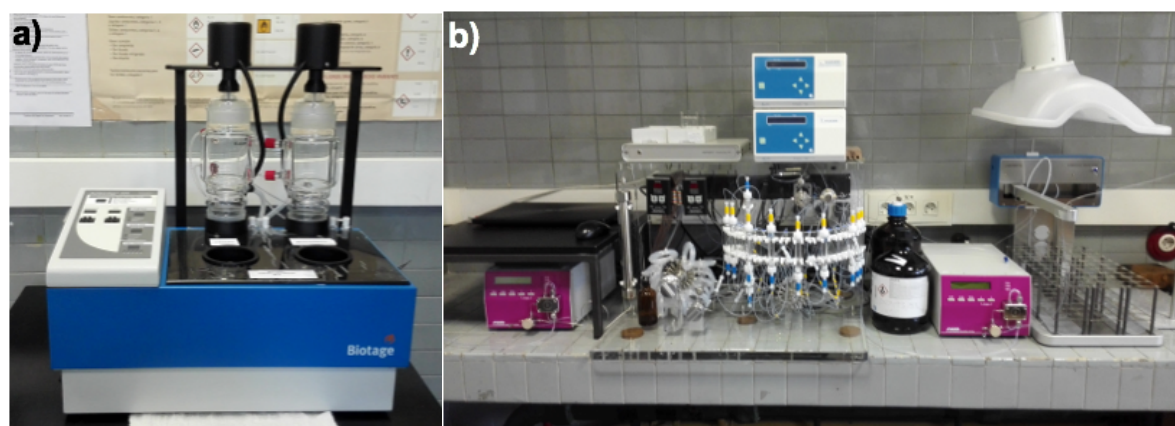


Fig.11. (a) Equipo de concentración Turbovap 500. (b) Equipo de cromatografía de media presión (MPLC).

#### 2.2.2.4 Análisis cromatográfico cualitativo

Las técnicas analíticas como la cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) proporcionan mediciones sensibles para la correlación de petróleos y extractos, donde los biomarcadores se encuentran típicamente en bajas concentraciones.

La cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) es una técnica analítica que permite identificar y cuantificar compuestos en función de su tiempo de retención y de su espectro de masas, que es característico para cada compuesto. Los análisis de cromatografía gases-masas (GC-MS) se llevaron a cabo con un GC Agilent 7890A acoplado a un detector selectivo de masas Agilent 5975C (Fig. 12) con una columna capilar HP-5ms y Helio como gas portador. Para el análisis cromatográfico la temperatura del horno se programó entre 35 y 300°C con una velocidad de calentamiento de 3°C min<sup>-1</sup> y un periodo isoterma final de 15 min a 300°C, siendo también la temperatura del detector e inyector de 300°C.





Fig. 12. Cromatógrafo de gases-espectrómetro de masas GC-MS Agilent 7890A-Agilent 5975C.

La identificación de los compuestos se lleva a cabo mediante comparación de los tiempos de retención con estándares auténticos y a través de la comparación de los espectros de masas con los de los compuestos publicados en la bibliografía (Philp, 1985; Peters & Moldowan, 1993).

Algunos compuestos son difíciles de separar y de identificar en el cromatograma total. Por ese motivo la identificación de las diferentes familias de compuestos se lleva a cabo en los llamados fragmentogramas que son cromatogramas de los compuestos que contienen fragmentos con un determinado peso molecular, característico de una determinada familia de compuestos.

La Fig. 13 muestra el cromatograma de una fracción alifática con los principales compuestos identificados y el fragmentograma  $m/z$  57 correspondiente a los  $n$ -alcanos e isoprenoides acíclicos. Se observa que la mayoría de los picos del TIC corresponden a alcanos lineales o ramificados presentes en  $m/z$  57. Sin embargo, algunos compuestos como los hopanos  $C_{30}\alpha\beta$  y  $C_{31}\alpha\beta$ , no están presentes en  $m/z$  57.

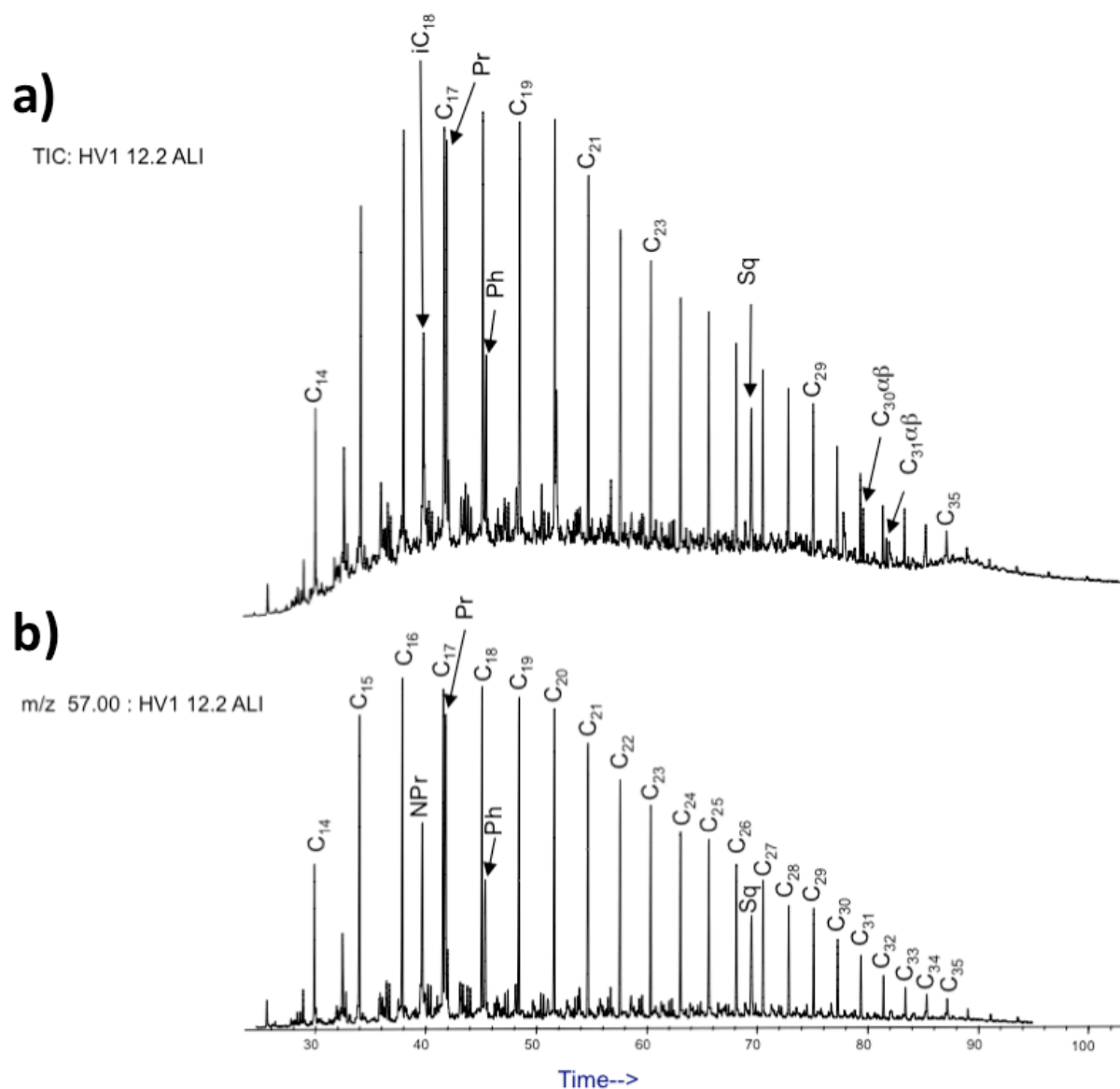
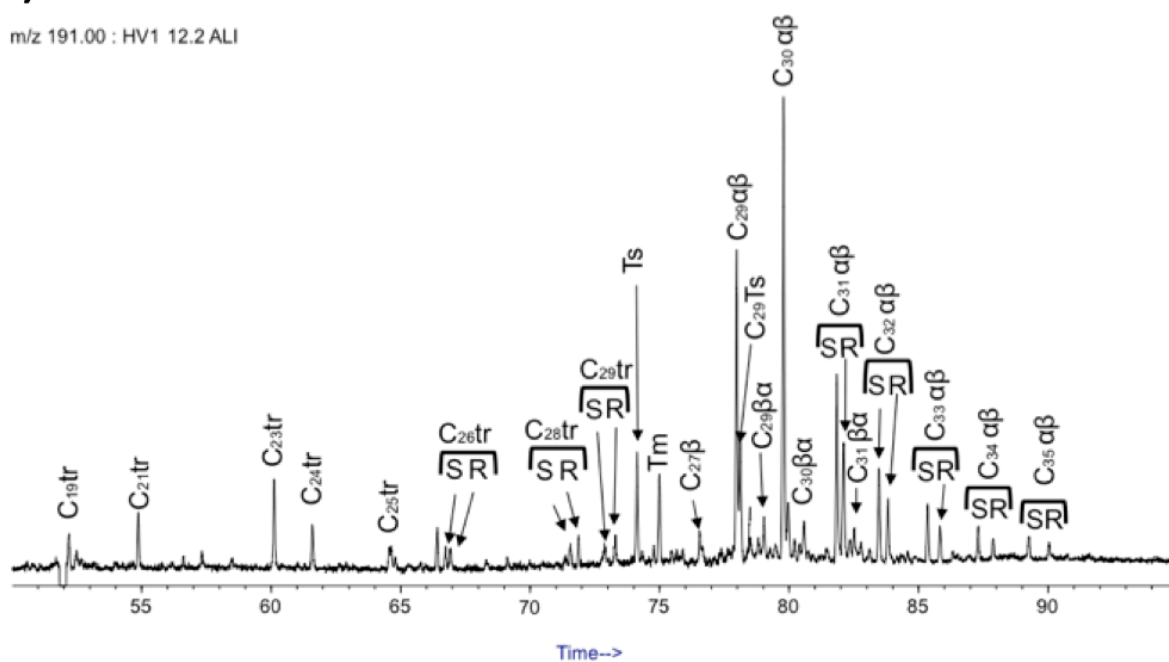


Fig. 13. TIC (a) y Fragmentograma  $m/z$  57 (b) correspondiente a los  $n$ -alcanos e isoprenoides acíclicos de la muestra HV1 12.2.

Algunos de los hopanos y esteranos, compuestos muy importantes como biomarcadores, son apenas identificables en el TIC (Fig. 13), siendo necesario recurrir a los correspondientes fragmentogramas  $m/z$  191 (hopanos) y  $m/z$  217 (esteranos) para poder cuantificarlos (Fig. 14).

a)

m/z 191.00 : HV1 12.2 ALI



b)

m/z 217.00: HV1 12.2 ALI

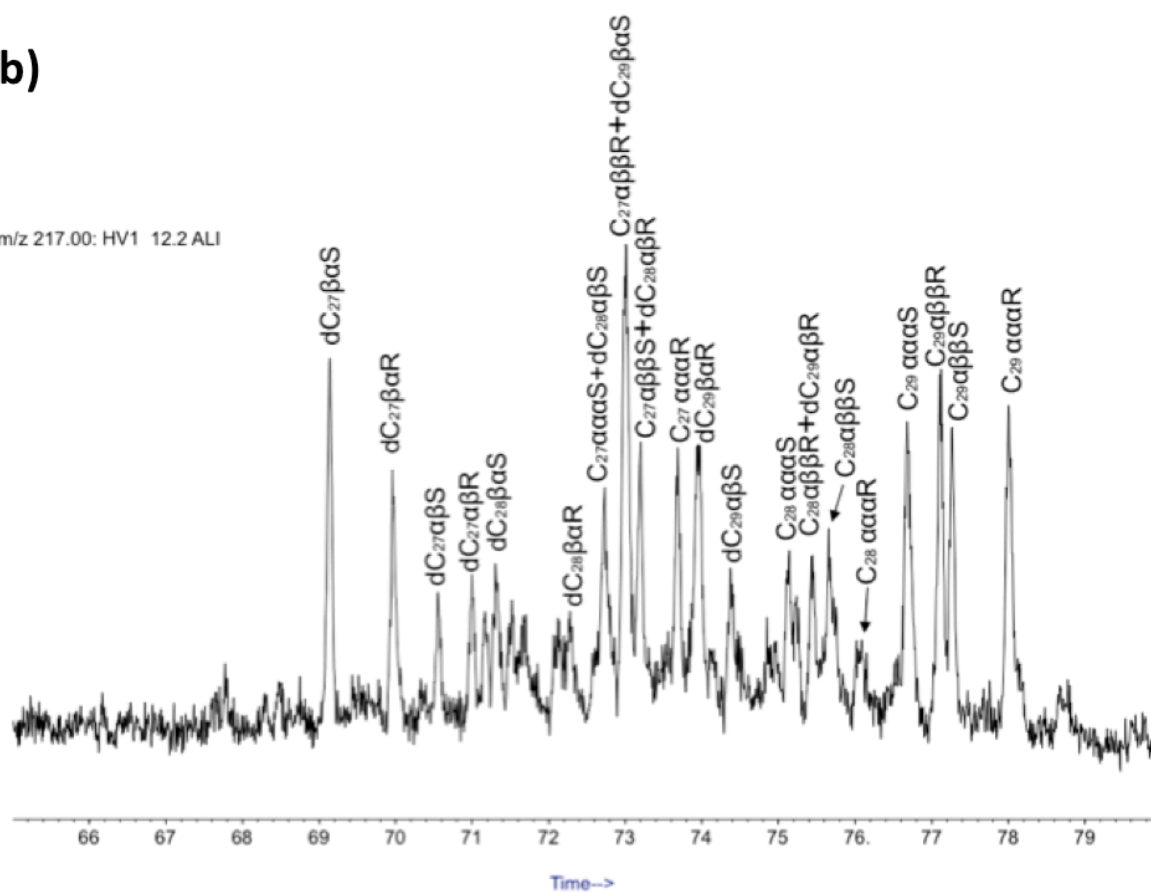


Fig. 14. Fragmentogramas m/z 191 (a; hopanos) y m/z 217 (b; esteranos) de la muestra HV1 12.2 ALI.

Una situación similar se da en el caso de los compuestos aromáticos (Fig. 15), pudiéndose identificar en el TIC de esta fracción las principales familias de compuestos importantes para el cálculo de parámetros de madurez, aunque la identificación e integración de los compuestos en este cromatograma están desaconsejadas por el grado de interferencia de algunos compuestos

En los fragmentogramas de las figuras 16, 17, 18 y 19 se puede identificar y cuantificar los compuestos correspondientes evitando distorsiones. En algunas muestras algunos de los compuestos no se encuentran en concentraciones suficientes como para poder cuantificarlos y por tanto en algunos casos no se dispone de datos válidos de dichos compuestos (Fig. 18, m/z 142 y m/z 156).

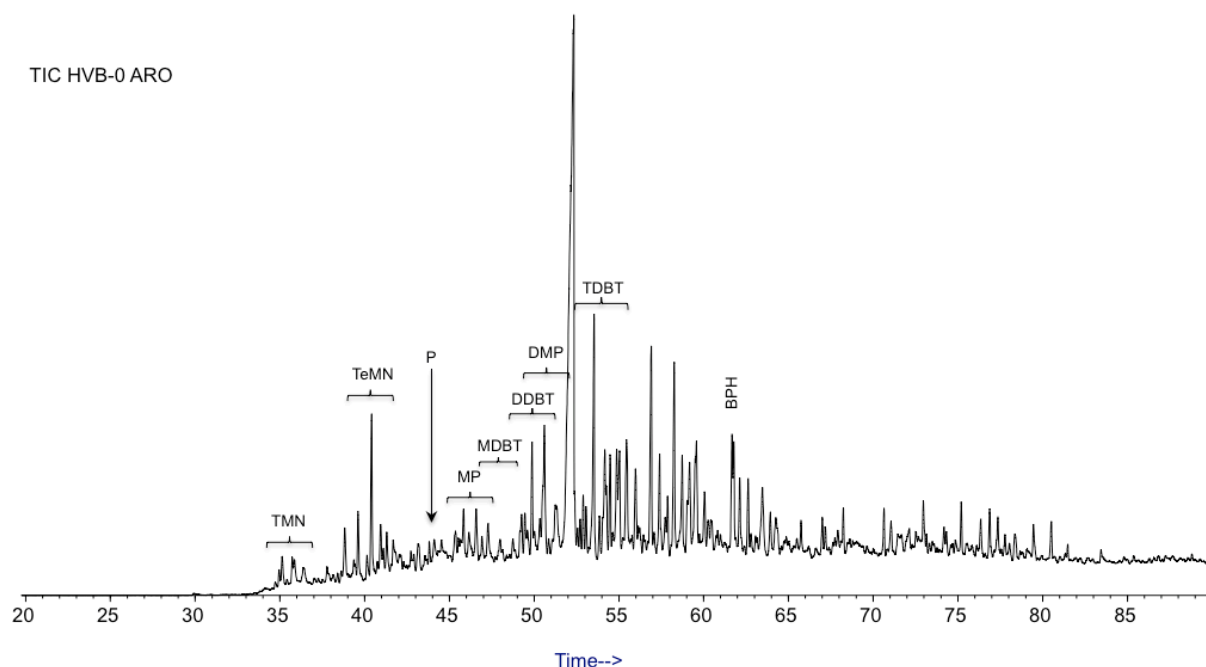


Fig. 15. Cromatograma del TIC de la fracción aromática de la muestra HVB-0; se han identificado las principales familias de compuestos usadas para el cálculo de los parámetros de madurez.

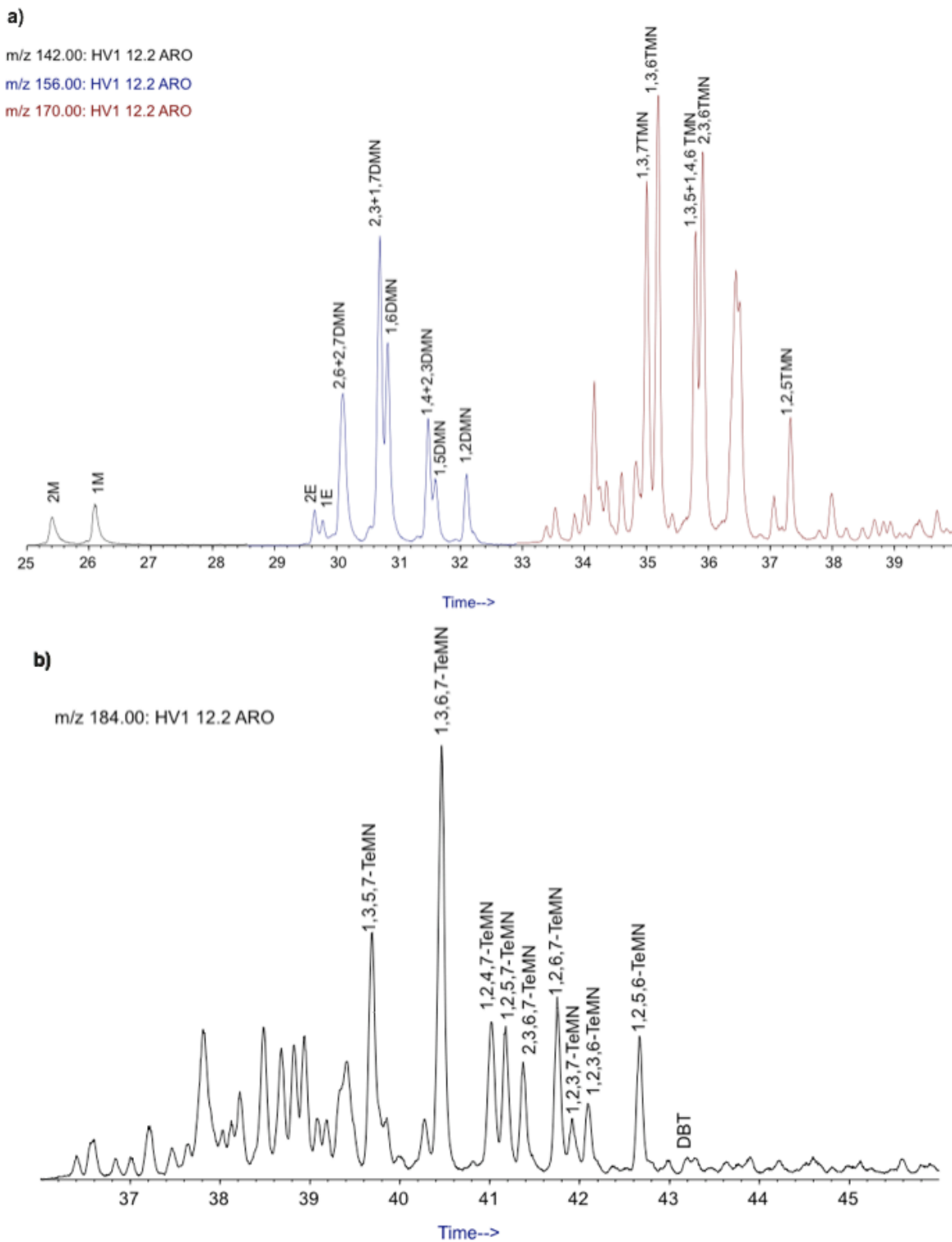


Fig. 16 (a,b). Fragmentograma de m/z 142, m/z 156, m/z 170 (a, arriba) y m/z 184 (b, abajo) donde se identifican los alquil-naftalenos para la muestra HV1 12.2.

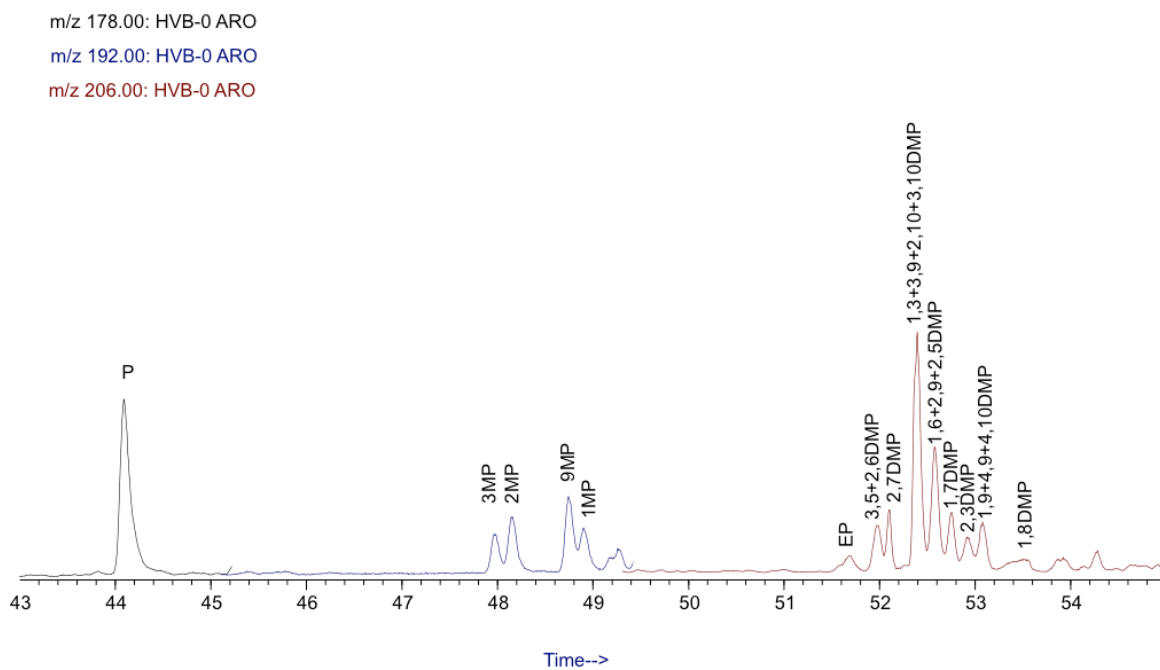


Fig. 17. Fragmentograma de  $m/z$  178,  $m/z$  192 y  $m/z$  206 donde se identifican los alquil-fenantrenos de la muestra HVB-0.

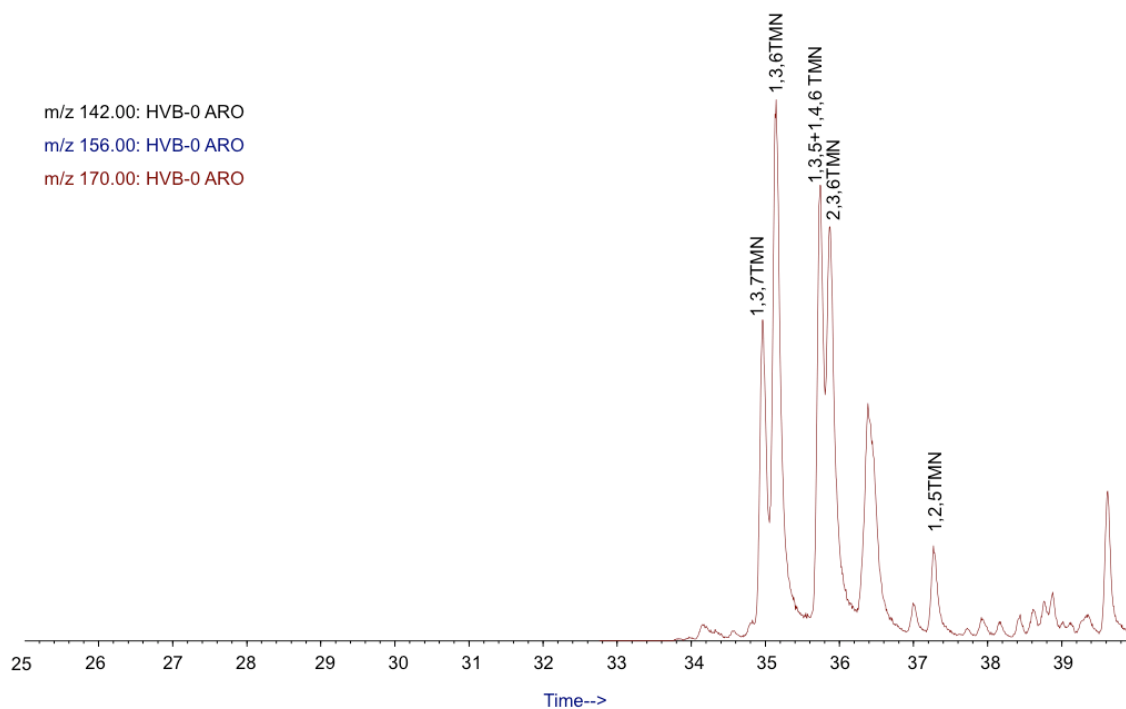


Fig. 18. Fragmentograma de  $m/z$  142,  $m/z$  156,  $m/z$  170 para la muestra HVB-0 donde se identifican los alquil-naftalenos; en este fragmentograma se observa cómo para algunas muestras, algunos compuestos no son identificables (alquil-naftalenos de  $m/z$  142 y  $m/z$  156).

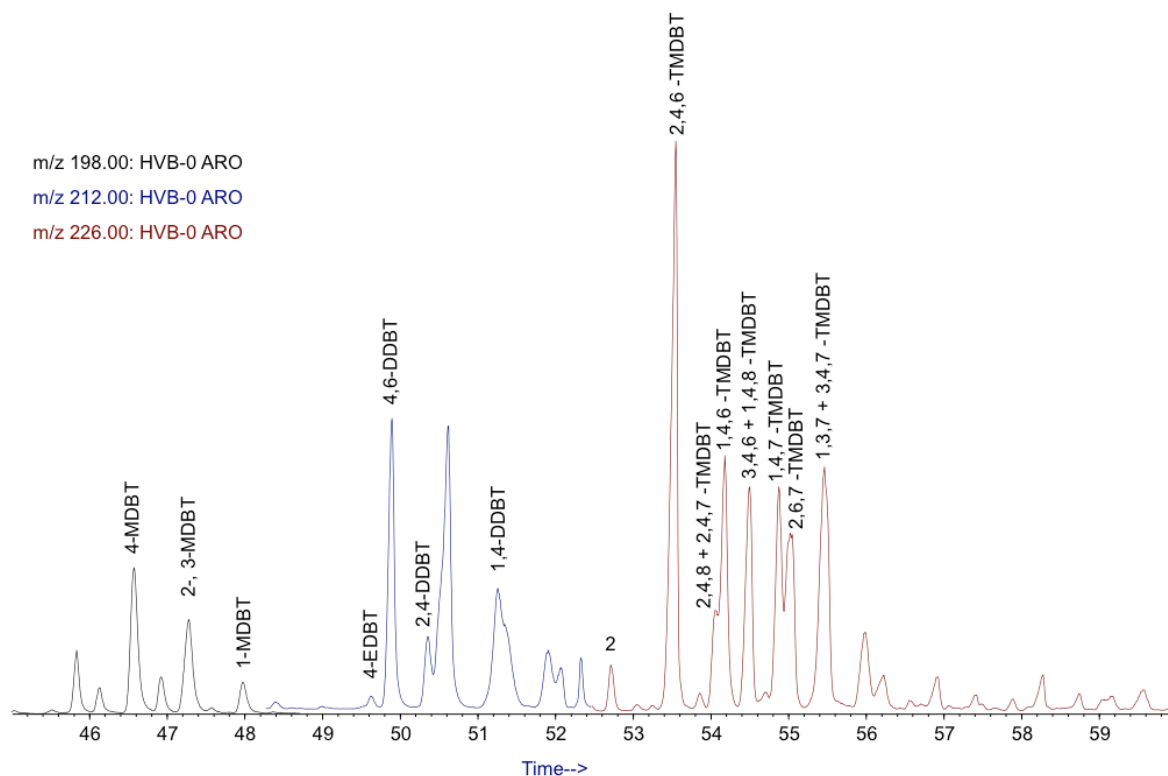


Fig. 19. Fragmentograma de  $m/z$  198,  $m/z$  212 y  $m/z$  206 donde se identifican e integran los alquil-dibenzotiofenos.

### 2.2.2.5 Análisis cromatográfico cuantitativo

La cuantificación de los compuestos en las fracciones alifática y aromática se lleva a cabo a partir de la integración de las áreas de los diferentes compuestos en los fragmentogramas característicos para cada familia (Tabla 6). Las áreas en los fragmentogramas se refieren al TIC utilizando un factor de respuesta (FR) que depende la cantidad de un determinado ión en el espectro de masas del compuesto. Una vez calculadas las áreas en el TIC, se puede calcular la concentración del compuesto utilizando el método de patrón interno, que consiste en añadir al vial de inyección una cantidad pesada de la fracción y una cantidad conocida de un patrón interno (escualano para la fracción alifática y 1,1'-bifenilo para la fracción aromática).

$$FR = \frac{Ac \text{ en el TIC}}{Ac \text{ en } m/z \text{ (Tabla 6)}}$$

Tabla 6. Relación de compuestos y fragmentogramas donde se les ha identificado.

Compuestos	Fragmentograma m/z
n-alcanos	57
Hopanos, terpanos y compuestos similares	191
Esteranos y diasteranos	217
Alquil-naftalenos	142, 156, 170, 184
Alquil-fenantrenos	178, 192, 206
Alquil-dibenzotiofenos	184, 198, 212, 226
Bifenilo	254

A partir de las áreas de los compuestos identificados en el cromatograma y con los rendimientos de extracción, de las fracciones y las concentraciones de patrón interno se calculan las concentraciones de compuesto en la muestra utilizando las siguientes expresiones:

$$C_{CEOM} (\mu\text{g/g EOM}) = \frac{(C_p \cdot A_c \cdot P_{EOM} \cdot RF)}{A_p \cdot P_{Fin}}$$

$$C_{muestra} (\mu\text{g/g muestra}) = \frac{(C_p \cdot A_c \cdot RF \cdot RE)}{A_p \cdot P_{Fin} \cdot 100}$$

$$C_{TOC} (\mu\text{g/g TOC}) = \frac{(C_p \cdot A_c \cdot RF \cdot RE)}{A_p \cdot P_{Fin} \cdot 100 \cdot TOC}$$

C<sub>c</sub>= Concentración del Compuesto (μg/g)

C<sub>p</sub>= Concentración del patrón (μg/μl)

A<sub>c</sub>= Área del Compuesto (unidades arbitrarias)

A<sub>p</sub>= Área del patrón (unidades arbitrarias)

P<sub>EOM</sub>= Peso del Extracto (g)

RF= Rendimiento de la fracción (Tanto por 1)

P<sub>Fin</sub>= Peso de Fracción inyectada (g)

Una vez calculadas las concentraciones de cada compuesto en las distintas muestras, se han calculado los valores de los parámetros contenidos en las tablas 1,2,3,4 y 5.



### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 ESTRATIGRAFÍA DE LAS SECCIONES ESTUDIADAS EN LAS HOCES DE VALDETEJA

En la sección se han muestreado dos intervalos. El inferior está situado en la parte media de la Formación Barcaliente, mientras que el superior comienza en el techo de la brecha del Porma y se extiende hasta el primer conjunto de calizas microbianas masivas de la Formación Valdeteja, estando constituido por las calizas estratificadas de cuenca de la Formación valdeteja (Miembro Señares de la Formación Barcaliente por Sanz-López & Blanco-Ferrero, 2012; Formación Ricacabiello por Eichmüller, 1986) (Fig. 20). Este intervalo de calizas representa el tránsito entre los depósitos micríticos, fundamentalmente carentes de bioturbación y contenido fósil de la Formación Barcaliente y los depósitos de talud y plataforma de la Formación Valdeteja, que registran una actividad biótica mas abundante y variada (Wagner *et al.*, 1971; Eichmüller, 1985; Bahamonde *et al.*, 2007; Chesnel *et al.*, 2016).

En el área de estudio, la Formación Barcaliente presenta un espesor de unos 250 m (Fig. 20) y su estratigrafía no difiere de la presente en otras secciones. Son calizas mudstone grises oscuras, con fauna y bioturbación escasa, estratificadas en capas delgadas y con intervalos finamente laminados, y presentan un olor fétido al corte. En la parte superior presenta niveles con evaporitas que son cubiertos por un tramo final de brechas (Brecha del Porma; Reuther, 1977) cuyo techo es irregular, incorporando parte del intervalo suprayacente de las calizas de cuenca de la Formación Valdeteja (Miembro Señares de la Formación Barcaliente, Sanz-López & Blanco-Ferrero, 2012; Formación Ricacabiello, Eichmüller, 1986) bajo la forma de capas deformadas y rotas que llegan a formar parte de las brechas. Finalmente, el intervalo de las calizas de cuenca de la Formación Valdeteja es cubierto y lateralmente se interdigita con un primer conjunto de calizas micríticas masivas con geometrías monticulares.

Las calizas de cuenca de la Formación Valdeteja son grises a grises oscuras, y aparecen bien estratificadas en capas centimétricas a decimétricas. Presentan un aspecto homogéneo y bioturbado a débilmente laminado, con algunos intervalos fuertemente laminados formados por las calizas más oscuras. Su contenido fósil y la bioturbación son variables pero bajos en general, la cual esta ausente en las calizas laminadas. El contenido fósil consta de escasos braquiópodos, equinodermos, radiolarios, esfintozoos y de calcisferas, siendo estas últimas localmente abundantes. Hacia la parte superior hay algunas capas bioclásticas gradadas.

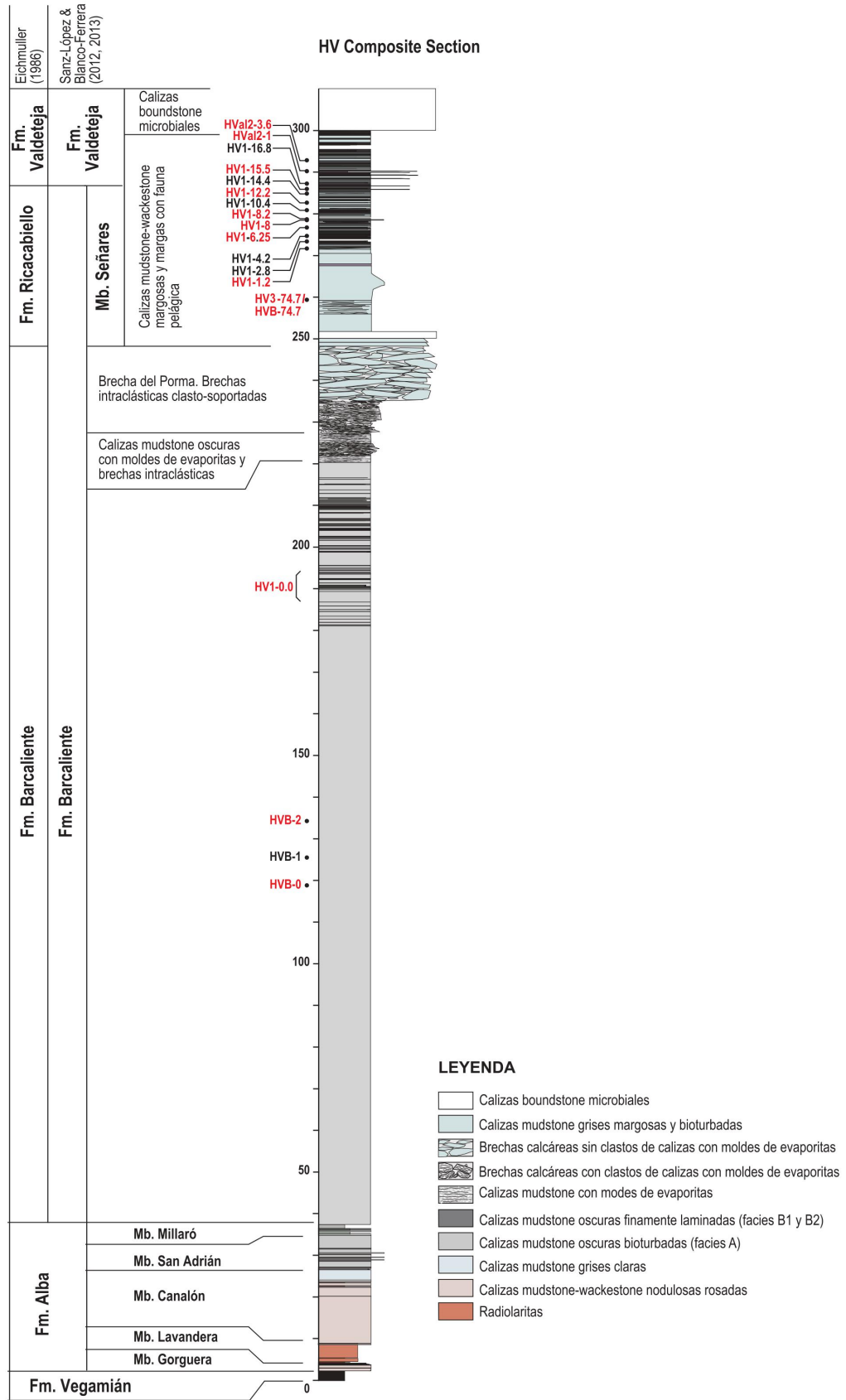


Fig. 20. Columna estratigráfica sintética de la sección de Hoces de Valdeteja con las muestras estudiadas; en rojo aparecen aquellas que han sido sometidas al proceso de extracción y fraccionamiento.

Aunque no se ha realizado un estudio petrográfico en este trabajo, las observaciones de campo y el aspecto de las tabletas de roca cortadas durante la preparación de las muestras permiten asumir que, en conjunto, y con la excepción de las capas gradadas asimilables a turbiditas, en el intervalo estudiado se pueden distinguir dos facies carbonatadas, comparables a las definidas por Piñeiro (2014), y una facies de carácter margoso:

Facies 1 (F1): calizas mudstone a mudstone-wackestone grises, poco o nada laminadas, bioturbadas y con un contenido fósil variable pero bajo. Esta facies es hasta cierto punto comparable a los términos menos laminados de la facies A de Piñeiro (2014), aunque en el caso que nos ocupa, los colores son más claros y el contenido fósil, aunque también escaso, es más variado.

Facies 2 (F2): calizas oscuras finamente laminadas, con bioturbación muy baja a nula y con un contenido fósil variable, representado por calcisferas de pequeño tamaño (25 $\mu$ m). Esta facies consta de dos subfacies distinguibles por su color, contenido orgánico y desarrollo de la laminación. Son comparables a la facies B2, de Piñeiro (2014), definida por calizas finamente laminadas, carentes de cristales y pseudomorfos de evaporitas.

Facies 3 (F3): margas grises a grises oscuras, generalmente bien laminadas, que aparecen de manera subordinada formando intervalos de espesor centimétrico entre las calizas. Son rocas blandas con un escaso contenido de venas de calcita muy finas.

Un contenido elevado en U autigénico indica la presencia de niveles ricos en materia orgánica, que quedan registrados por picos en los perfiles de rayos gamma (GR). El ratio Th/U también resulta de utilidad para estimar la contribución del U autigénico, y determinar de las condiciones de oxigenación del medio sedimentario. La relación Th/U suele presentar valores muy inferior a 3 (ten Veen & Postma, 1996) cuando el U autigénico es dominante, por lo que valores bajos de esta relación indican episodios con tasas de sedimentación muy bajas o con un muy escaso aporte de arcillas (ten Veen & Postma, 1996).

Los resultados medidos de la emisión natural de rayos gamma (GR) reflejan en mayor detalle el registro acerca del contenido en U, U autigénico, Th y K en la sección HV1. Se observa que en ciertos intervalos la cantidad de U autigénico experimenta un aumento notable, oscilando entre valores de 3 a 10 ppm (Fig. 21). Se han comparado estos contenidos en U autigénico más elevados con el contenido en TOC para las muestras de este tramo de sección, y se ha observado que las muestras con mayores contenidos de TOC ( $\approx$  0.3 - 0.75%) coinciden, en su mayoría, con zonas donde el contenido de U autigénico es más elevado, a excepción de la muestra HV1 1.20, la cual registra niveles bajos de U autigénico a pesar de tener un TOC de 0.30 % (Fig. 21). Dichas muestras, que aparecen marcadas en rojo en la figura 21, son las que con posterioridad han sido extraídas y sometidas al proceso de

fraccionamiento. También se ha seleccionado la muestra HV1 8.0, a pesar de tener valores muy bajos en ambos parámetros, con el fin de estudiar si estas diferencias respecto al resto de muestras suponen variaciones muy elevadas en el contenido de ciertos componentes.

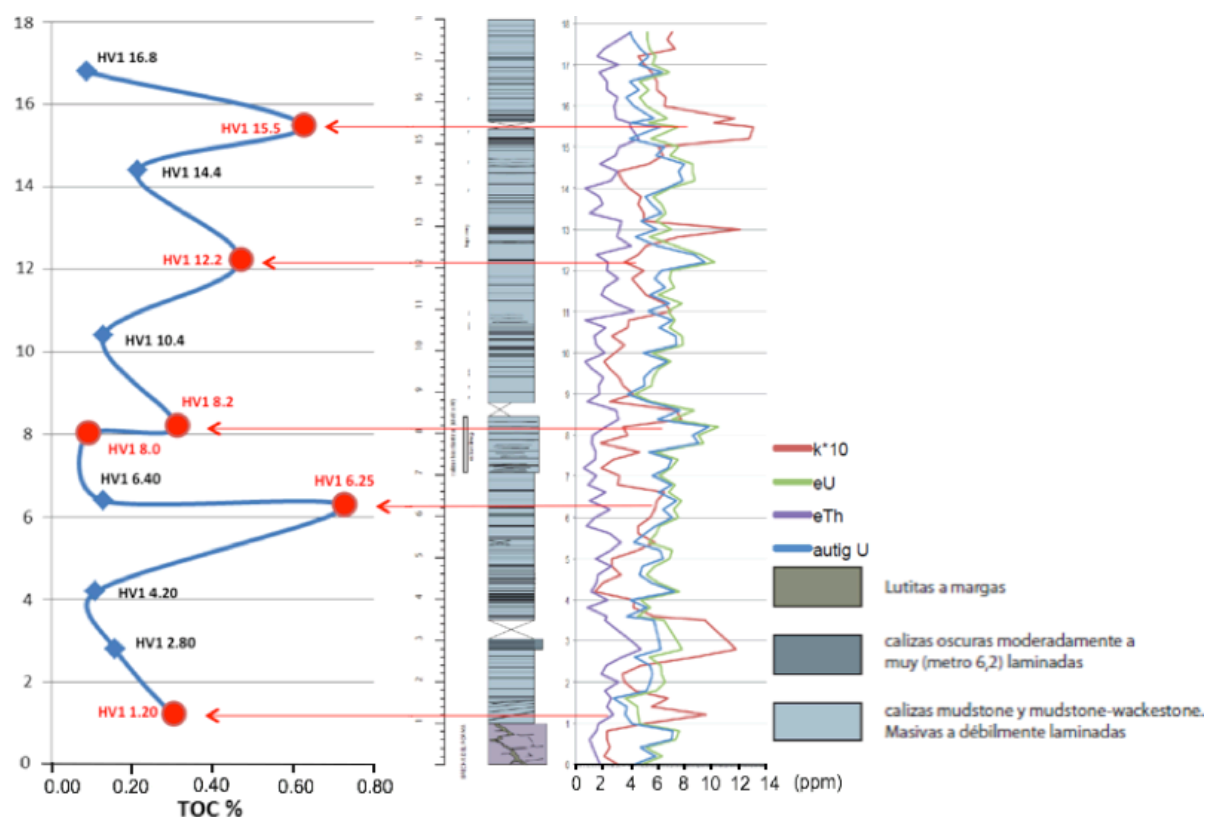


Fig. 21. Correlación del contenido en TOC de las muestras y el perfil de la emisión natural de rayos gamma (GR) en la sección HV1 de Hoces de Valdeteja. Las muestras que posteriormente han sido sometidas al proceso de extracción y fraccionamiento aparecen identificadas con un círculo rojo.

Los valores elevados en U autigénico sugieren que la sedimentación se produjo en una cuenca marina pobremente oxigenada, con etapas recurrentes de anoxia, durante las que se acumularon sedimentos con mayor contenido orgánico y más ricos en U.

Las variaciones observadas en la abundancia de K y Th en el perfil espectral de rayos gamma permiten reconocer la existencia de fluctuaciones periódicas en el contenido de arcillas en los sedimentos. Estas variaciones se ven reflejadas en cierto modo en las facies sedimentarias: los tramos dominados por calizas mudstone bioturbadas (facies F1) tienen menor contenido en ambos isótopos, relacionándose con etapas en las que llegaba una menor cantidad de arcillas a este sector de la cuenca sedimentaria. Los picos de K y Th generalmente se observan en los intervalos posteriores a aquellos con alto contenido en U, que se da sobre todo en sedimentos laminados (facies F2) o en las margas (facies F3) intercaladas en estos.

Dado que además de las muestras de las hoces de Valdeteja se han utilizado 4 muestras de la sección de la cantera del Porma, cuyo estudio petrográfico se recoge en el trabajo de Piñeiro (2014), se han correlacionado las columnas de ambas secciones (Fig. 22). Las muestras seleccionadas de la sección del Porma también representan horizontes con mayor contenido de U, y son estratigráficamente equivalentes a las muestras de la parte superior de la Formación Barcaliente en la zona de estudio.

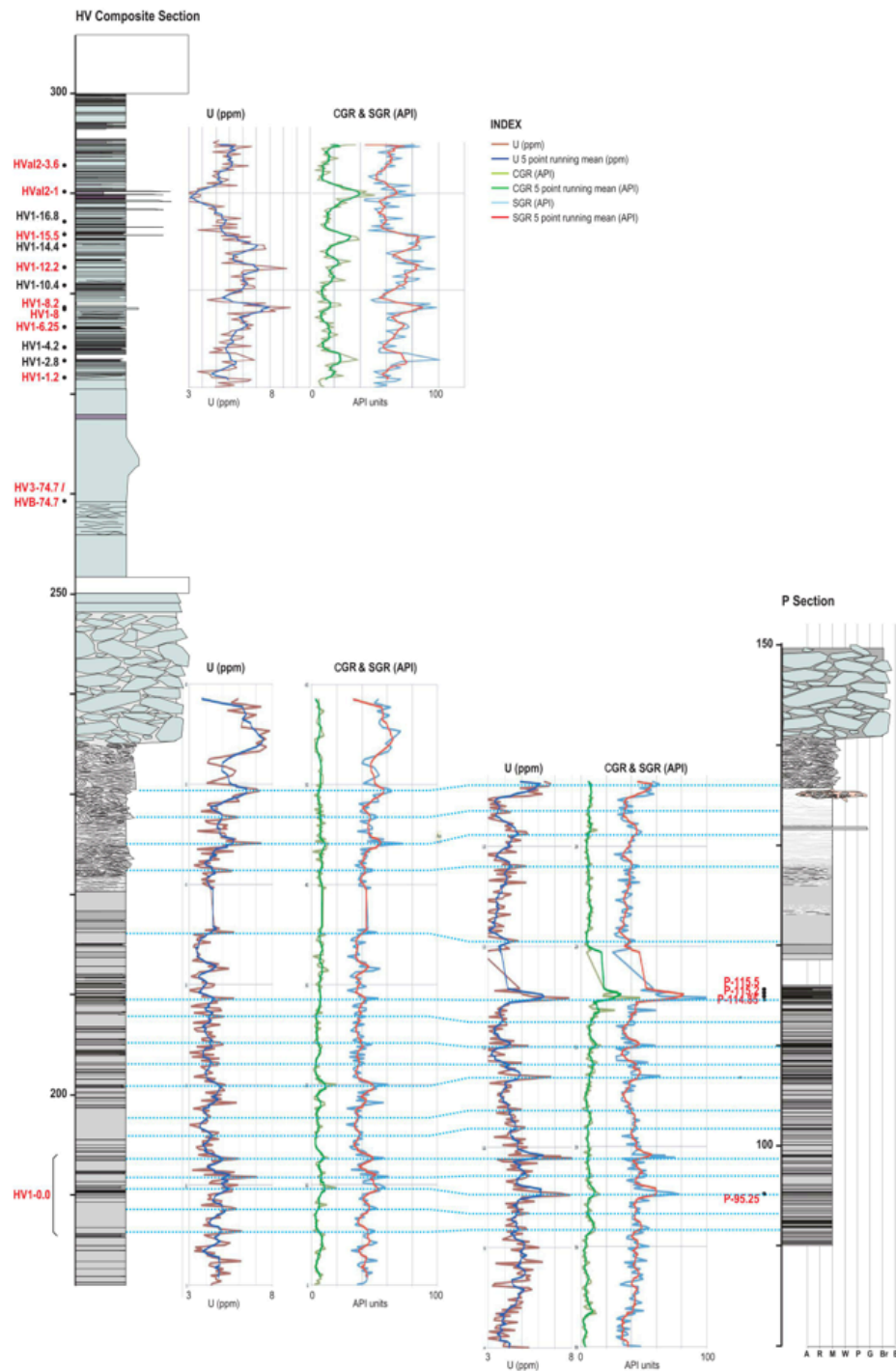


Fig. 22. Correlación entre la columna estratigráfica de la sección de Hoces de Valdeteja la columna de la sección de la Cantera del Porma.

### **3.2 DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS, CONTENIDO ORGÁNICO Y EXTRACTABILIDAD**

Las características de las muestras seleccionadas para el estudio de la materia orgánica se describen y codifican en la tabla 7. Las características descritas son dureza, grado de laminación y color que se acompañan con los datos de TOC, IC, S, y la masa perdida en el proceso de descarbonatación que se asume que corresponde a carbonatos.

Para facilitar la comparación de unas muestras con otras se han definido distintos códigos numéricos para el color que va de gris claro (G1) a gris oscuro (G3), la laminación que va de masiva (0) a muy laminada (3) y la resistencia a la molienda que oscila entre 1 para las muestras menos duras a 3 para las muestras más duras, generalmente calizas (Tabla 7). Las muestras de mayor dureza son las que presentan un menor grado de laminación y presentan colores mas claros (entre G1-G2), mientras que las muestras más blandas presentan colores entre mas oscuros (entre G2-G3) y una laminación más marcada, a excepción de la muestra HV1 2.80 que es masiva. Además se ha tenido en cuenta el color después de la descarbonatación que en general es más oscuro para las calizas, de las cuales se obtiene un residuo casi exclusivamente carbonoso, que para las margas, cuyo residuo también contiene minerales arcillosos.

La pérdida de masa durante el ataque ácido indica que las muestras contienen entre 20 y 98% de carbonatos. Existe una buena correlación entre la cantidad de IC derivado del análisis LECO y el carbono inorgánico calculado a partir de la pérdida de masa (Fig. 23) durante la descarbonatación, asumiendo que toda la pérdida se debe a descomposición de calcita. La buena correlación existente confirmaría que la pérdida de masa durante el ataque ácido se debe fundamentalmente a la descomposición de carbonatos. Los valores de TOC oscilan entre 0.09 y 2.48%, y son en general más elevados para las muestras con menor contenido en carbonatos. Los contenidos en S oscilan entre 0 y 1.68% y son en general más elevados para las muestras de la cantera del Porma (P) que las de la sección de Hoces de Valdeteja (HV). Las muestras de la Formación Barcaliente en la sección HV tienen contenidos en S significativamente menores que las de la misma formación en la cantera del Porma. Los valores de S dentro de esta sección son más elevados en la muestras HV3-74.7, HV1 12.2, HV1 14.4, HV1 15.5 y HV1 1.20, la cual se cuenta entre las que tienen menor contenido en carbonatos.

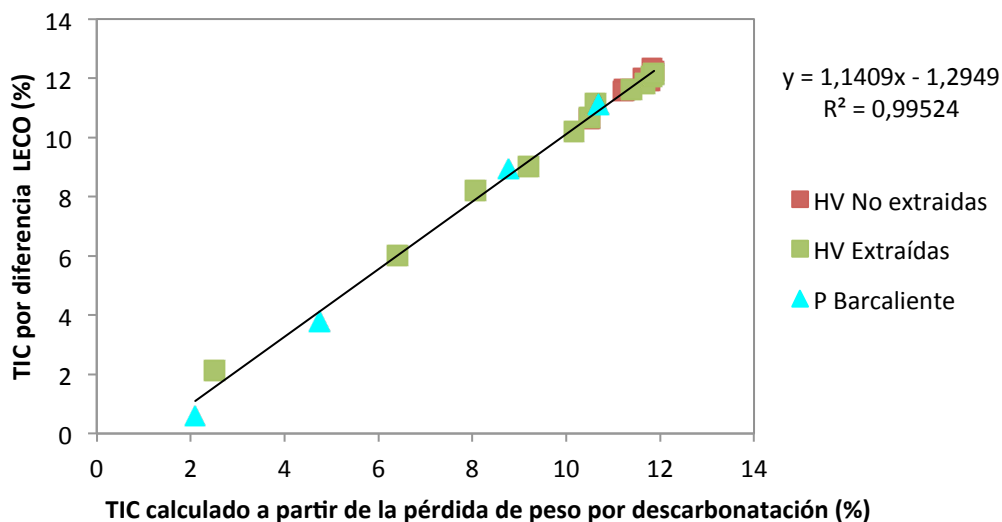


Fig. 23. Correlación entre el TIC derivado del análisis LECO (% peso) y el TIC calculado a partir de la pérdida de masa durante el proceso de descarbonatación.

En la mayoría de muestras se han observado venas de calcita, las cuales están en relación a pequeñas fracturas que afectan a la roca y que están ligadas muy presumiblemente a la deformación tectónica sufrida por esta más que a las características de originales de la roca, de modo que una misma facies puede tener más o menos venas de calcita. Las venas no son abundantes ni muy gruesas en ningún caso, por lo que se estima que no han causado interferencias relevantes en la determinación del contenido en carbonatos de las muestras.

Las facies identificadas en el intervalo estudiado se han descrito y clasificado más detalladamente teniéndose en cuenta los datos geoquímicos de la tabla 7 y las observaciones a partir de las muestras de mano. También se ha tenido en cuenta la clasificación de facies establecida en el trabajo de Piñeiro (2014) para las muestras de la Formación Barcaliente en la cantera del Porma.

- Facies 1 (F1; caliza): El contenido en carbonatos es superior al 97%. Tienen una dureza elevada generalmente, son de color gris claro/medio (G1-G2) y su laminación es nula o muy escasa laminación; una excepción son las muestras del tramo HVB, las cuales si presentan una buena laminación y un color ligeramente más oscuro similar al de las F2.1. El contenido en TOC es  $<0.16\%$  y el de S  $<0.04\%$ . El residuo carbonoso dejado después de eliminar los carbonatos tiene un color oscuro.
- Facies 2.1 (F2.1; caliza algo laminada): El contenido en carbonatos varía entre el 87 y el 95%. Tienen una dureza moderada a alta, son de color gris claro/medio a gris medio (G1-G2 o G2) aunque algo más oscuro que las calizas de la facies A, y presentan una laminación escasa. El contenido en carbono orgánico es moderado (0.13 - 0.47%), y el de S bajo a moderado ( $<0.29\%$ ). El residuo descarbonatado tiene un color Gris medio a oscuro.

- Facies 2.2 (F2.2; Caliza margosa): El contenido en carbonatos oscila entre el 67 y el 85%. Tienen una dureza intermedia a baja, son de color gris medio a oscuro (G2-G3), y presentan una laminación moderada a buena, a excepción de la muestra HV3-74.7. El contenido en carbono orgánico es moderadamente alto (0.6 - 0.8%) y el de S intermedio (0.1 - 0.8%).

- Facies 3 (F3; Marga): El contenido en carbonatos es bastante variable (20-53%). Son rocas blandas, su color varía de gris medio a oscuro (G2-G3), y están generalmente bien laminadas. El contenido en carbono orgánico (TOC) también es variable, que oscila alrededor de 0.3% para las de la sección de las Hoces Valdeteja y > 1.5% para las de la sección del Porma. El contenido en S es moderadamente alto en todas.

Tabla 7. Descripción de las muestras recogidas, contenido en carbonatos y resultados de su análisis elemental.

Muestra	Color	Laminación	Dureza	Color residuo	CO <sub>3</sub> <sup>=</sup> %	TOC %	IC %	TS %	Facies
HVAL2 3.6	G1	0	2	C	97.29	0.09	11.82	0.02	F1
HVAL2 1.0	G2	3	1	A	20.87	0.27	2.13	0.05	F3
HV1 16.8	G1	0	3	C	98.06	0.09	11.92	0.04	F1
HV1 15.5	G2	1	2	B	67.17	0.62	8.23	0.33	F2.2
HV1 14.4	G2	0	3	B	93.66	0.21	11.61	0.29	F2.1
HV1 12.2	G2	1	2	B	87.43	0.47	10.66	0.15	F2.1
HV1 10.4	G1	1	2	C	97.07	0.13	12.00	0.00	F1
HV1 8.2	G2	1	2	B	94.91	0.31	11.63	0.00	F2.1
HV1 8.0	G1	0	3	C	98.50	0.09	12.06	0.00	F1
HV1 6.40	G1	1	3	B	93.44	0.13	11.58	0.04	F2.1
HV1 6.25	G2	3	1	B	84.72	0.72	10.20	0.10	F2.2
HV1 4.20	G1	0	3	C	98.74	0.11	12.25	0.00	F1
HV1 2.8	G2	0	1	A	87.46	0.16	10.64	0.08	F2.1
HV1 1.20	G2	2	2	A	53.33	0.30	6.02	0.33	F3
HV3-74.7	G3	0	1	B	76.66	0.79	9.03	0.93	F2.2
HV1 0.0	G2	1	2	B	88.51	0.31	11.14	0.04	F2.1
HVB-2	G2	2	3	C	98.93	0.11	12.11	0.03	F1
HVB-1	G1	2	2	C	98.56	0.09	12.32	0.03	F1
HVB-0	G1	2	2	C	98.78	0.16	12.15	0.02	F1
P115.5	G3	3	1	B	39.52	1.57	3.79	1.68	F3
P115.2	G2	1	3	B	89.00	0.25	11.12	0.23	F2.1
P114.85	G3	3	1	B	17.49	2.48	0.59	0.78	F3
P95.25	G3	2	2	B	73.11	0.68	8.94	0.86	F2.2
<i>Leyenda (Tabla 7)</i>									
<b>Laminación</b>	0 = Masiva		1 = Poco laminada		2 = Laminada		3 = Muy laminada		
<b>Color</b>	G1 = Gris claro			G2 = Gris medio			G3 = Gris oscuro		
<b>Color residuo</b>	A = Gris claro			B = Gris medio			C = Gris oscuro		
<b>Dureza</b>	1 = Blanda (baja)			2 = Intermedia			3 = Alta		



La figura 24 muestra la posición de las muestras estudiadas en un diagrama TOC-TS. En general la mayoría de las muestras aparecen proyectadas cerca del campo que corresponde a un ambiente marino normal y solo algunas de ellas se aproximan al de los ambientes euxínicos (P95.25, P115.5 y HV3-74.7). Para el trabajo de geoquímica orgánica era necesario limitar el número de muestras analizadas, pero sin perder información esencial. Por lo tanto se eligieron las muestras de manera que estuvieran representados todos los casos y tendencias presentes en las muestras analizadas para TOC y TS. Se han representado (Fig. 24) con diferente símbolo las muestras elegidas para extracción, que han sido un total de 16, incluyendo las de la sección de la cantera del Porma (Piñeiro 2014).

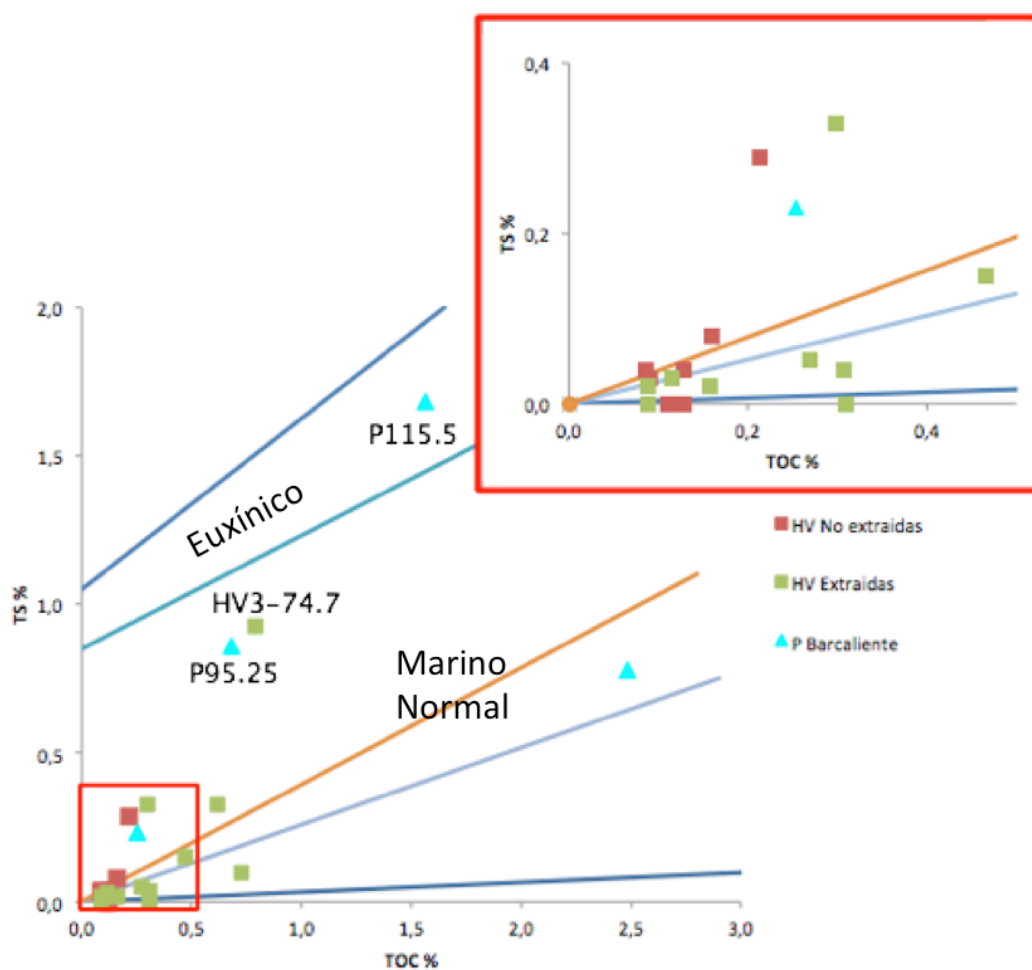


Fig. 24. Diagrama TOC-TS para las muestras de este trabajo. Las líneas divisorias separan las zonas definidas por Leventhal (1995)

El contenido en carbono orgánico presente en una roca proporciona información acerca de su potencial como generadora de hidrocarburos. Los valores que debe alcanzar el TOC en rocas carbonatadas para considerarlas como buenas generadoras de hidrocarburos se reflejan en la tabla 8 (Holditch, 2011), siendo inferiores a los estimados para considerar las rocas arcillosas.

Las facies más margosas (F3) son por tanto, las que tienen mayor potencial como roca generadora de hidrocarburos en la serie, siendo de calidad moderada a muy buena, aunque las facies F2.2 también tendrían buena calidad al tratarse de muestras ricas en carbonatos.

Tabla 8. Potencial de rocas madre de hidrocarburos en función del contenido en TOC (Holditch, 2011).

Potencial generador de hidrocarburos	TOC (% en peso) Lutitas o Pizarras	TOC (% en peso) Carbonatos	TOC (% en peso) Facies
Pobre	0.0 – 0.5	0.0 – 0.2	Facies F1: 0.09 – 0.16
Moderada	0.5 – 1.0	0.2 – 0.5	Facies F2.1: 0.13 – 0.47
Buena	1.0 – 2.0	0.5 – 1.0	Facies F2.2: 0.62 – 0.79
Muy Buena	2.0 – 5.0	1.0 – 2.0	Facies F3: 0.27 – 2.48
Excelente	>5.0	>2.0	

En la figura 25 se reflejan los resultados obtenidos en cuanto a rendimientos de extracción y en la tabla 9, así como la proporción de fracciones de diferente polaridad. Los rendimientos de extracción de las muestras son en general muy bajos como cabe esperar de muestras con valores bajos de TOC, y oscilan entre 0.02 y 0.56 mg/g de muestra. En general los rendimientos de extracción aumentan al aumentar el TOC siguiendo una tendencia regular (Fig. 25), de la que escapa la muestra HV3-74.7 que presenta mayores rendimientos de extracción de los que cabría esperar de su TOC. En general las diferencias en rendimiento de extracción de las muestras se reducen al referirlo al TOC, aunque todavía existen diferencias significativas en algunas de las muestras. Los rendimientos más extremos se obtuvieron dentro de la Formación Valdeteja, mientras que los rendimientos de la Formación Barcaliente presentan valores intermedios.

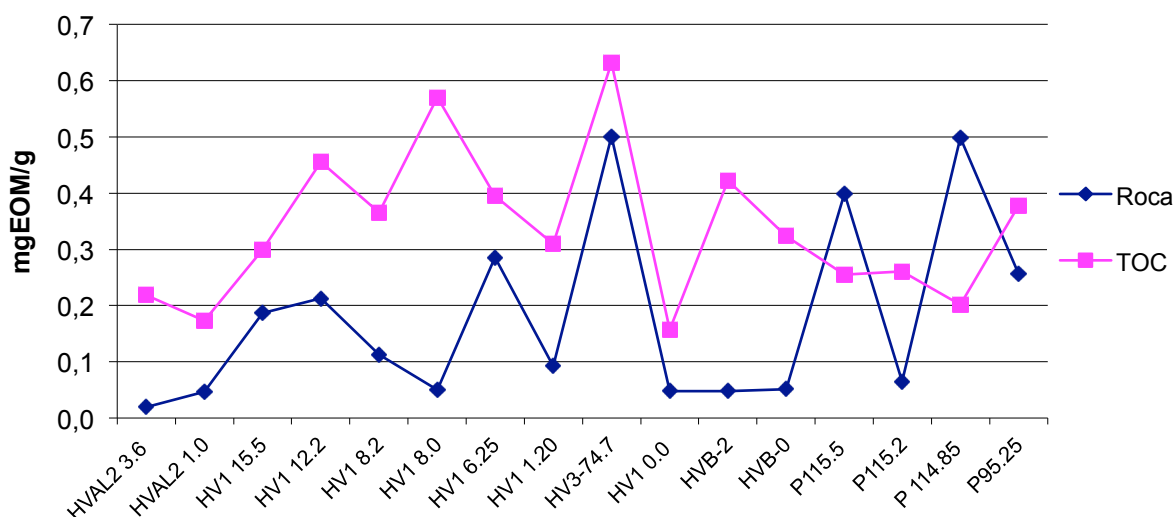


Fig. 25. Perfiles de tendencia de los rendimientos de extracción, referido como cantidad de materia orgánica extraída por gramo de muestra de roca y por gramo de TOC para las muestras estudiadas.

Las muestras P114.85 y P115.5 tienen rendimientos de extracción elevados debido a su alto contenido en materia orgánica, pero al referirlos al TOC estos se aproximan a los del resto de las muestras de la sección de la cantera del Porma.

Tabla 9. Relación de rendimientos en la extracción y fraccionamiento de las muestras estudiadas.

Muestra	TOC %	RE ( $\mu\text{gEOM}/\text{g}_{\text{TOC}}$ )	RE ( $\mu\text{gEOM}/\text{g}_{\text{muestra}}$ )	R.ALI (%)	R.ARO (%)	R.NSO (%)	R.ASP (%)
HVAL2 3.6	0.09	0.22	0.02	22.7	11.6	40.3	25.3
HVAL2 1.0	0.27	0.17	0.05	12.2	17.1	34.7	36.0
HV1 15.5	0.62	0.30	0.19	16.3	22.0	43.9	17.8
HV1 12.2	0.47	0.46	0.21	17.2	20.7	45.6	16.5
HV1 8.2	0.31	0.37	0.11	22.9	19.0	44.9	13.2
HV1 8.0	0.09	0.57	0.05	23.6	20.1	42.2	14.1
HV1 6.25	0.72	0.40	0.29	18.1	16.3	45.3	20.4
HV1 1.20	0.30	0.31	0.09	18.5	10.1	53.3	18.1
HV3-74.7	0.79	0.63	0.50	25.8	24.7	32.8	16.7
HV1 0.0	0.31	0.16	0.05	18.0	18.0	43.3	20.8
HVB-2	0.11	0.42	0.05	29.7	10.1	19.5	40.7
HVB-0	0.16	0.32	0.05	17.0	6.4	10.3	66.3
P115.5	1.57	0.26	0.40	34.3	28.5	15.8	21.4
P115.2	0.25	0.26	0.07	20.6	14.2	40.6	24.6
P114.85	2.48	0.20	0.50	4.1	30.5	16.0	49.4
P95.25	0.68	0.38	0.26	28.9	29.1	29.7	12.4

En la figura 26 se puede observar que las muestras de ambas secciones (HV y cantera del Porma) presentan una relación directa entre TOC y rendimiento de extracción, a excepción de la muestra HV3-74.7, que se sale de este patrón al presentar un rendimiento muy elevado para el bajo valor de TOC de la muestra.

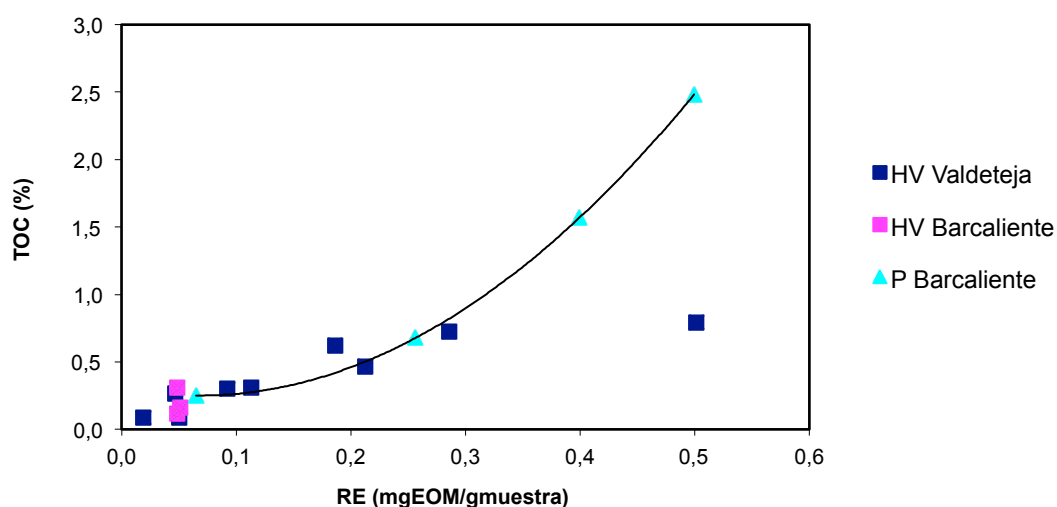


Fig. 26 Relación del contenido de carbono orgánico con el rendimiento de extracción de las muestras.

Los rendimientos las diversas fracciones indican que en general la fracción polar es la más abundante (Fig. 27) y la fracción alifática es la que presenta menores diferencias entre las distintas muestras a excepción de P114.85 que tiene unos rendimientos muy bajos en esta fracción. Es posible que su rendimiento extremadamente bajo en la fracción alifática se deba al elevado contenido en S elemental de este extracto, ya que antes de eliminar el azufre el rendimiento ALI era del 25%. Los rendimientos de la fracción aromática de las muestras de la Formación Barcaliente en la sección HV están entre los más bajos de todas las muestras y son significativamente menores que los de la misma formación en la sección de la cantera del Porma, excepto en P115.2. Las muestras de la Formación Valdeteja se encuentran agrupadas en un entorno con similares rendimientos similares en las tres fracciones, aunque HV3-74.7 se desvía de la tendencia del grupo, aproximándose a las muestras de la Formación Barcaliente de la sección del Porma. Los valores de asfaltenos fueron particularmente elevados en las muestras HVB y la P114.85, reflejando el alto porcentaje de sustancias no recuperables que precipitan con en contacto con el *n*-hexano.

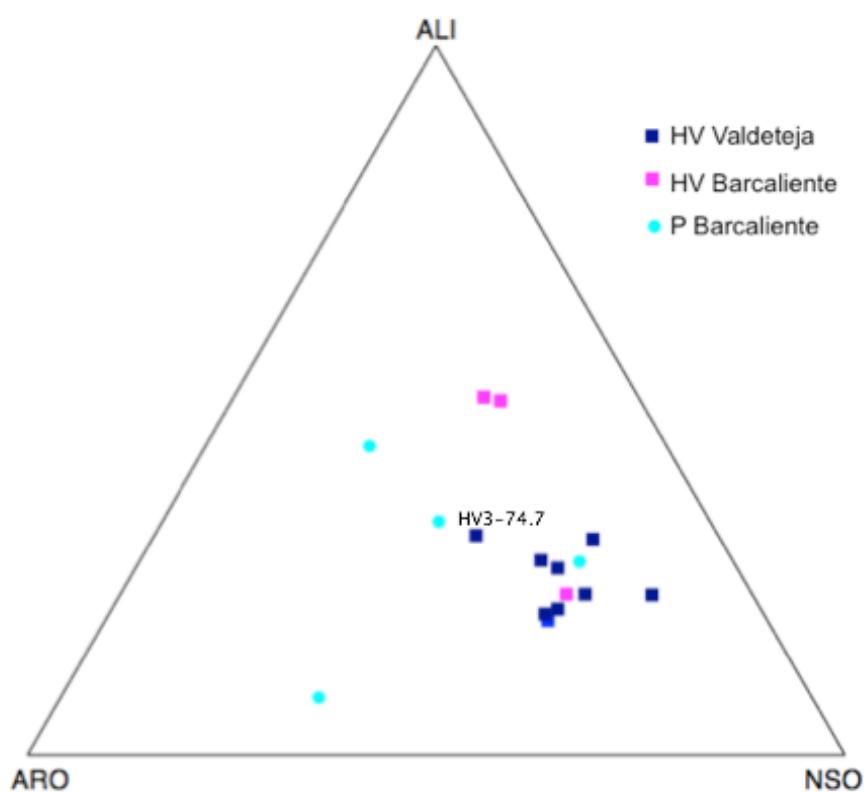


Fig.27. Diagrama triangular de relación de rendimientos para las tres fracciones principales en las que se separa la EOM.

### **3.3 ORIGEN DE LA MATERIA ORGÁNICA Y AMBIENTE DE DEPÓSITO DEDUCIDO DE LOS BIOMARCADORES**

#### **3.3.1 Diferencias de origen en los aportes**

Las concentraciones de determinados compuestos con un origen más o menos específico permiten inferir la procedencia de la materia orgánica presente en las rocas. Así, dependiendo de la longitud de cadena, los *n*-alcanos tienen diferentes orígenes.

Las proporciones relativas de los diferentes alcanos lineales se muestran en las figuras 28, 29 y 30, agrupadas por formación y sección. En la figura 28 se reflejan los resultados obtenidos para las muestras de la Formación Valdeteja en la sección HV. La mayoría de muestras siguen una tendencia similar: tienen ligero predominio de *n*-alcanos impares, el *n*-alcano mayoritario es C<sub>17</sub>, y muestran un máximo secundario en C<sub>25</sub>, indicando un aporte de materia orgánica autóctona derivado de fitoplancton y actividad bacteriana (Tissot *et al.*, 1977). El predominio de *n*-alcanos de cadena corta es propio de algas acuáticas (Clark & Blumer, 1967; Youngblood *et al.* 1971), aunque la proporción de estos compuestos también aumenta con el grado de evolución de la roca. Las muestras HVAL2 3.6, HVAL2 1.0 y HV3-74.7 muestran un patrón ligeramente distinto, ya que el *n*-alcano mayoritario es C<sub>16</sub>, aunque muestran también un predominio de *n*-alcanos con número impar de carbonos. La muestra HV1 1.20 se desmarca significativamente del conjunto, apartándose de la tendencia del resto de muestras de la Formación Valdeteja ya que tiene un marcado predominio de *n*-alcanos con número par de carbonos entre los *n*-alcanos de longitud de cadena larga.

El predominio par de *n*-alcanos se da en algunos sedimentos carbonatados y es característico de ambientes hipersalinos (ten Haven *et al.*, 1985; Albaigés *et al.* 1986; Scalan & Smith, 1970). El hecho de que este predominio par sea muy marcado y solo se produzca en *n*-alcanos de alto peso molecular típicamente derivados de plantas terrestres sugeriría una roca inmadura con un elevado aporte de ceras cuticulares de plantas terrestres. Si bien la posibilidad de que haya un aporte específico en una muestra no es descartable, el que tenga una madurez significativamente menor que el resto es muy improbable y por tanto podría deberse a alguna contaminación con organismos actuales que no resulten fácilmente identificables en muestra de mano, y que no se hubiesen eliminado en el lavado. Se están llevando a cabo análisis adicionales de muestras próximas para confirmar este aspecto.

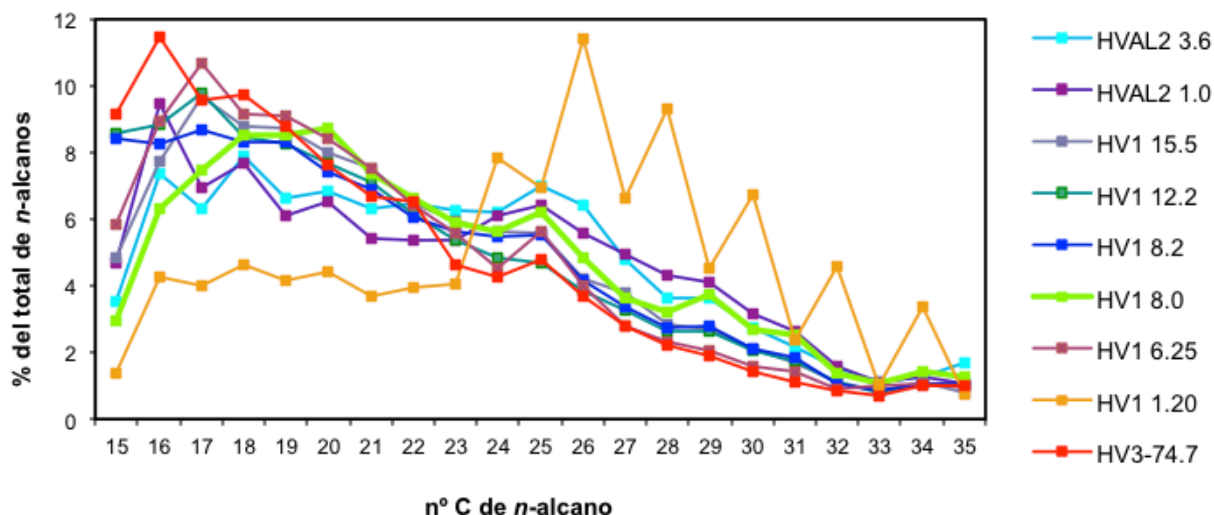


Fig. 28. Concentración relativa de *n*-alcanos en las muestras de la Formación Valdeteja (sección HV).

En la figura 29 están representadas las muestras correspondientes a la Formación Barcaliente de la sección HV. Se observan varios comportamientos distintos: las muestras HV1 0.0 y HVB-2 tienen un mayor contenido en *n*-alcanos de bajo y medio peso molecular, y muestran un ligero predominio impar, aunque en la muestra HV1 0.0 se observan variaciones marcadas en la abundancia de *n*-alcanos pares e impares, ya que en los *n*-alcanos de menor y mayor peso molecular hay un predominio impar, mientras que en los *n*-alcanos de peso molecular intermedio se observa predominio par. La muestra HVB-0 presenta un perfil distinto, que recuerda al de la HV1 1.20 en el predominio de *n*-alcanos de cadena larga, aunque en este caso hay un ligero predominio impar en lugar de par.

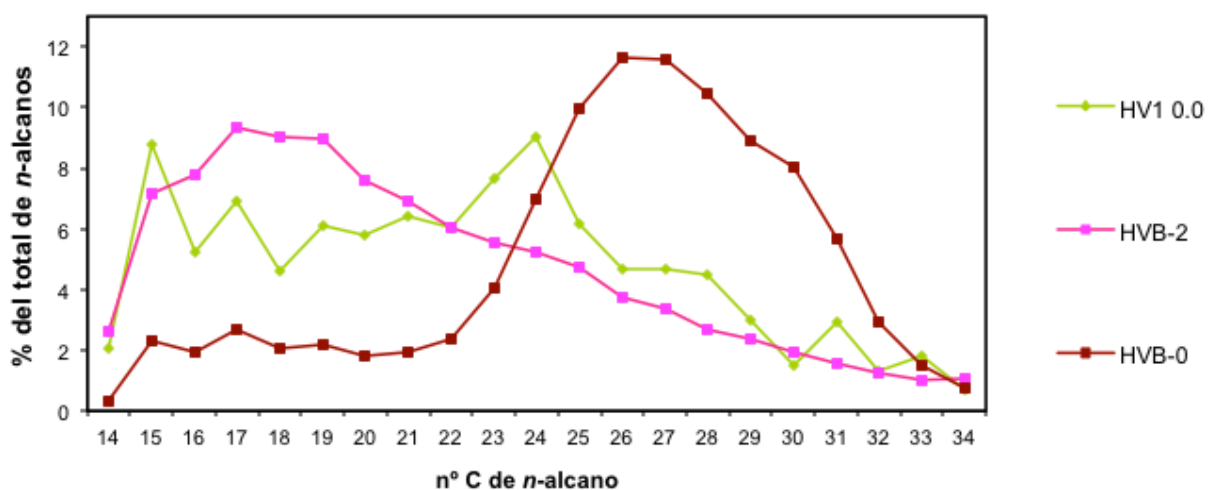


Fig. 29. Concentración relativa de *n*-alcanos en las muestras de la Formación Barcaliente (sección HV).

Los perfiles de distribución de  $n$ -alcanos de las muestras de la sección de la cantera del Porma muestran formas similares (Fig. 30) entre si, y apoyarían un origen esencialmente autóctono de la materia orgánica de las muestras. Comparados con las muestras de HV los perfiles de distribución de  $n$ -alcanos aparecen desplazados hacia los de cadena más corta. Si se asume un origen similar para la materia orgánica de las muestras de ambas secciones, el aumento de la concentración de los  $n$ -alcanos de menor peso molecular, se puede relacionar con un mayor grado de evolución.

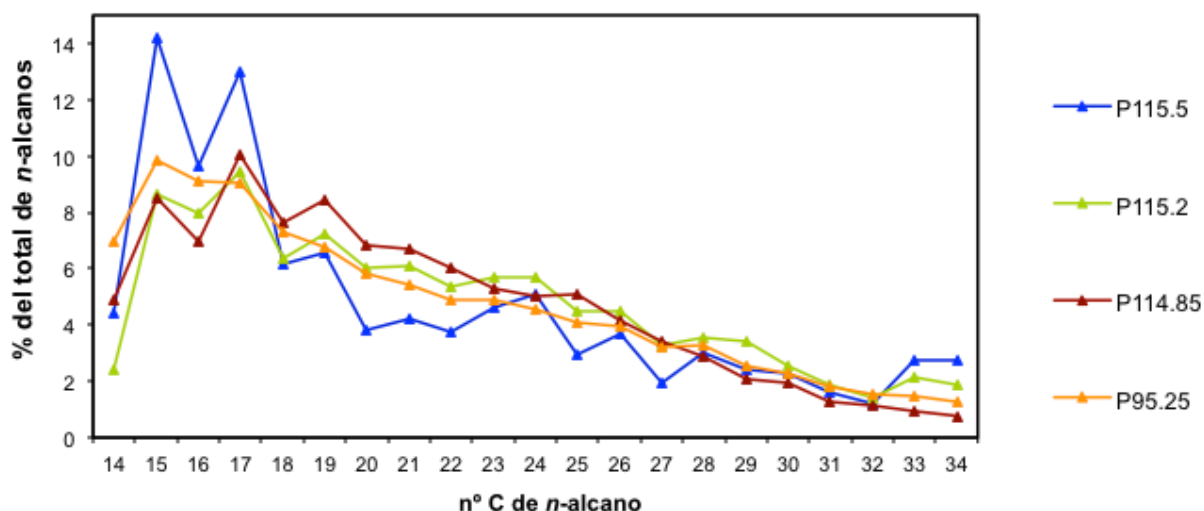


Fig. 30. Concentración relativa de  $n$ -alcanos en las muestras de la Formación Barcaliente (sección de la cantera del Porma).

Algunos parámetros, como el OEP o el CPI permiten comparar más fácilmente el predominio de  $n$ -alcanos pares o impares de diferentes muestras a través de un número. Tanto para el OEP como para el CPI, valores superiores a 1 indican predominio impar. Si éste es ligero indicaría un origen autóctono para la materia orgánica, procedente de fitoplancton y algas que tienen una ligera preferencia impar, mientras que si OEP y CPI tienen valores muy elevados, indicarían fuertes aportes de materia orgánica terrestre. Tanto OEP como CPI se aproximan a 1 al aumentar el grado de evolución por la génesis de  $n$ -alcanos sin preferencia, con lo cual la comparación de valores de CPI y EOP tiene mucho más sentido en extractos de muestras del mismo grado de evolución. El predominio de  $n$ -alcanos pares es notablemente menos frecuente que el predominio impar, siendo característico de carbonatos y estando presente en distintos ambientes sedimentarios, desde hipersalinos a estuarinos y suelos costeros (Grimalt *et al.*, 1985). Se han representado los valores obtenidos para ambos índices (Fig. 31a) en todas las muestras, y se observa que, a excepción de la HV1 1.20 la cual tiene valores notablemente inferiores, todas tienen valores iguales o cercanos a 1 tanto para CPI como para OEP. No obstante, se observa una clara dispersión de valores, por lo que se han representado las muestras según formación y sección. Las muestras de la Formación Valdeteja reflejan un predominio impar en los  $n$ -alcanos de alto peso molecular, siendo los

que mayor dispersión generan en los resultados; la muestra HV1 1.20 muestra un predominio par en los *n*-alcanos de alto y medio peso molecular (OEPH), al contrario que el resto de muestras de la formación (Fig. 31b). Para las muestras de la Formación Barcaliente la tendencia es similar en ambas secciones (Fig. 31c, 31d), con un predominio impar en los *n*-alcanos de alto y medio peso molecular (OEPH y OEPM), siendo estos últimos los que más se desvían de la tendencia, generando una mayor dispersión en los resultados. La muestra P115.5 se aleja un poco del grupo de la sección de la cantera del Porma debido a que es la que muestra un predominio impar más fuertemente marcado, generando valores más elevados para el CPI.

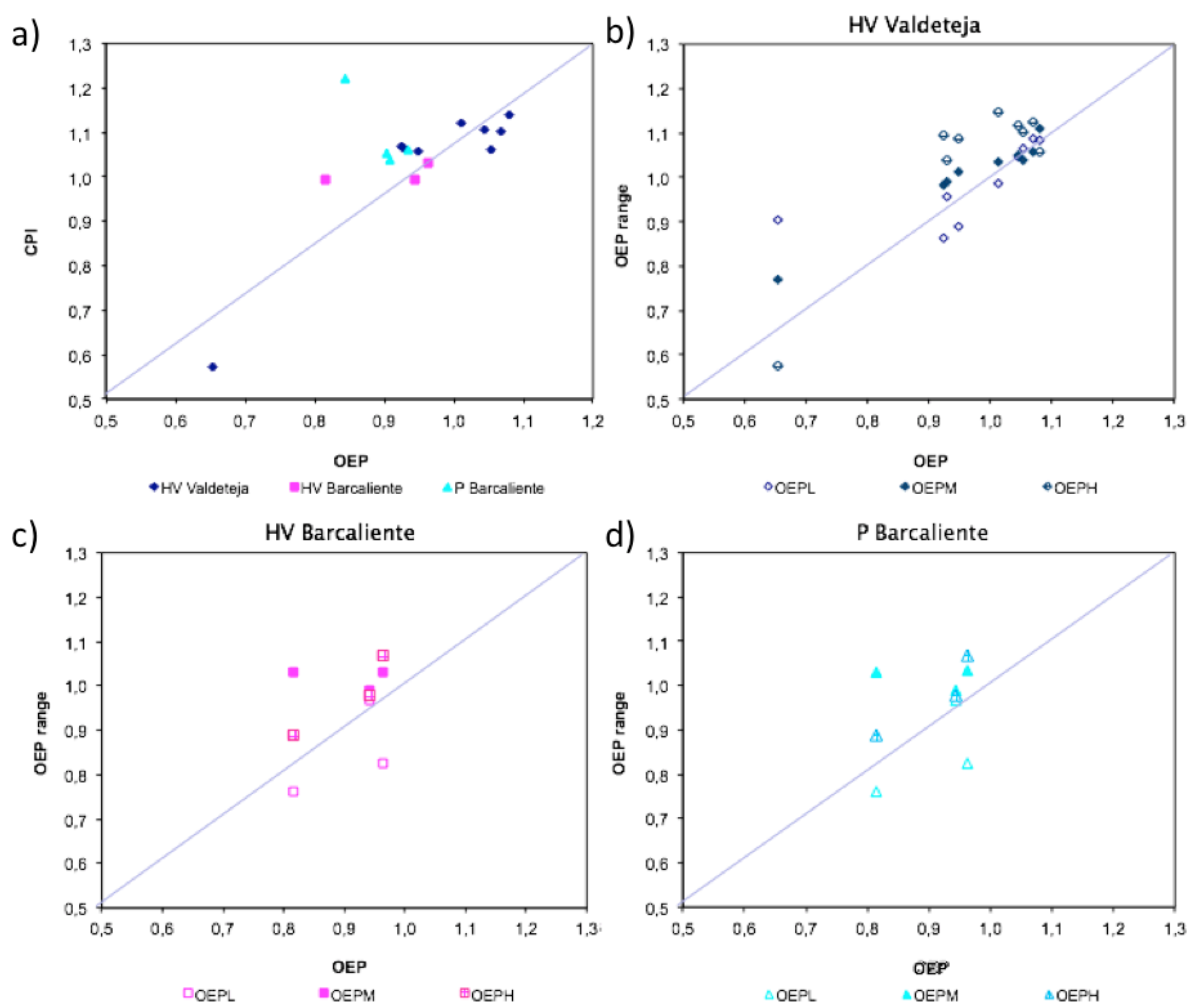


Fig. 31.(a) Relación del índice Odd-to-even preference con el CPI. (b) Relación del índice Odd-to-even preference entre los *n*-alcanos de alto, medio y bajo peso molecular para las muestras de la Formación Valdeteja. (c) Relación del índice Odd-to-even preference entre los *n*-alcanos de alto, medio y bajo peso molecular para las muestras de la Formación Barcaliente en la sección HV. (d) Relación del índice Odd-to-even preference entre los *n*-alcanos de alto, medio y bajo peso molecular para las muestras de la Formación Barcaliente en la sección de la cantera del Porma.

Los hopanos y esteranos permiten establecer diferencias entre los tipos de aportes de materia orgánica ya que los hopanos se asocian a microorganismos, mientras que los



esteranos se asocian a vegetales ya sean de origen terrestre ( $C_{29}$ ) o de origen marino ( $C_{27}$ ). Dado que las muestras que se estudian aquí fueron depositadas en una cuenca marina, las proporciones relativas de esteranos y hopanos permitirán establecer diferencias entre ellas más que determinar un origen propiamente marino o terrestre para la materia orgánica que contienen.

La distribución de esteranos  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  y  $C_{29}$  puede ser utilizada para identificar aportes de la materia orgánica asociados con determinados ambientes (Huang & Meinschein, 1979). En general mayores contenidos en esteranos con 29 átomos de carbono se asocian a aportes de plantas superiores terrestres, aunque algunos organismos marinos como diatomeas también pueden generar esteranos  $C_{29}$  (Nichols *et al.*, 1990), mientras que contenidos mayoritarios en los esteranos  $C_{27}$  y  $C_{28}$  son característicos de materia orgánica acuática marina y no marina. En general no se observan grandes diferencias entre las dos secciones, relacionando las muestras con un ambiente sedimentario marino (Fig. 32a). Las muestras de la Formación Barcaliente tienen, en general, contenidos levemente superiores de esterano  $C_{28}$ . Las muestras pertenecientes a la Formación Valdeteja aparecen proyectadas entre los campos de ambiente marino abierto y estuarino, mientras que las de posición estratigráfica más alta tienden a aproximarse al vértice de esteranos  $C_{29}$ , sugiriendo un mayor aporte de material terrestre (Peters & Moldowan, 1993). El contenido de diasteranos  $\alpha\beta R$  sugiere que la materia orgánica presente en las muestras era de origen marino (estuarino). La materia orgánica de las muestras de la Formación Barcaliente en la sección de la cantera del Porma parece aproximarse más a la de origen terrestre, mientras que la de las muestras de dicha formación en la sección HV parecen representar un origen más marino abierto (Fig. 32b).

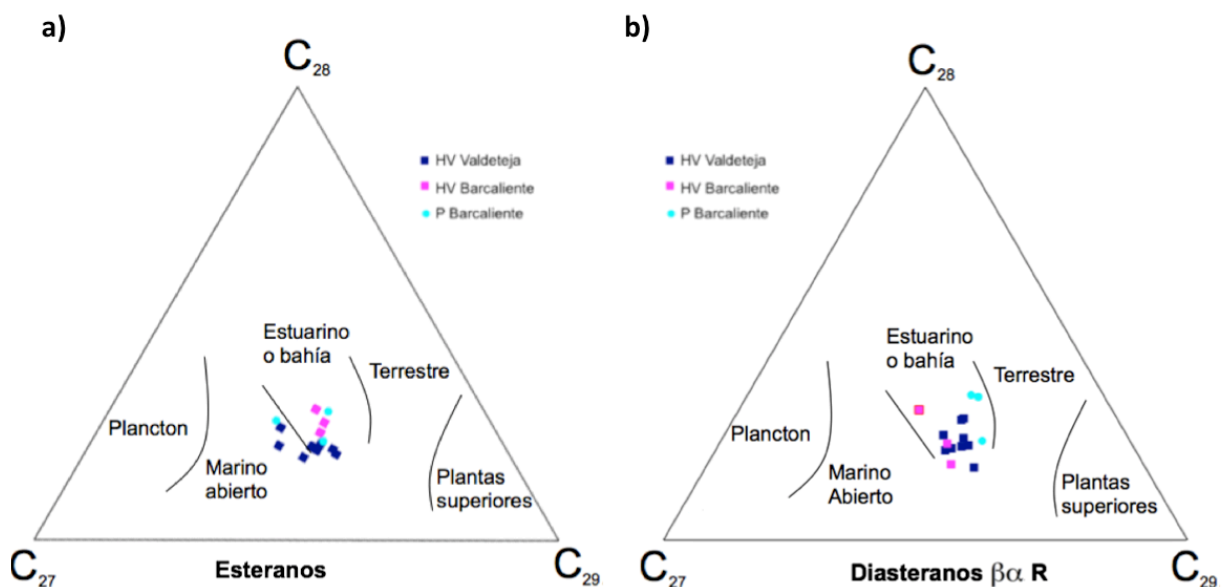


Fig. 32. (a) distribución de los esteranos  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  y  $C_{29}$  para las muestras estudiadas. (b) distribución de los diasteranos  $\beta\alpha R$   $C_{27}$ ,  $C_{28}$  y  $C_{29}$  para las muestras estudiadas.

El diagrama  $\text{trC}_{26}/\text{trC}_{25}$  frente a  $\text{C}_{31}\text{R}/\text{C}_{30}\text{H}$  para los hopanos y queilantanos (Fig. 33) se ha utilizado para establecer diferencias en los aportes de la materia orgánica. Los valores de  $\text{C}_{31}\text{R}/\text{C}_{30}\text{H}$  bajos se han observado en ambientes de agua dulce; estos valores aumentan en ambientes marinos, siendo aún más altos en carbonatos marinos. Todas las muestras estudiadas presentan valores en  $\text{C}_{31}/\text{C}_{30}$  superiores a 0.25, y valores menores de 1.5 para  $\text{trC}_{26} / \text{trC}_{25}$  indicando materia orgánica propia de ambientes de depósito marinos y/o carbonatados. Las diferencias mayores corresponden a las muestras HV1 0.0 y P115.5 de la Formación Barcaliente en la sección de Hoces de Valdeteja y Cantera del Porma, respectivamente que muestran valores elevados del índice  $\text{trC}_{26} / \text{trC}_{25}$ .

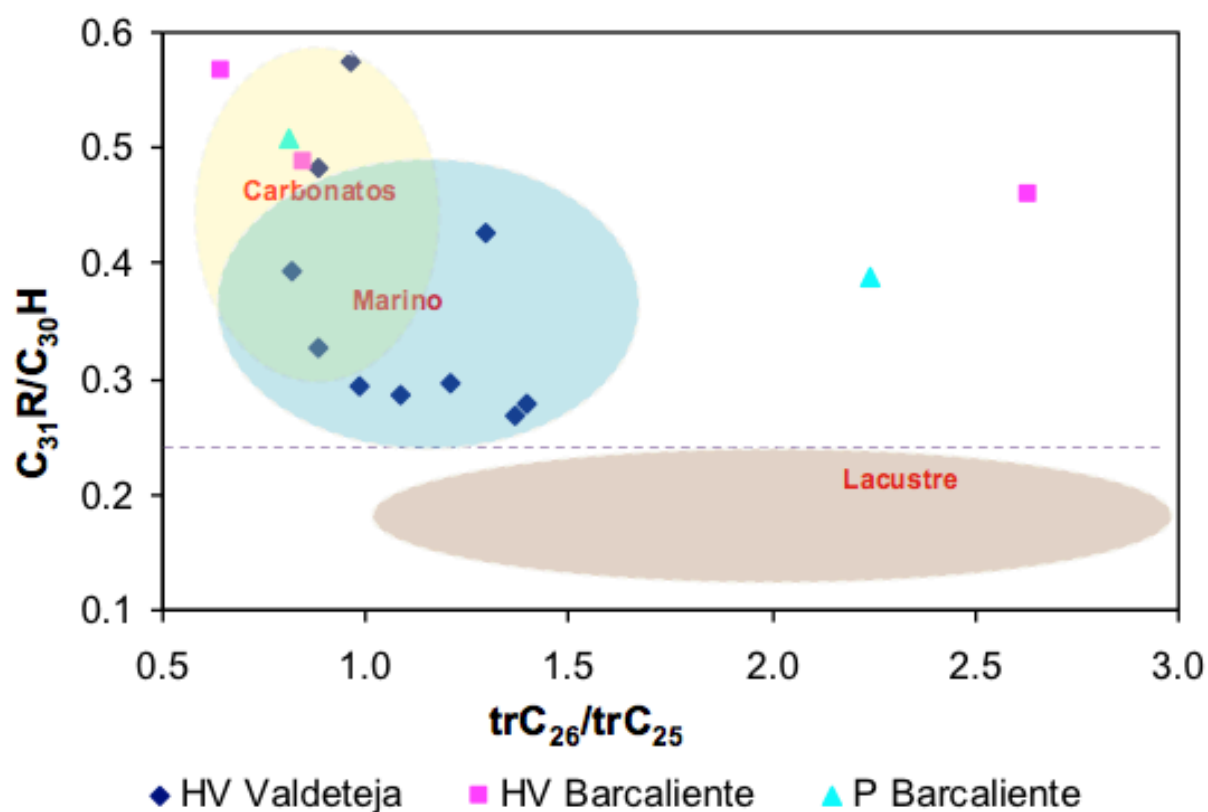


Fig. 33. diagrama  $\text{trC}_{26}/\text{trC}_{25}$  frente a  $\text{C}_{31}\text{R}/\text{C}_{30}\text{H}$  (hopanos frente a queilantanos) para la predicción de ambientes sedimentarios de rocas madre.

### 3.3.2 Diferencias en las condiciones redox

El cociente Pr/Ph refleja el ambiente de depósito de la materia orgánica. En ambientes terrestres, las relaciones Pr/Ph son mucho mayores que 3 (ten Haven *et al.*, 1987) y normalmente son  $<1$  en ambientes claramente reductores, asociados a estratificación de aguas o con ambientes hipersalinos. A pesar de que este parámetro tiene interferencias, ya que no solo el fitol puede ser el origen de estos compuestos (Williams & Douglas, 1986; Burlingame *et al.*, 1969) su amplia implantación como marcador de ambiente en geoquímica orgánica del petróleo hace que se utilice sistemáticamente en la caracterización de extractos de rocas madre. Cuando las rocas aumentan su grado de evolución el cociente Pr/Ph se aproxima a 1, desapareciendo la información que atesora sobre el ambiente de depósito (Brooks *et al.*, 1969). Se ha representado la relación Pr/Ph (Fig. 34) de las muestras estudiadas, variando entre 0.45 y 2.84, y con valores menores que 1 en las muestras HV3-74.7 de la Formación Valdeteja y HVB-2 y HVB-0 de la Formación Barcaliente de la sección HV. La relación Pr/Ph en las muestras de la Formación Valdeteja oscila entre 0.67 y 2.84, aunque solo la muestra HV3-74.7 presenta valores  $<1$ , siendo el resto de los valores mayores de 1.5 y característicos de ambientes más oxigenados. Las muestras de la Formación Barcaliente presentan valores menores de la relación Pr/Ph (0.45- 1.27) y en dos de las tres muestras estudiadas éstos son menores que 1, lo que indicaría unas condiciones ambientales más reductoras que para la Formación Valdeteja. Las muestras de la Formación Barcaliente en la sección de la cantera del Porma tienen relaciones Pr/Ph entre 1 y 1.5, que es consistente con un ambiente deposicional disóxico.

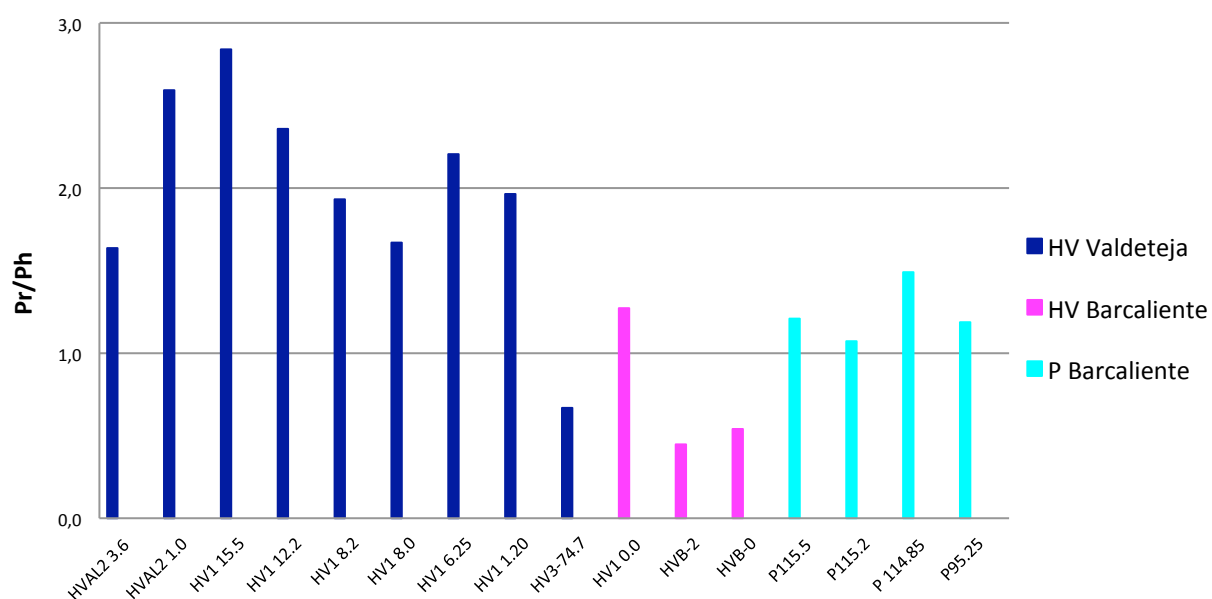


Fig. 34. Variaciones de la relación Pr/Ph para las muestras estudiadas

Los cocientes del Pr y el Ph con los *n*-alcanos lineales que coeluyen junto a ellos se han utilizado también como indicadores de origen según el diagrama propuesto por Shanmugam (1985). La posición de las muestras en el diagrama se muestra en la figura 35, donde se observan dos tendencias diferenciadas. La primera corresponde a las muestras de la Formación Valdeteja, a excepción de HV3-74.7, que indican un ambiente algo más oxidante y sugieren aportes de materia orgánica terrestre, que usualmente es considerado como típico de ambientes de transición. La segunda está representada por las muestras de la Formación Barcaliente que parecen indicar un ambiente más reductor, más acusado en las muestras de la sección de las HV que en la cantera del Porma. La muestra HV1 0.0 sin embargo, indica condiciones más oxigenadas que el resto de muestras de la Formación Barcaliente en la sección HV, siendo los cociente  $Pr/C_{17}$ -  $Ph/C_{18}$  similares a los de las muestras de la Cantera del Porma, acorde con la tendencia que ya se podía observar previamente según el cociente  $Pr/Ph$  (Fig. 34). Esta anomalía respecto a las otras muestras de la Formación Barcaliente en HV pudiera ser debida a que HV1 0.0 se encuentra en la parte superior de la formación (Fig. 20) y por tanto el ambiente de depósito podría haber sufrido ligeros cambios respecto al de los niveles estratigráficos en los que las otras muestras fueron recogidas.

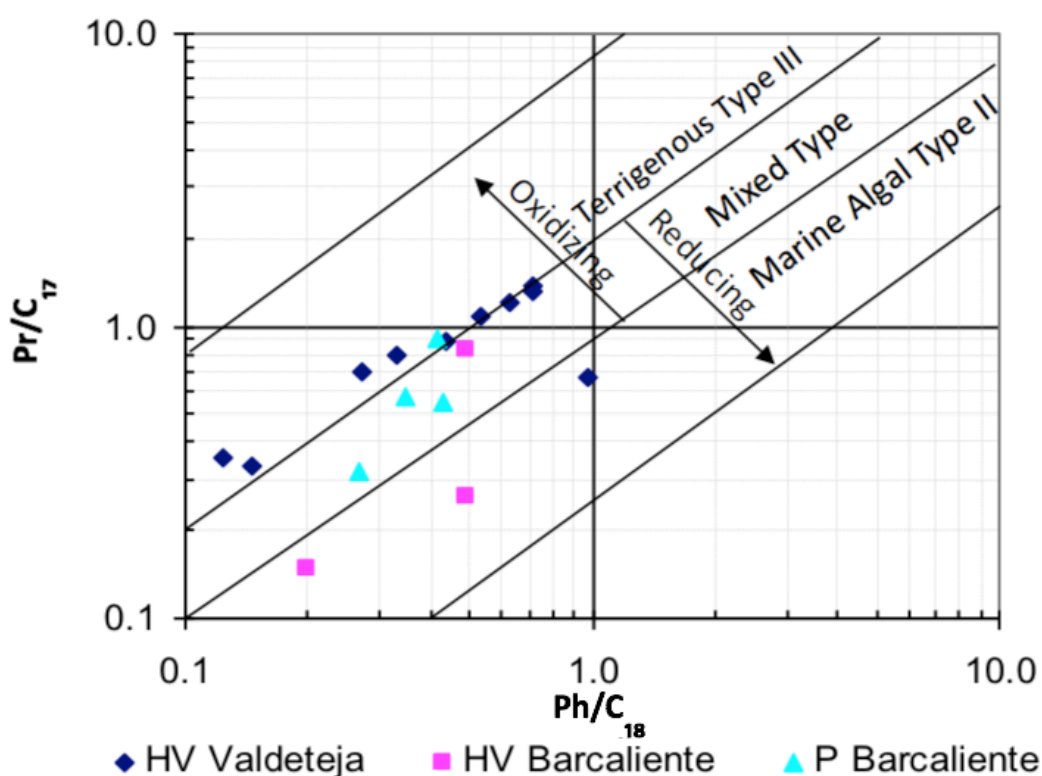


Fig. 35. Diagrama de Shanmugam (1985) proyectando los ratios  $Pr/C_{17}$ -  $Ph/C_{18}$  para definir las condiciones redox y el ambiente deposicional para las muestras estudiadas.

Se ha proyectado además el Diagrama de Hughes (1995) (Fig. 36), donde la relación Pr/Ph junto con el ratio de DBT/P también proporciona información adicional acerca del ambiente sedimentario en el que se depositó el sedimento precursor de la roca madre, correlacionándose ambientes más reductores con valores elevados de DBT/P y bajos de Pr/Ph y más oxidantes con valores elevados de Pr/Ph. Además, los valores elevados de P, son frecuentes en ambientes con influencia terrestre (Hughes *et al.*, 1989). En general, los carbonatos de origen marino suelen tener un contenido en S y tiofenos más elevado que otras rocas sedimentarias, por lo que el ratio DBT/P suele ser  $>1$ .

Las muestras de la Formación Valdeteja, a excepción de HV3-74.7, tienen los ratios DBT/P más bajos (0.01 - 0.22) y Pr/Ph más elevados (0.67 – 2.84) lo que sugiere un ambiente más proximal con mayor influencia de aportes continentales y menos reductor. En general las muestras de la Fm. Barcaliente indican ambientes más reductores y con contenidos más elevados en compuestos azufrados, que son mayores en las muestras de la sección del Porma. Tanto el diagrama Ph/C<sub>18</sub> -Pr/C<sub>17</sub> como el diagrama Pr/Ph - DBT/P permiten establecer diferencias bastante claras entre los ambientes de formación de las muestras de la Formación Valdeteja y Barcaliente, sugiriendo un ambiente más reductor en el caso de esta última formación.

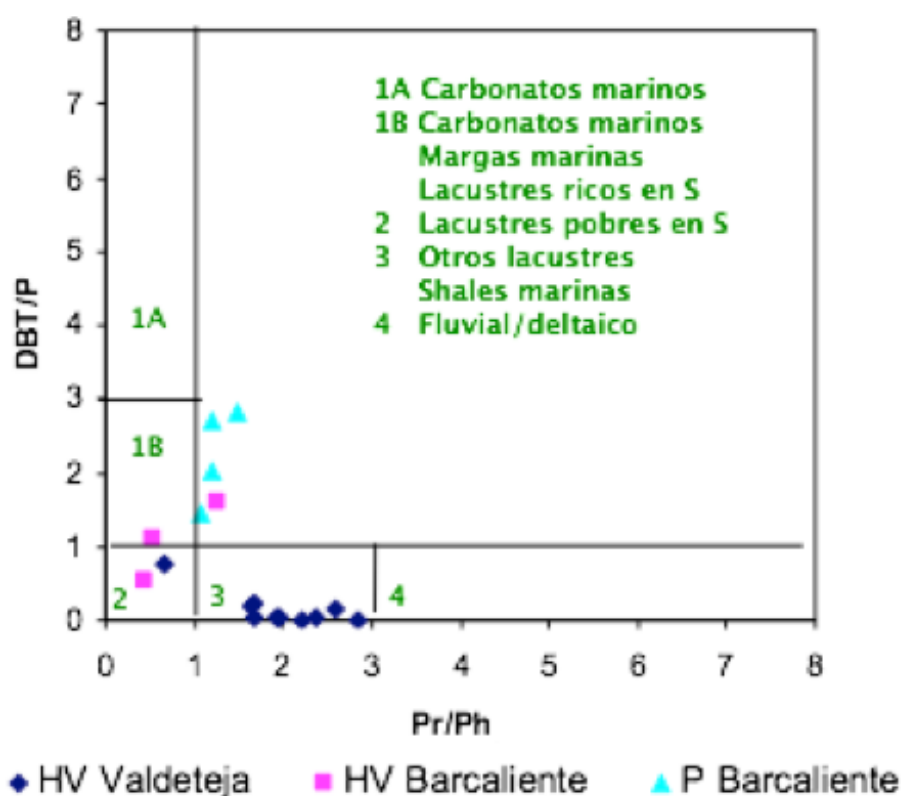


Fig. 36. Diagrama de Hughes (1995) proyectando los ratios Pr/Ph- DBT/P para definir el ambiente deposicional para las muestras estudiadas, teniendo en consideración su contenido en S.

Los índices de homohopanos se usan también para inferir las condiciones redox durante la formación del sedimento ya que altos contenidos de homohopanos  $C_{35}$  se asocian comúnmente con carbonatos marinos y evaporitas (ten Haven *et al.*, 1988) típicamente generados en condiciones muy reductoras (Peters & Moldowan, 1991). Las distribuciones de homohopanos, no obstante, son parámetros afectados por la madurez térmica, reduciéndose la longitud de la cadena lateral al aumentar el grado de evolución.

En general las concentraciones de homohopanos disminuyen de  $C_{31}$  a  $C_{35}$  en las muestras de la Formación Valdeteja a excepción de la HV3-74.7, en la que la diferencia entre las concentraciones de  $C_{31}$  y  $C_{35}$  es menor del 15%. En la Formación Barcaliente la cantidad de los homólogos  $C_{35}$  es similar o superior a la de  $C_{34}$ , sugiriendo ambientes más reductores (Fig.37).

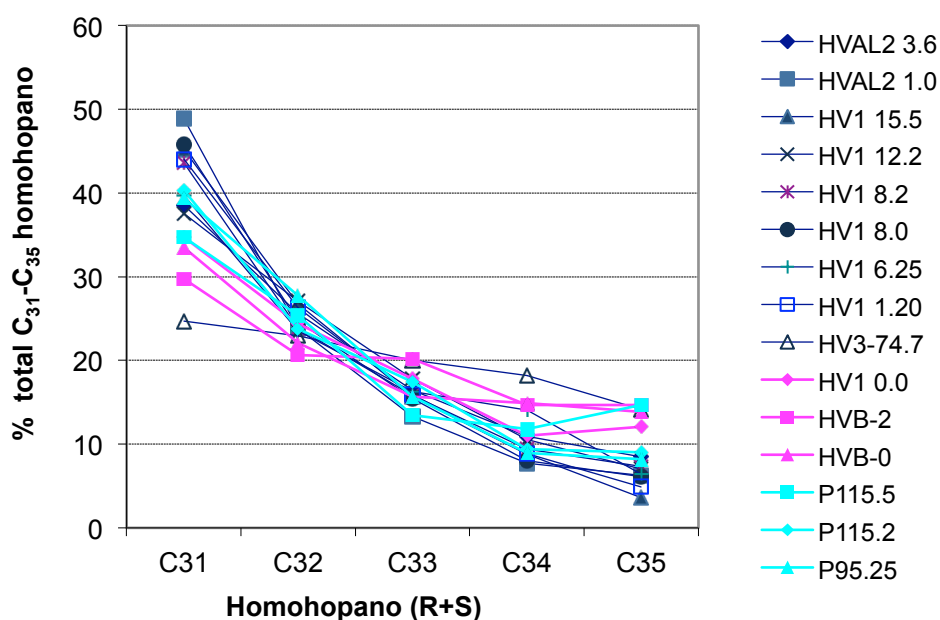


Fig. 37. Concentraciones absolutas de los homohopanos  $C_{31}$  a  $C_{35}$  (R+S)

También se han representado los datos de los índices de hopanos  $C_{29}/C_{30}$ , y  $C_{35}/C_{34}$  (Fig.38) usados en tándem para distinguir el origen de la materia orgánica entre distintas facies. Las muestras de la Formación Valdeteja tienen valores de  $C_{35}/C_{34}$  ( $\alpha\beta$  hopano) menores que 0.8, lo que sugiere ambientes menos reductores que para las muestras de la Formación Barcaliente en ambas secciones, y en general también menores valores de  $C_{29}/C_{30}$  ( $\alpha\beta$  hopano). Dentro de la Formación Valdeteja aquellas con  $C_{29}/C_{30}$  ( $\alpha\beta$  hopano) más elevados son las muestras HV1 8.0, HV1 8.2 y HVAL2 1.0, lo que permitiría establecer diferencias dentro de las condiciones de la misma formación. Todas las muestras de la Formación Barcaliente tienen valores  $C_{34}/C_{35}$  ( $\alpha\beta$  hopano) elevados, superiores a 0.8, lo que las sitúa en un ambiente notablemente más reductor que a las de la Formación Valdeteja (Peters & Moldowan, 1993).

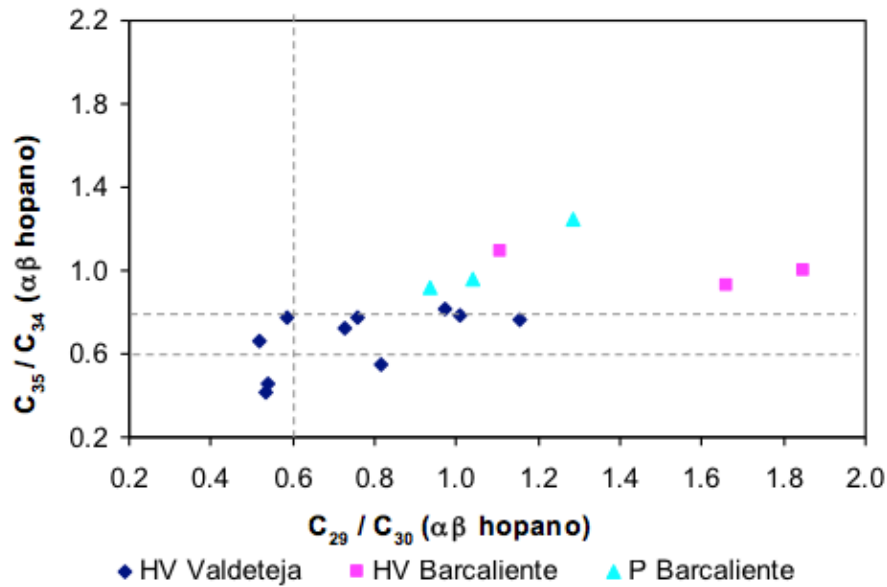


Fig. 38. Diagrama con la proyección de los índices de hopanos  $C_{29}/C_{30}$  y  $C_{35}/C_{34}$  para distinguir el origen de la materia orgánica entre las distintas formaciones y secciones.

También la abundancia relativa de esteranos regulares y hopanos (St/H; Fig. 39) se ha utilizado para estimar las contribuciones relativas de fitoplancton y actividad bacteriana (Sarki Yandoka *et al.*, 2015). En general las muestras estudiadas presentan valores inferiores a 1 en el ratio St/H, lo que indicaría una contribución limitada de fitoplancton marino sugiriendo que las condiciones no eran las más adecuadas para la proliferación de algas. Como ya se ha indicado anteriormente, las muestras de la Formación Barcaliente sugieren condiciones más reductoras que las de la Formación Valdeteja, aunque la muestra HV3-74.7 aparece a menudo representada junto a las de las de la Formación Barcaliente.

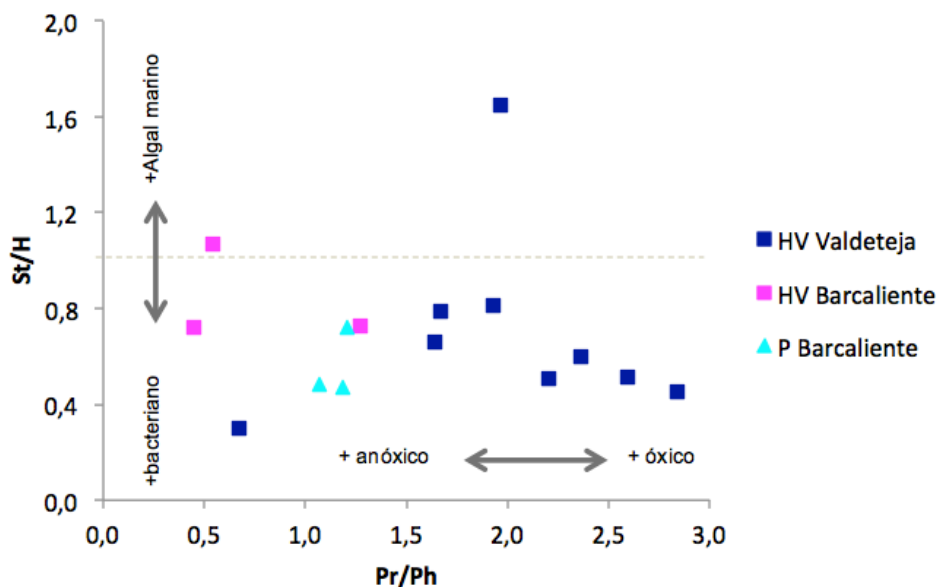


Fig. 39. Diagrama St/H frente a la relación Pr/Ph para la estimación de las condiciones redox durante la sedimentación, y la contribución relativa de microorganismos y algas.

### **3.4 MADUREZ DE LA MATERIA ORGÁNICA**

#### **3.4.1 Parámetros geoquímicos de madurez**

La distribución y proporción de ciertos compuestos puede proporcionar información acerca de grado de evolución de la roca. Los parámetros utilizados para la determinación de la madurez térmica de la materia orgánica se basan en la estabilidad térmica de diferentes compuestos y en los parámetros que se derivan de éstos, como se recoge de forma resumida en las tablas 2,3 y 4.

Los índices de madurez que implican a hopanos y esteranos tienen son aplicables preferentemente en rocas inmaduras a moderadamente maduras y son muy útiles para establecer si se ha alcanzado máximo de la ventana de generación del petróleo. A partir de ese punto los parámetros alcanzan el equilibrio y ya no tienen utilidad como parámetros de madurez. Entre ellos la relación  $T_s/T_m$  o  $T_s/(T_s+T_m)$  se usa como parámetro de rango basándose en la menor estabilidad de  $T_m$  durante la diagénesis y catagénesis (Seifert & Moldowan, 1978). Es un parámetro difícil de extrapolar a cuencas de diferente origen, pero es muy útil entre rocas de origen similar, donde se puede asumir que el  $T_s$ , que tiene un origen diferente al de los hopanos regulares, tiene una concentración constante en las rocas inmaduras. Un razonamiento similar puede aplicarse a las relaciones  $C_{29}T_s/C_{29}\alpha\beta$  o  $C_{29}T_s/(C_{29}\alpha\beta+C_{29}T_s)$ . En el diagrama  $T_s/(T_s+T_m)$  frente a  $C_{29}T_s/(C_{29}\alpha\beta+C_{29}T_s)$  (Fig. 40a) se observa que todas las muestras se sitúan sobre una línea evolutiva común, y parecen sugerirse ciertas diferencias en su grado de evolución. La muestra HV1 1.20, junto con HVAL2 1.0, presentan los valores más bajos para el ratio  $T_s/(T_s+T_m)$  mientras que la muestra HV3-74.7 tiene los mayores valores de  $T_s$ ; por su parte las muestras de la Formación Barcaliente en la sección de HV presentan también valores relativamente altos. Las muestras de la Cantera del Porma aparecen representadas en una posición intermedia. Dada la posición estratigráfica relativa de las muestras en la sección HV (Fig. 20), con HV1 1.20 y HV3-74.7 muy cercanas dentro de la Formación Valdeteja, las tendencias observadas en estos parámetros sugieren que están afectados por diferencias de aportes y no tienen utilidad como parámetros de madurez. La relación Diasteranos a esteranos regulares también se usa como parámetro de madurez, dado que los primeros se forman a partir de los segundos durante la diagénesis,  $T_s/(T_s+T_m)$  y  $C_n\text{dia}/(\text{dia} + \text{esteranos reg.})$  suelen tener la misma tendencia cuando no hay interferencias de aportes. El diagrama  $T_s/(T_s+T_m)$  frente a  $C_n\text{dia}/(\text{dia} + \text{esteranos reg.})$  (Fig. 40b) muestra que la dispersión es muy grande confirmando las interferencias de origen.



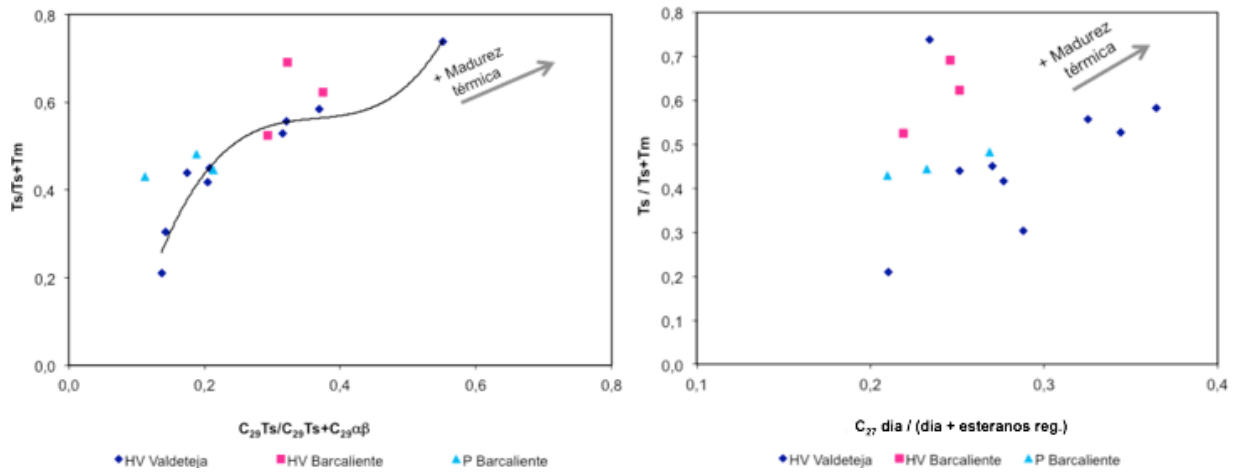


Fig. 40. (a) Diagrama  $T_s/(T_s+T_m)$  frente a  $C_{29}T_s/(C_{29}\alpha\beta+C_{29}T_s)$ ; las muestras estudiadas se sitúan sobre una senda de evolución común, pese a tener diferentes grados de madurez. (b) Diagrama  $T_s/(T_s+T_m)$  frente a  $C_n \text{ dia} / (\text{dia} + \text{esteranos reg.})$ ; la dispersión de ambos parámetros indica que están afectados por interferencias de origen.

Los resultados obtenidos para la isomerización de homohopanos se han representado en el diagrama  $C_{31}S/C_{31}S+R$  frente a  $C_{32}S/C_{32}S+R$  (Fig. 41). En general, para valores superiores a 0.50 - 0.54 en los ratios  $C_{31}S/C_{31}S+R$  y  $C_{32}S/C_{32}S+R$  se considera que la roca ha alcanzado el equilibrio térmico (Seifert & Moldowan, 1980) y que se ha llegado a la fase principal de generación de petróleo. La mayoría de las muestras han alcanzado el equilibrio en estos parámetros lo que indicaría una reflectancia de la vitrinita equivalente superior a 0.75%. La muestra HVB-0, que se desvía de esta tendencia, tiene una concentración de homohopanos muy baja y está sujeta a mayores errores de cuantificación.

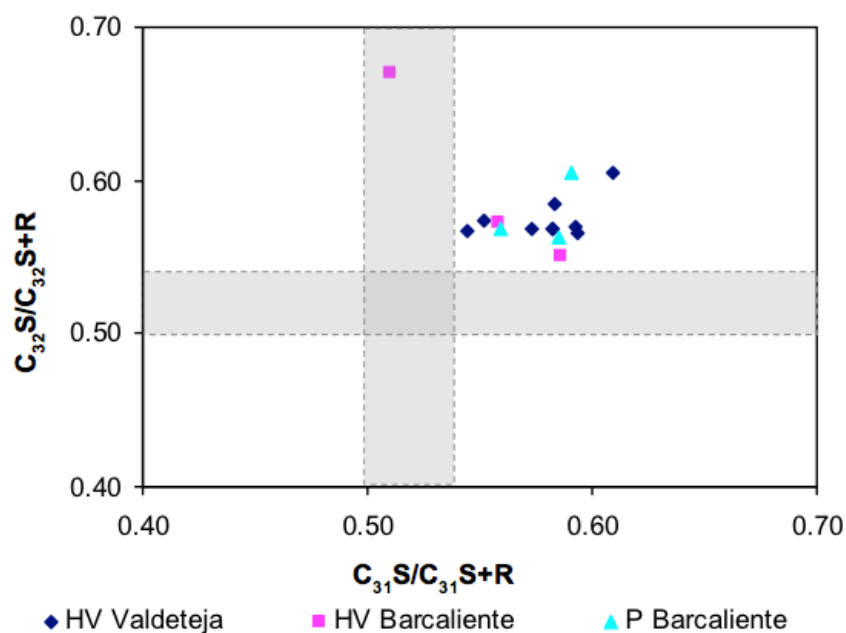


Fig. 41 . Diagrama  $C_{31}S/C_{31}S+R$  frente a  $C_{32}S/C_{32}S+R$  para la determinación del grado de evolución de rocas inmaduras a maduras, marcando si se ha alcanzado el equilibrio.

La relación moretanos/hopanos (Fig. 42) también resulta un buen indicador para determinar si se ha alcanzado el equilibrio térmico, dado que los hopanos con configuración  $\alpha\beta$  son más estables térmicamente y todos derivan de los mismos organismos. Tanto para los ratios de moretanos/hopanos en  $C_{29}$  como en  $C_{30}$  las muestras tienen valores comprendidos entre 0.08 y 0.22. Valores inferiores a 0.20 se asocian a rocas dentro de la ventana de generación del petróleo y menores de 0.15 indican que han pasado el umbral de máxima generación (Seifert & Moldowan, 1980; Mackenzie *et al.*, 1980a). Los valores observados confirmarían la madurez de las muestras, en torno o pasado el máximo de generación de petróleo. La isomerización  $\alpha\beta$  puede estar favorecida por efectos catalíticos de los minerales de la arcilla (Rullkötter & Marzi, 1988), con lo que podría esperarse que las margas presentasen valores más bajos de esta relación, caso que no ocurre en las muestras estudiadas, no observándose un efecto claro en sentido.

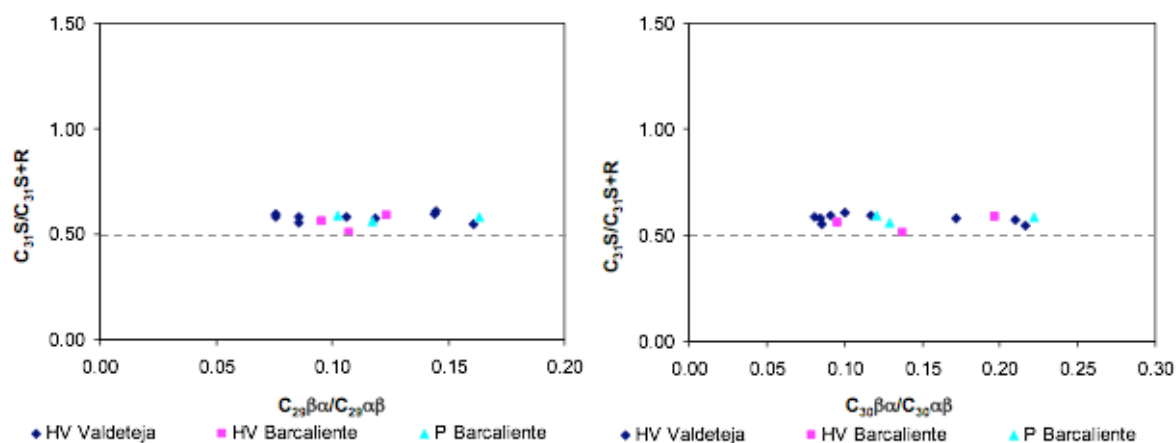


Fig. 42. Diagramas representando la relación moretanos/hopanos para la determinación del equilibrio en base a la estabilidad térmica de estos compuestos.

De forma similar los esteranos también son utilizados como biomarcadores para determinar el grado de evolución de la roca. Los valores obtenidos para las relaciones entre distintas isomerizaciones de esteranos con el mismo número de carbonos se ha representado en el diagrama (Fig. 43) para el esterano  $C_{29}$ , que son los que presentan menos interferencias con otros compuestos. Todas las muestras tienen valores cercanos o superiores a 0.4 para  $C_{29}$   $\alpha\alpha$  S/(S+R), lo que las sitúa en la ventana de generación del petróleo (Mackenzie *et al.*, 1980a). Los valores para el ratio de  $C_{29}$   $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha)$ , se acercan, pero no alcanzan el equilibrio (0.67 – 0.71; Seifert & Moldowan, 1986) lo que indicaría que no se ha alcanzado el máximo de generación. No obstante, para rocas carbonatadas se ha observado que los valores para este ratio son significativamente menores (McKirdy *et al.*, 1983), lo que justificaría que este parámetro indique menor madurez que los considerados anteriormente.

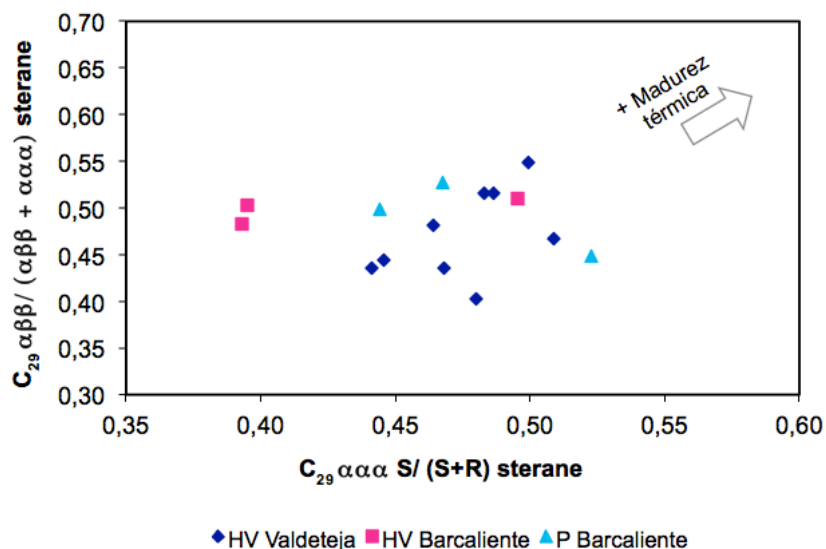


Fig. 43. Diagrama de relación entre las isomerizaciones  $C_{29} \alpha\beta\beta / (\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$  y  $C_{29} \alpha\alpha\alpha S / (S+R)$ , para establecer si se ha llegado a la ventana de generación del petróleo, y si el equilibrio se ha alcanzado o superado, en base a la estabilidad térmica de los compuestos.

Los ratios de hidrocarburos aromáticos como naftalenos, fenantrenos y dibenzotiofenos, muestran unos patrones muy regulares con las variaciones de madurez, habiendo permitido el establecimiento de correlaciones y ajustes con la reflectancia de la vitrinita que son de amplia aplicación para diversos tipos de cuencas (Peters, Walters & Moldowan, 2005). Entre los índices más robustos figura el índice de metilfenantrenos (MPI) (Radke *et al.*, 1984 & 1986). La figura 44 muestra la correlación entre dos formulaciones distintas de este índice que difieren en cuáles son los metilfenantrenos más estables usados en el numerador (Tabla 4). Se observa que la correlación es bastante buena y ambos diagramas parecen sugerir que las muestras de la Formación Barcaliente de la sección HV tienen un grado de madurez menor que las de la Formación Valdeteja, y que las muestras de la cantera del Porma tienen un grado de evolución mayor. Los menores valores de MPI (1) y MPI (2) en las muestras de la Formación Barcaliente en la sección HV se deben fundamentalmente a una mayor concentración relativa de fenantreno (frente al resto de alquil-fenantrenos utilizados para el cálculo del parámetro) comparadas con las de la Formación Valdeteja (Fig. 45). Las muestras de la Formación Barcaliente de la cantera del Porma también presentan contenidos elevados de fenantreno, caso de la muestra P115.2, pero dado que no supone una diferencia significativa frente al contenido en el resto de alquil-fenantrenos, su influencia sobre el cálculo del parámetro es menor. Ya que no es esperable un menor grado de evolución para muestras situadas en una posición estratigráficamente más baja, cabe pensar que una fuente adicional de fenantreno en estas muestras afecte al valor de MPI. La representación de MPR (un cociente simplificado que solo implica un MP estable y uno inestable con el aumento de madurez térmica, sin interferencias del fenantreno; Tabla 4) frente a MPI es también razonablemente buena. En este caso la diferencia de madurez

principal se observa en las muestras de la cantera del Porma, mientras que la posición de las muestras de las formaciones Barcaliente y Valdeteja en la sección HV se aproximan. Los valores de estos parámetros usados para elaborar los gráficos se muestran en el Anexo 2 (A2, tabla VIX).

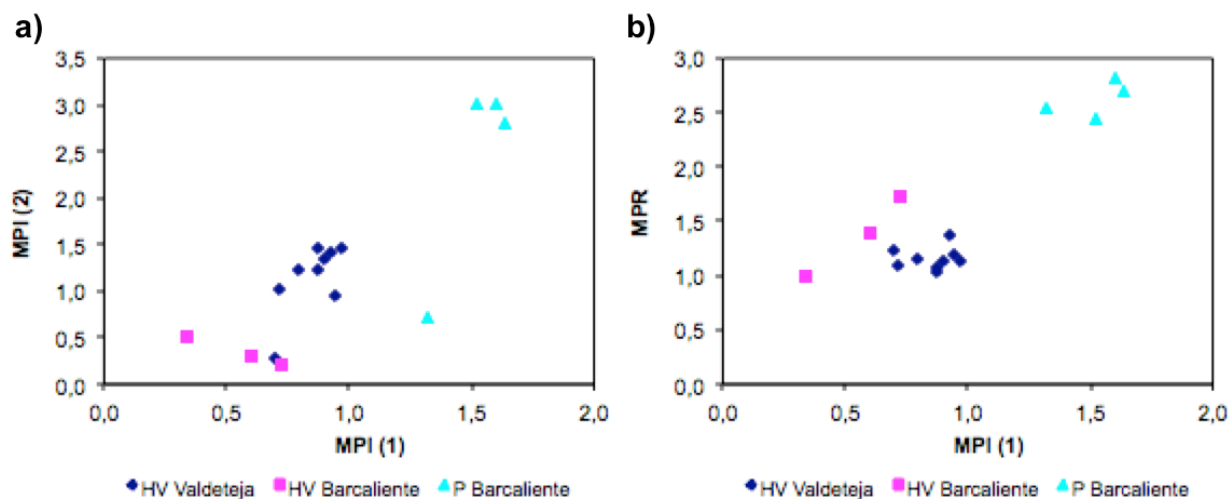


Fig. 44. (a) Correlación entre el índice MPI (1) y MPI (2); ambos utilizan el fenantreno en su cálculo. (b) Correlación entre el índice MPI (1) y el ratio MPR, el cual no considera el fenantreno en su cálculo.

a)

m/z 178.00: HV1 0.0 ARO

m/z 192.00: HV1 0.0 ARO

m/z 206.00: HV1 0.0 ARO

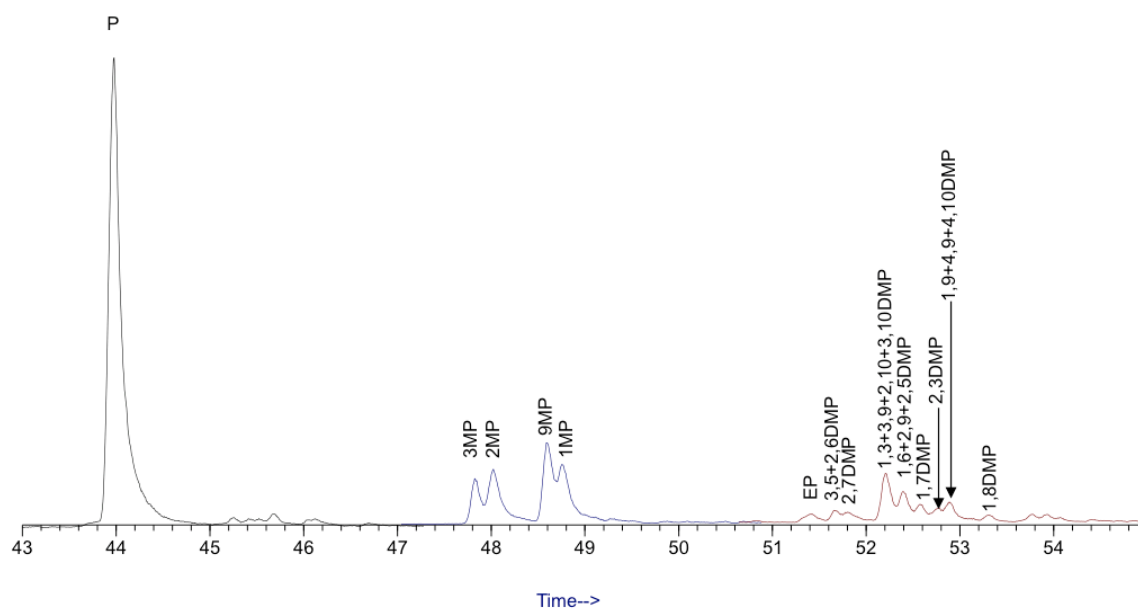


Fig. 45 (a). Fragmentogramas de fenantreno y alquil-fenantrenos. Muestra HV1 0.0 de la Formación Barcaliente de la sección HV.

b)

m/z 178.00: HV1 12.2 ARO

m/z 192.0): HV1 12.2 ARO

m/z 206.00: HV1 12.2 ARO

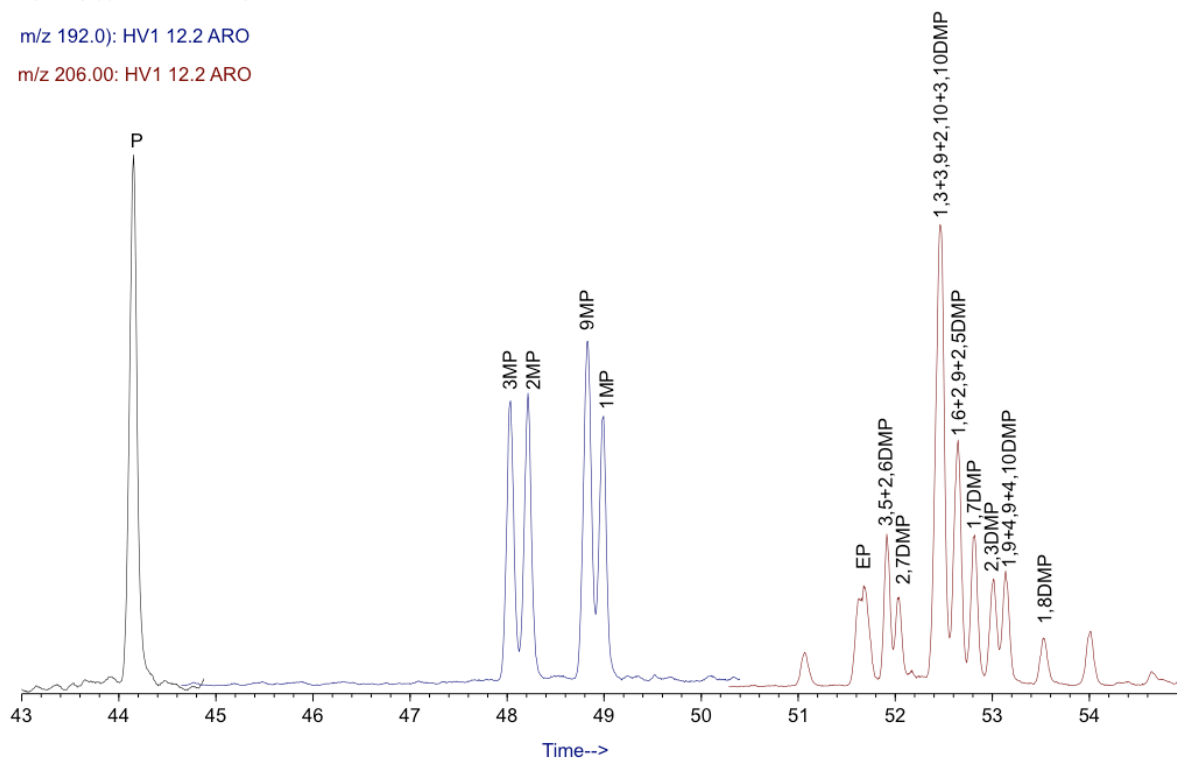


Fig. 45 (b). Fragmentogramas de fenantreno y alquil-fenantrenos. Muestra HV1 12.2. Se observa que la muestra de la Formación Barcaliente de la sección HV (a) tiene una concentración relativa de fenantreno significativamente más alta que la muestra de la Formación Valdeteja (b).

Las relaciones de dimetilnaftalenos y trimetilnaftalenos frente al MPR se muestran en los diagramas para los ratios de naftalenos correspondientes (Fig. 46). La incertidumbre en la cuantificación de estos compuestos es muy elevada, ya que en las muestras estudiadas a menudo se encuentran en concentraciones muy bajas, dando lugar a picos mal resueltos en los que los errores de cuantificación son mayores. Además, algunos de los compuestos involucrados en los índices corresponden a picos muy próximos entre ellos, cuya integración es especialmente difícil (Radke *et al.*, 1986 & 1994), generando una dispersión significativa en los valores de todos los ratios (Fig.46). Se ha representado también el ratio DPR (Fig. 46d) que varía entre límites muy estrechos para la mayoría de las muestras, a excepción de para P114.85, para la cual es significativamente superior, debido a las grandes diferencias que se han observado entre el contenido de los distintos dimetilfenantrenos utilizados para realizar el cálculo de este parámetro (**A2, tabla V; tabla VIX**). Se observa que las muestras de la sección HV aparecen próximas entre si y bien separadas de las de la cantera del Porma.

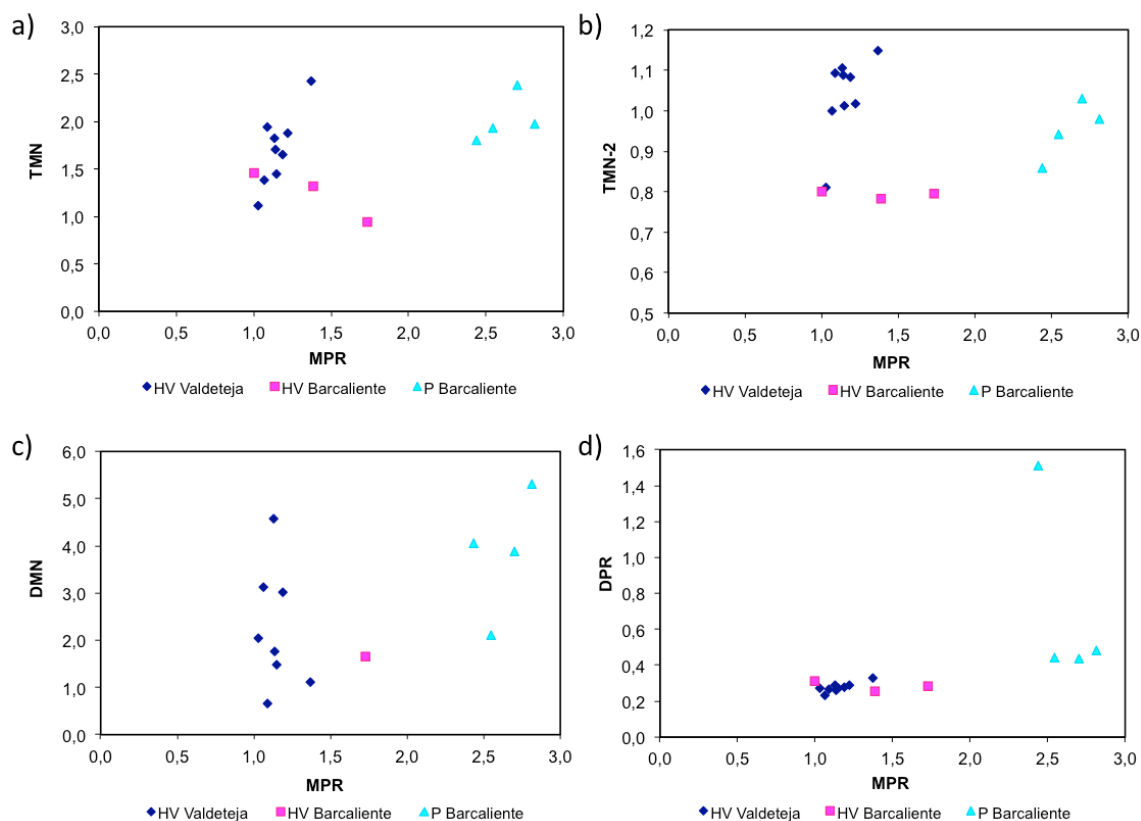


Fig. 46. (a,b,c) Relaciones de dimetilnaftalenos y trimetilnaftalenos frente al MPR; se observa una gran dispersión en todos los ratios de alquil-naftalenos. (d) Relación de los ratios de dimetilfenantrenos frente a metilfenantrenos; los valores presentan una dispersión mínima al no utilizarse ningún parámetro que incluya el fenantreno en su cálculo.

Las concentraciones de dibenzotiofenos aumentan con el grado de evolución de la roca, y disminuyen al alcanzar el pico de generación del petróleo, por lo que se desaconseja utilizar los ratios obtenidos a partir de estos compuestos como índices de madurez sin la calibración de otros parámetros, ya que puede generarse un conflicto entre valores para rocas inmaduras y post-maduras (Radke *et al.*, 1994). Los valores para varios de los índices calculados para los alquil-dibenzotiofenos (Fig. 47) se han representado en los diagramas frente a los valores de metilfenantrenos (Fig. 48). Las muestras de la Formación Valdeteja tienen menor contenido en dibenzotiofenos (**A2, tabla VI**), y además presentan una gran dispersión de valores en todos los ratios debido a las dificultades surgidas durante el proceso de cuantificación por la poca resolución que presentan los picos de los fragmentogramas (Fig. 47). Las muestras de la Formación Barcaliente en ambas secciones presentan mejor definición de los picos en los fragmentogramas haciendo más sencilla su cuantificación. Ambas secciones tienen valores razonablemente similares para la mayoría de los ratios de alquil-dibenzotiofenos, a excepción de para el ratio MDR. Las diferencias, si existen, entre ambas formaciones en la sección HV son menores que las que hay frente a las muestras analizadas de la cantera del Porma.

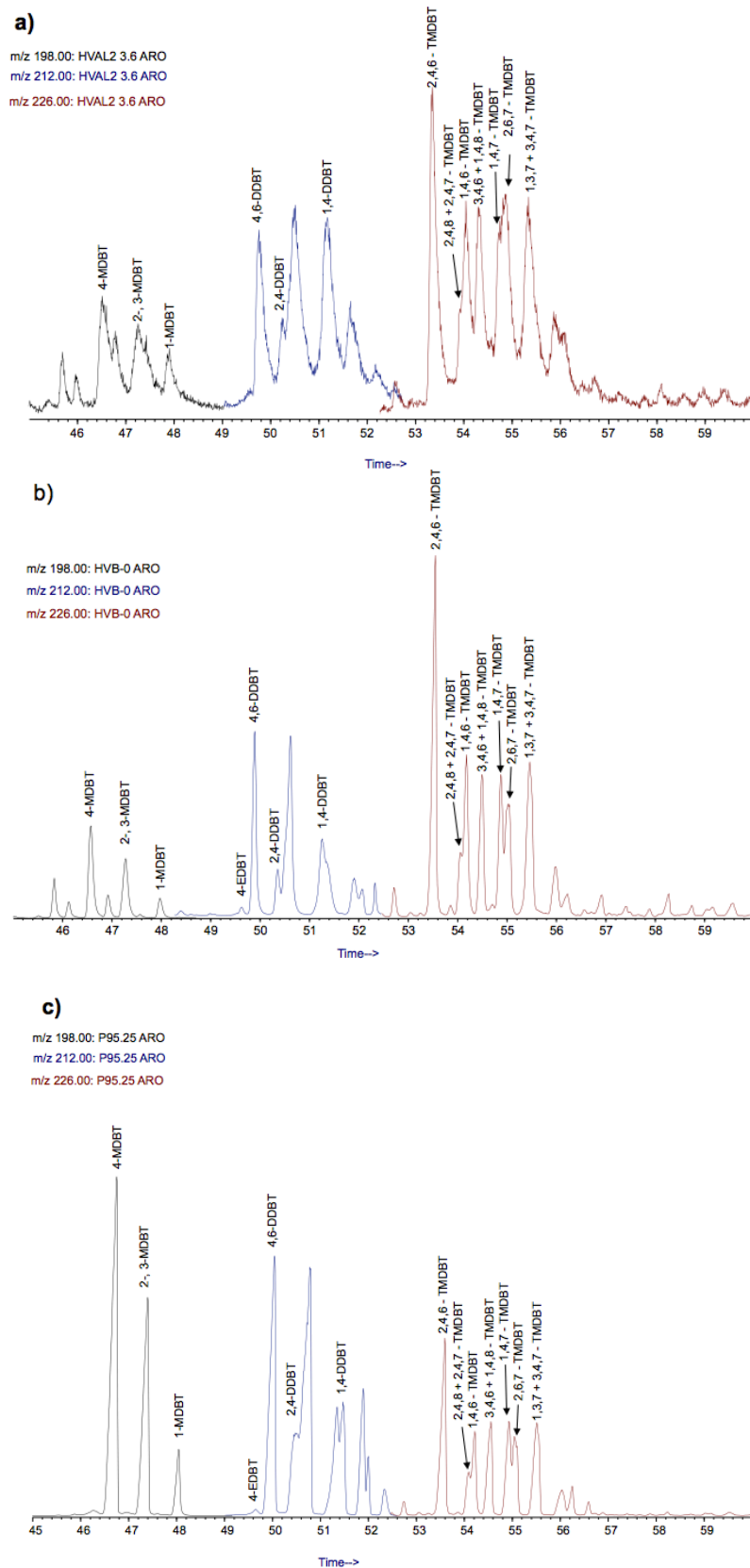


Fig. 47. Fragmentogramas de identificación y cuantificación de los alquil-dibenzotofenos. Se observa una clara diferencia en la resolución de los picos; la muestra de la Formación Valdeteja (a, HVAL2 3.6) tiene picos serrados y mal resueltos, mientras que las muestras de la Formación Barcaliente (b, HVB-0; c, P95.25) los presentan nítidos y con mejor resolución.

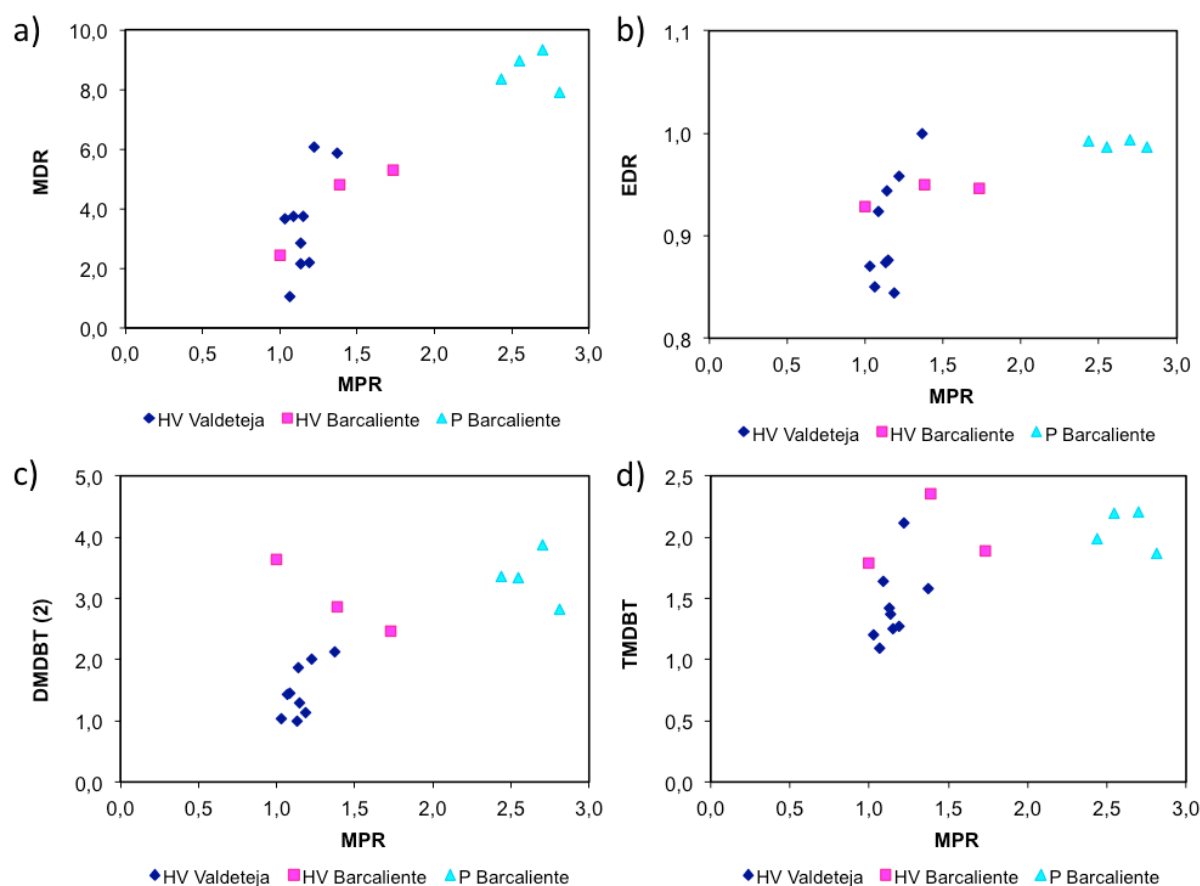


Fig. 48. Índices calculados para los alquil-dibenzotiofenos frente al ratio de metilfenantrenos; se observa una diferenciación clara entre ambas secciones. El contenido relativo en metildibenzotiofenos (a) para la Formación Barcaliente en HV es generalmente inferior en la sección HV respecto a la de al de la cantera del Porma.

En los diagramas vistos anteriormente solamente se representaban los índices obtenidos a partir de los compuestos alquilados para los hidrocarburos aromáticos identificados en este estudio, y por tanto tan solo se representaba las cantidades relativas de los compuestos más estables frente a los menos estables térmicamente. Las cantidades absolutas de alquil-naftalenos, alquil-fenantrenos y alquil-dibenzotiofenos permiten establecer diferencias claras entre las distintas formaciones y secciones (Fig. 49). Las muestras estudiadas presentan cantidades bajas de alquil-naftalenos inferiores al 50% (**A2, tabla IV**), siendo las de la Formación Valdeteja las que mayor dispersión tienen. El contenido en alquil-fenantrenos mayor en las muestras de la Formación Valdeteja, donde se mueve en un rango de entre el 38 y 82% (**A2, tabla V**), y toma valores significativamente inferiores en las muestras de la Formación Barcaliente en ambas secciones, siendo HV1 0.0 la que mayor cantidad tiene. Como cabría esperar de los resultados observados previamente (Tabla 7; Fig. 36) en cuanto al contenido de S total, las muestras de la Formación Barcaliente en la cantera del Porma tienen una elevada proporción de alquil-dibenzotiofenos, mientras que las muestras de la Formación Valdeteja tienen valores más alejados, siendo HVAL2 3.6 y HV3-74.7 las que mayor contenido en compuestos azufrados tienen en dicha formación. Pese a



que no se había deducido a partir de los datos del análisis elemental (Tabla 7), las muestras de la Formación Barcaliente en la sección HV tienen un contenido en alquil-dibenzotiofenos similar a las de la cantera del Porma, siendo también la muestra HV1 0.0 la que menores cantidades tiene, lo que apoya un mayor grado de madurez para las muestras de esta formación respecto a las de la Formación Valdeteja (Radke *et al.*, 1994).

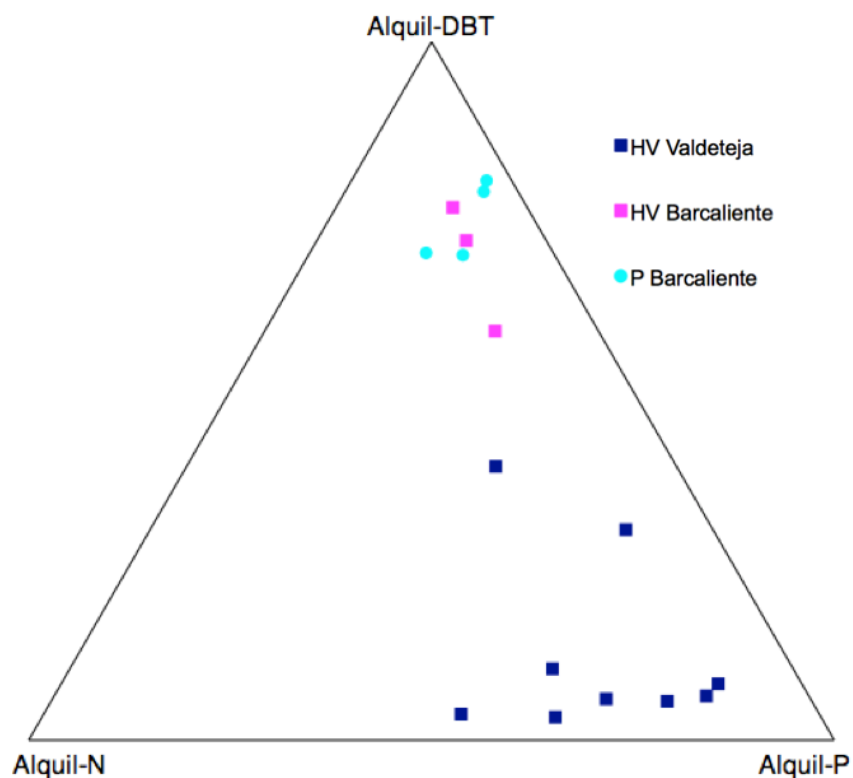


Fig.49. Diagrama ternario representando las cantidades absolutas de los distintos hidrocarburos aromáticos estudiados: alquil-N (M, DMN, TMN), alquil-P (P, MP, DMP) y alquil-DBT (DBT, MDBT, DDBT, TMDBT).

El parámetro que se considera más fiable para establecer la madurez de una roca madre es la medida de la reflectancia de la vitrinita. Por lo tanto, siempre que se usa otro parámetro se intenta expresar como reflectancia de vitrinita equivalente calculando un valor de reflectancia que corresponda a dicho indicador. La tabla 5 recoge las correlaciones propuestas por distintos autores para obtener reflectancias de la vitrinita equivalentes a partir de índices de compuestos aromáticos. Las reflectancias calculadas (Rc) a partir de varios índices y ratios de fenantrenos, dibenzotiofenos y naftalenos se muestran en la tabla 10.

Los valores para Rc obtenidos a partir de los índices de alquil-fenantrenos tienen valores superiores a 0.7% para todas las muestras de la Formación Valdeteja, siendo la mayoría valores que oscilan en el rango 0.82 – 0.98%, con valores modales en 0.91%. Las muestras de la Formación Barcaliente de la sección del Porma tienen los valores más elevados para las Rc obtenidas a partir de fenantrenos, mientras que las muestras de la misma formación en

la sección HV tienen por lo general valores más bajos y la mayoría oscilan entre 0.61 – 0.88%. Los valores significativamente bajos (especialmente para HV1 0.0) de Rc obtenidos para esta formación en la sección HV se deben al alto contenido en fenantreno que tienen estas muestras respecto al resto de metilfenantrenos utilizados para el cálculo del parámetro, interfiriendo así en el resultado. Se ha observado que las diferencias entre las Rc calculadas para las formaciones Valdeteja y Barcaliente en la sección HV son mucho menores en los parámetros que no incluyen al fenantreno en su cuantificación (Tabla 10).

Para Rc-DNR, los valores calculados son significativamente menores que los calculados a partir de alquil-fenantrenos para todas las muestras, manteniéndose las de la Formación Barcaliente en la sección HV como las de menor reflectancia y las de la misma formación en la sección del Porma como las de mayor. Para Rc a partir de TNR-2, la tendencia varía, siendo las muestras de la Formación Valdeteja las de mayor reflectancia, y las de la Formación Barcaliente las de menor, manteniéndose las de la sección HV como las que presentan valores menores. Los valores obtenidos a partir de los alquil-naftalenos muestran ser muy aleatorios y presentan diferencias muy grandes entre ellos creando una gran dispersión. Esto se aprecia claramente para Rc calculada a partir de TNRs, donde los valores son extremadamente dispares y evidencian que el cálculo no es válido para establecer la madurez de las muestras, por lo cual los índices de reflectancia calculados a partir de alquil-fenantrenos no se han tenido en cuenta para el resto del trabajo. Estas variaciones también se deben a que estos compuestos a menudo se encuentran en concentraciones muy bajas en las muestras estudiadas por lo que los errores de cuantificación son mayores (Radke *et al.*, 1986 & 1994).

Los valores obtenidos a partir de los dibenzotiofenos (Rc-MDR) son menores que los obtenidos a partir de los índices de fenantrenos. Los más bajos son para la Formación Valdeteja, y las reflectancias más elevadas se dan en las muestras de la Formación Barcaliente en la cantera del Porma. Todas las muestras estudiadas tienen valores para la reflectancia de la vitrinita similares o notablemente superiores a 0.5%, por lo que entran en el rango de muestras maduras, alcanzado el equilibrio en el pico de generación de petróleo en la mayoría de casos (0.7%), y con máximos alrededor de 1.3%, obtenidos en Rc-MPI (1).

Las muestras de la Formación Barcaliente de la cantera del Porma tienen valores de Rc sistemáticamente superiores al resto, independientemente del parámetro usado para su cálculo, oscilando entre 1.03 – 1.32%. Los valores de Rc obtenidos para la Formación Valdeteja a partir de los distintos compuestos son sistemáticamente mayores que los de la Formación Barcaliente en la sección HV, a excepción de para los compuestos azufrados, donde Rc es superior para la Formación Barcaliente.

Tabla 10. Relación de reflectancia de la vitrinita con distintos ratios de hidrocarburos aromáticos y media aritmética para cada Rc y formación (Valdeteja HV, Barcaliente HV, Barcaliente Porma). Las expresiones de cálculo se muestran en la Tabla 5.

Muestra	Rc-MPI (A)	Rc- MPI (B)	Rc MPR	Rc- MP	Rc-MDR	Rc-DNR	Rc-TNR-2	Rc-TNRs
HVAL2 3.6	0.82	0.71	0.86	0.91	0.95	--	1.01	1.15
HVAL2 1.0	0.94	0.85	0.92	0.93	0.72	0.90	1.06	11.52
HV1 15.5	0.97	0.88	0.93	0.94	0.67	0.76	1.05	7.17
HV1 12.2	0.92	0.83	0.91	0.88	0.59	0.77	1.00	8.06
HV1 8.2	0.88	0.78	0.89	0.91	0.78	0.62	1.01	15.72
HV1 8.0	0.83	0.72	0.86	0.89	0.78	0.55	1.06	2.37
HV1 6.25	0.98	0.90	0.94	0.92	0.67	0.65	1.05	2.61
HV1 1.20	0.96	0.87	0.93	1.01	0.94	0.59	1.09	1.57
HV3-74.7	0.92	0.83	0.91	0.86	0.78	0.67	0.89	2.12
HV1 0.0	0.60	0.46	0.71	0.78	0.69	0.49	0.88	1.59
HVB-2	0.83	0.73	0.86	1.01	0.90	0.64	0.88	1.53
HVB-0	0.76	0.64	0.82	0.86	0.86	0.49	0.87	1.25
P115.5	1.38	1.36	1.10	1.25	1.19	0.84	1.02	4.16
P115.2	1.19	1.15	1.03	1.22	1.16	0.68	0.97	1.59
P114.85	1.32	1.29	1.08	1.21	1.12	0.85	0.91	5.49
P95.25	1.36	1.34	1.10	1.27	1.09	0.97	0.99	9.02
<b>M. HV-V</b>	<b>0.91</b>	<b>0.82</b>	<b>0.91</b>	<b>0.92</b>	<b>0.76</b>	<b>0.69</b>	<b>1.02</b>	<b>5.81</b>
<b>M. HV-B</b>	<b>0.73</b>	<b>0.61</b>	<b>0.80</b>	<b>0.88</b>	<b>0.82</b>	<b>0.54</b>	<b>0.88</b>	<b>1.46</b>
<b>M. P-B</b>	<b>1.31</b>	<b>1.29</b>	<b>1.08</b>	<b>1.24</b>	<b>1.14</b>	<b>0.84</b>	<b>0.97</b>	<b>5.07</b>

### **3.4.2 Relación de los parámetros geoquímicos de madurez con parámetros ópticos**

Las observaciones en campo y experimentos de laboratorio muestran que ciertos parámetros ópticos, como el índice de alteración de color en conodontos (CAI), resultan útiles para establecer el grado de evolución de la roca, teniendo una especificidad alta para rangos de madurez maduros a post-maduros. El CAI está directamente relacionado con la profundidad y duración del enterramiento de la roca, y con el gradiente geotérmico sufrido

por esta, y se puede correlacionar con una variedad de parámetros entre los cuales se encuentra la reflectancia de la vitrinita (Epstein *et al.*, 1977).

Los datos disponibles sobre la madurez de los sedimentos del Carbonífero Inferior en los sedimentos carbonatados de la Zona Cantábrica están basados en el CAI (García-López *et al.*, 2001; Aller *et al.*, 2005; García-López *et al.*, 2007) y en unos pocos datos de medida directa de reflectancia de la vitrinita (Piñeiro, 2014). El mapa (Fig. 50) muestra cierta variación regional de los valores CAI en rocas de la misma edad (Aller *et al.*, 2005). En la parte sur de la ZC el grado de madurez termal es mayor, tal y como indican los valores más altos del CAI. El CAI de los carbonatos de edad Carbonífera de la Unidad de Bodón-Ponga varían entre 1 y 4, con valores comunes de 3-4 en las zona situada más al oeste, y valores  $\leq 2$  en la zona situada al este (Fig. 50). Estas variaciones se han interpretado como resultado de los eventos tectónicos y termales que tuvieron lugar durante y posteriormente al desarrollo de las últimas etapas de la Orogenia Varisca (Aller *et al.* 2005).

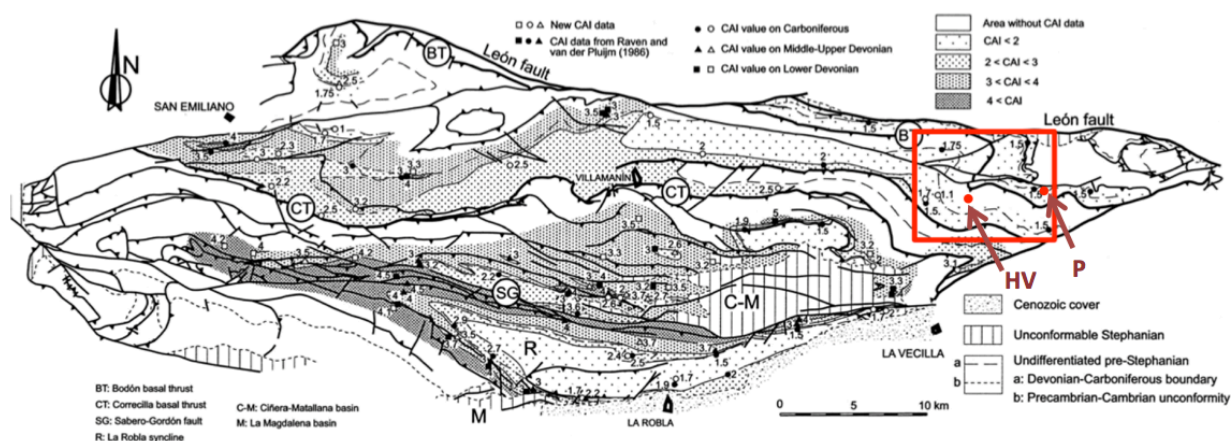


Fig. 50. Mapa con la localización de los distintos valores del índice de alteración de color en conodontos (CAI), y delimitaciones de zonas con CAI equivalentes (Aller *et al.*, 2005). El recuadro rojo muestra la zona de estudio, en la que se ha señalado la localización de las secciones de Hoces de Valdeteja (HV) y de la cantera del Porma (P).

Los valores de CAI para la zona de estudio proceden de los trabajos de Raven & van der Pluijm (1986) y Aller *et al.* (2005) y oscilan entre 1.5 y 1.75 (Raven & van der Pluijm, 1986) y 1.1 y 1.7 en el trabajo de Aller *et al.* (2005) (Fig. 50) en las proximidades de la sección HV, en la lámina de Bodón. Los valores de CAI junto al embalse del Porma en la lámina de Forcada son de 1.5 (Raven & van der Pluijm, 1986). Estos valores de CAI corresponderían a un intervalo de reflectancia de la vitrinita entre 0.7 y 1.0% para la lámina de Bodón y 0.7-0.85% para la lámina de Forcada (Tabla 11). Los valores de Rc obtenidos para las formaciones Valdeteja y Barcaliente (Tabla 10) indican valores modales entre 0.88 y 0.91% en la escama

de Bodón y valores de alrededor de 1.25% en la de Forcada dependiendo del parámetro utilizado. El valor de 1.25% de reflectancia calculada en la sección del Porma (lámina de Forcada) se ajusta muy bien ( $\approx 1.22\%$ ) con la medida directa de la reflectancia del trabajo de Piñeiro (2014). De hecho diferencias de 0.03% en reflectancias de 1.20% están dentro del intervalo de repetibilidad de los análisis de reflectancia de la vitrinita.

Los resultados calculados de reflectancia de la vitrinita a partir de los índices de madurez de los hidrocarburos aromáticos se pueden considerar por tanto muy fiables en el presente trabajo, constatando su validez como parámetros de madurez si no se dispone de las medidas directas de reflectancia. Además, se observa que los resultados calculados a partir de los alquil-fenantrenos son más próximos a la medida directa que los calculados a partir de los dibenzotiofenos.

*Tabla 11. Tabla de correlación entre el CAI y la reflectancia de la vitrinita, y su especificidad para la caracterización de la madurez térmica de las rocas. (Modificado de Epstein et al. (1977) y Bertrand & Malo (2012))*

CAI	Reflectancia de la vitrinita	Madurez
1	< 0.5-0.7	Roca inmadura-madura; $\geq 0.5$ ventana de generación de petróleo
1.5	0.7 – 0.85	Roca madura; pico de generación de petróleo
2	0.85 – 1.3	Roca madura; pico de generación de gas húmedo
3	1.3 – 1.95	Roca madura; pico de generación de gas seco
4	1.95 – 3.6	Roca post- madura; fin de la ventana de generación de gas seco
5	>3.6	Roca post- madura

Los valores determinados a partir de CAI son inferiores a los obtenidos a partir de los hidrocarburos aromáticos en las proximidades de la sección del Porma en la lámina de Forcada (mientras que varían dentro de un intervalo similar en la sección HV de la lámina de Bodón. Desde el punto de vista de la generación de hidrocarburos, las muestras de ambas secciones habrían pasado el pico de generación del petróleo y se encontrarían próximas al pico de generación de gas húmedo, quedando claramente establecida una diferencia de madurez significativa entre ambas secciones.

## 4. CONCLUSIONES

En la sección estudiada de las Hoces de Valdeteja se han estudiado 2 intervalos estratigráficos. El inferior pertenece a la parte media de la Formación Barcaliente, mientras que el superior está constituido por las calizas de cuenca de la Formación Valdeteja (Miembro Señares por Sanz-López & Blanco-Ferrero, 2012; Formación Ricacabiello por Eichmüller, 1986) y representa el tránsito entre los depósitos típicos de ambas formaciones.

Los mayores contenidos de U autigénico (ppm), obtenidos a partir de la medida espectral de la radiación natural de rayos gamma, corresponden generalmente a muestras pertenecientes a niveles estratigráficos con mayores contenidos de TOC. Los contenidos de U autigénico en general sugieren un ambiente de depósito poco oxigenado con etapas recurrentes de mayor anoxia durante las que se acumulaban los sedimentos con mayor contenido orgánico y más ricos en U.

Se han diferenciado tres litofacies estratigráficas en la sección estudiada a partir de las observaciones de campo y de la muestra de mano: dos facies carbonatadas, denominadas F1 y F2, con distinto grado de laminación, color y contenido fósil, comparables a las facies A y B2 de Piñeiro (2014) respectivamente, y una facies margosa generalmente bien laminada, más blanda y apareciendo en niveles subordinados de espesor centimétrico.

Añadiendo los datos del análisis químico, las facies asignadas a las muestras son las F1, F2 (dividida entre F2.1 y F2.2), y F3, presentando claras diferencias en cuanto al contenido en carbonatos, al contenido en S y al contenido en carbono orgánico.

Las facies con mayor potencial como roca generadora de hidrocarburos son las facies F3 y F2.2.

Las muestras de la cantera del Porma (Formación Barcaliente) son más ricas en S que las de ambas formaciones en la sección HV, pese a que este es suficientemente elevado como para causar interferencias en el proceso de cuantificación. Las muestras con un menor contenido en carbonatos tienen generalmente un TOC más elevado. La mayoría de las muestras sugieren un ambiente de depósito marino normal, y solo algunas de las pertenecientes o cercanas a la Formación Barcaliente indican un ambiente de depósito euxínico.

Los contenidos en hidrocarburos alifáticos de las muestras de la Formación Valdeteja indican un origen autóctono de la materia orgánica, derivada mayormente de fitoplancton y retrabajamiento bacteriano; aun así, son las que sufren una mayor influencia de aportes terrestres ocasionales. Los datos obtenidos indican que el origen de la materia orgánica de la Formación Barcaliente también es similar en ambas secciones, siendo esencialmente autóctono, con aportes algales marinos y bacteriano, y con aportes puntuales de origen acuático no marino en la sección HV.

La materia orgánica de la Formación Barcaliente se acumuló en un ambiente reductor, más acusado en la sección HV que en la de la cantera del Porma. Las fluctuaciones puntuales entre los valores para las muestras de ambas formaciones, junto al ambiente claramente más oxigenado de la Formación Valdeteja y al mayor aporte de materia orgánica terrestre, situaría el intervalo estudiado en un ambiente marino con carácter transicional. Esta asignación contrasta con el ambiente de cuenca marina profunda asociada a una plataforma carbonatada que se infiere regionalmente para este intervalo. Esta discrepancia permite poner un punto de precaución en las interpretaciones ambientales basadas en geoquímica orgánica.

Las muestras estudiadas se sitúan en una senda evolutiva común, llegando todas a la ventana de generación de petróleo y alcanzando el equilibrio térmico en el pico de generación. Este en algunos casos ha sido superado, acercándose algunas muestras al pico de generación de gas húmedo. La Formación Barcaliente en la sección de la cantera del Porma es la que mayor grado de madurez ha alcanzado, y aunque las muestras de la sección HV tienen un menor grado de evolución, éste es ligeramente superior en la Formación Barcaliente que en la Formación Valdeteja, cuyas muestras se clasifican como las menos maduras del conjunto.

Los índices y ratios que se han utilizado son, en su mayoría fiables a pesar de las interferencias a las que puedan estar sujetos, y coherentes con otros parámetros como con la reflectancia de la vitrinita o el CAI. La buena correlación entre los distintos parámetros obtenidos es de gran importancia en la evaluación de la madurez de la materia orgánica, y de especial utilidad en rocas marinas con un contenido pobre en vitrinita.

El grado de madurez determinado a partir de los valores de CAI es similar al determinado a partir de los valores de reflectancia de la vitrinita para las muestras de la sección HV, pero inferior para las muestras de la cantera del Porma. No obstante, clasifica la madurez de las muestras de las distintas formaciones y secciones estudiadas en el mismo orden que se ha deducido a partir de las variaciones en hidrocarburos aromáticos.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- Achari, R.G., Shaw, G., & Holleyhead, R. (1973). Identification of ionene and other carotenoid degradation products from the pyrolysis of sporopollenins derived from some pollen exines, a spore coal and the Green River shale. *Chem. Geol.*, 12, 229–234.
- Adams, J.A.S. & Weaver, C.E. (1958). Thorium to uranium ratios as indications of sedimentary processes – example of concept of geochemical facies. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 42 (2), 387-430.
- Albaigés, J., Algaba, J., Clavell, E. & Grimalt, J. (1986). Petroleum geochemistry of the Tarragona Basin (Spanish Mediterranean offshore). *Organic Geochemistry*, 0, 441-450
- Alexander, R., Kagi, R.I., Roland, S.J., Sheppard, P.N. & Chirila, T.V. (1985). The effects of thermal maturity on distributions of dimethylnaphthalenes and trimethylnaphthalenes in some ancient sediments and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 385–395.
- Aller, J., Valín, M.L., García-López, S., Brime, C., & Bastida, F. (2005). Superposition of tectono-thermal episodes in the southern Cantabrian Zone (foreland thrust and fold belt of the Iberian Variscides, NW Spain). *Bulletin de la Societe Geologique de France*, 6, 487-498.
- Alonso, J.L., Marcos, A. & Suárez Rodríguez, A. (2009). Paleogeographic inversion resulting from large out of sequence breaching thrusts: The Leon Fault (Cantabrian Zone, NW Iberia). A new picture of the external Variscan Thrust Belt in the Ibero-Armorican Arc. *Geologica*, 7, 451-473.
- Aquino Neto, F.R, Trendel, J.M., Restle, A., Connan, J. & Albrecht, P.A. (1983). Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleums. In: *Advances in Organic Geochemistry 1981* (M. Bjorøy, C. Albrecht, C. Cornford, *et al.*, eds.), John Wiley & sons, New York, 659 – 676.
- Aquino Neto, F.R., Restle, A., Connan, J., Albrecht, P. & Ourisson, G. (1982). Novel tricyclic terpanes (C<sub>19</sub>, C<sub>20</sub>) in sediments and petroleums. *Tetrahedron Letters*, 23 (19), 2027–2030.
- Bahamonde, J.R., Merino-Tomé, Ó., Della Porta., C. & Villa, E. (2015). Pennsylvanian carbonate platforms adjacent to deltaic systems in an active marine foreland basin (Escalada Fm., Cantabrian Zone, NW Spain). *Basin Research*, 27, 208-229.
- Bahamonde, J.R., Merino-Tomé, Ó. & Heredia, N. (2007). A Pennsylvanian microbial boundstone-dominated carbonate shelf in a distal foreland margin (Picos de Europa Province, NW Spain). *Sed. Geol.*, 198, 167–193.



- Bahamonde, J.R., Vera, C. & Colmenero, J.R. (1997). Geometría y facies del margen progradante de una plataforma carbonatada carbonífera (Unidad de Picos de Europa, Zona Cantábrica). *Rev. Sociedad Geológica de España*, 10 (1-2).
- Barba, P. & Colmenero, J.R. (1994). Estratigrafía y sedimentología de la sucesión Westfaliense del borde sureste de la Cuenca Carbonífera Central (Zona Cantábrica, N de España). *Studia Geológica Salamanticensia*, XXX, 139-204.
- Bertrand, R. & Malo, M. (2012). Dispersed organic matter reflectance and thermal maturation in four hydrocarbon exploration wells in the Hudson Bay Basin: regional implications; Geological Survey of Canada, Open File 7066, 52 p. doi:10.4095/289709
- Borrego, A.G., Blanco, C.G. & Püttmann, W. (1997). Geochemical significance of the aromatic hydrocarbon distribution in the bitumens of the Puertollano oil shales, Spain. *Organic Geochemistry*, 26 (3- 4), 219-228.
- Bray, E.E. & Evans, E.D. (1961). Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 22, 2–15.
- Brocks, J.J., Buick, R., Summons, R.E. & Logan, G.A. (2003). A reconstruction of Archean biological diversity based on molecular fossils from the 2.78 to 2.45 billion-year-old Mount Bruce Supergroup, Hamersley Basin, Western Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 (22), 4321–4335.
- Brocks, J.J., Love, G.D., Snape, C.E., Logan, G.A., Summons, R.E. & Buick, R. (2003). Release of bound aromatic hydrocarbons from late Archean and Mesoproterozoic kerogens via hydrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 (8), 1521-1530.
- Brooks, J.D., Gould, K. & Smith, J.W. (1969). Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum. *Nature*, 222, 257-259.
- Burlingame, A.L., Haug, P.A., Schnoes, H.K. & Simoneit, B.R (1969). Fatty acids derived from the Green River Formation oil shales by extraction and oxidation, a review. In: *Advances in Organic Geochemistry, 1968* (Schenck, P.A. & Havenaar, I. (eds.)). Oxford: Pergamon Press, 85-128.
- Bustin, R.M., Orchard, M. & Mastalerz, M. (1992). Petrology and preliminary organic geochemistry of conodonts: implications for analyses of organic maturation. *International Journal of Coal Geology*, 21, 261-282. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.
- Carlson, R.M.K. & Chamberlain, D.E. (1986). Steroid biomarker clay mineral adsorption free energies: implications to petroleum migration indices. *Organic Geochemistry*, 10, 163-180.
- Chakhmakhchev, A., Suzuki, M. & Takayama, K. (1997). Distribution of alkylated dibenzothiophenes in petroleum as tool for maturity assessments. *Organic Geochemistry*, 26, 483-490.

- Chesnel, V., Samankassou, E., Merino Tomé, Ó., Fernández, L.P. & Villa, E. (2016). Facies, geometry and growth phases of the Valdorria carbonate platform (Pennsylvanian, northern Spain). *Sedimentology*, 63, 60-104.
- Clark, R.C. & Blumer, M. (1967). Distribution of *n*-paraffins in marine organisms and sediments. *Linnol. Oceanogr.*, 12, 79-87.
- Colmenero, J.R., Fernández, L.P., Moreno, C., Bahamonde, J.R., Barba, P., Heredia, N. & González, F. (2002). Carboniferous. In: *The Geology of Spain* (Ed. by Gibbons W. & Moreno T.) Geol. Soc., London, 93–116.
- Correia, G.G., Duarte, L.V., Pereira, A. & Silva, R.L. (2012). Outcrop gamma-ray spectrometry: Applications to the Sinemurian–Pliensbachian organic-rich facies of the Lusitanian Basin (Portugal). *Journal of Iberian Geology*, 38 (2), 373-388.
- de Grande, S.M.B., Aquino Neto, F.R & Mello, M.R. (1993). Extended tricyclic terpanes in sediments and petroleum. *Organic Geochemistry*, 20, 1039-1047.
- de Sitter, L.U. (1962). The structure of the Southern slope of the Cantabrian Mountains. *Leidse Geol. Meded.*, 26, 255-264, 62 fig., 3 lám.f.t., Leiden.
- Derenne, S., Largeau, C., Casadevall, E. & Connan, J. (1988). Comparison of torbarnites of various origins and evolutionary stages. Bacterial contribution to their formation. Cause of lack of botryococcane in bitumens. *Organic Geochemistry*, 12, 43-59.
- Díaz García, I. (2015). Correlación entre el gamma ray y la composición de elementos mayores, traza y TOC en la parte inferior de la Formación Barcaliente. Serpujoviense-Baskiriense de la Zona Cantábrica (N de España). Trabajo Fin de Grado, Facultad de Geología, Universidad de Oviedo.
- Durand, B. (1980). Kerogen: Insoluble organic matter from sedimentary rocks. Institut Français du Pétrole. Éditions Technip, Paris.
- Eglinton, G. & Hamilton, R. J. (1967). Leaf epicuticular waxes. *Science*, 156, 1322–35.
- Eichmüller, K. (1986). Some Upper Carboniferous (Namurian; Westphalian). Lithostratigraphic Units in Northern Spain. Results and Implications of an Environmental Interpretation. *Boletín Geológico y Minero*, V, 590-607.
- Eichmüller, K. (1985). The Valdeteja Formation: environment and history of an Upper Carboniferous Platform (Cantabrian Mountains, Northern Spain). *Facies*, 13, 45–153.
- Ensminger, A. (1977). Evolution de composés polycycliques sédimentaires. These de docteur en Sciences, Université Louis Pasteur, Strasburg, France.
- Ensminger, A., Van Dorsselaer, A., Spyckerelle, C., Albrecht, P. & Ourisson, G. (1974). Pentacyclic triterpenes of the hopane type as ubiquitous geochemical markers: origin and significance. *Advances in Organic geochemistry* (Edited by Tissot, B. And Bienner, F.), 245-260. Editions Technip, Paris.

- Epstein, A.G., Epstein, J.B. & Harris, L.D. (1977). Conodont color alteration; An index to organic metamorphism: U.S. Geological Survey Professional Paper 995, 27 p.
- Erdman, J.G. (1961). Some chemical aspects of petroleum genesis as related to the problem of source bed recognition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 11, 16-36.
- Espitalié, J., Marquis, F. & Barsony, I. (1984). Geochemical logging. In: *Analytical pyrolysis- Techniques and applications*, K.J. Voorhees ed., Boston, Butterworth, 276-304.
- Espitalié, J., Laporte, J. L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J. & Boutefeu, A. (1977). Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. Rapid Method for Source Rocks Characterization and for Determination of Petroleum Potential and Degree of Evolution. *Oil & Gas Science and Technology, Rev. Institut Français du Pétrole*, 32 (1), 23-42.
- Faram Ahmadhadi, F., Lacombe, O. & Daniel, J.M. (2007). Early Reactivation of Basement Faults in Central Zagros (SW Iran): Evidence from Pre-folding Fracture Populations in Asmari Formation and Lower Tertiary Paleogeography. En: Lacombe, O., Lavé, J., Roure, F. y Vergés, J. (Eds.), *Thrust Belts and Foreland Basins. From Fold Kinematics to Hydrocarbon Systems*, Springer, 205-228.
- Finn, T.M. (2007). Source Rock Potential of Upper Cretaceous marine shales in the Wind River Basin, Wyoming. In USGS Wind River Basin Province Assessment Team, *Petroleum systems and geologic assessment of oil and gas in the Wind River Basin Province, Wyoming*. U.S. Geological Survey Digital Data Series DDS-69-J, ch. 8, 24 p.
- Finn, T.M. & Johnson, R.C. (2005). Niobrara Total Petroleum System in the Southwestern Wyoming Province. In USGS Southwestern Wyoming Province Assessment Team, *Petroleum Systems and Geologic Assessment of Oil and Gas in the Southwestern Wyoming Province, Wyoming, Colorado, and Utah*. U.S. Geological Survey Digital Data Series DDS-69-D, ch. 6, 27 p.
- Fowler, M.G. & Brooks, P.W. (1990). Organic geochemistry as an aid in the interpretation of the history of oil migration into different reservoirs at the Hibernia K-18 and Ben Nevis I-45 wells, Jeanne d'Arc Basin, offshore eastern Canada. *Organic Geochemistry*, 16, 461-475.
- García-López, S., Brime, C., Valín, M.L., Sanz-López, J., Bastida, F., Aller, J. & Blanco-Ferrero, S. (2007). Tectonothermal evolution of a foreland fold and thrust belt: the Cantabrian Zone (Iberian Variscan belt, NW Spain). *Terranova*, 19, 469-475.
- García-López, S., Bastida, F., Aller, F. & Sanz-López, J. (2001). Geothermal paleogradients and metamorphic zonation from the conodont colour alteration index (CAI). *Terra Nova*, 13, 79-83.

- Gelpi, V., Schneider, H., Mann, J. & Oró, J. (1970). Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. *Phytochemistry*, 9, 603–612.
- Grantham, P.J. & Wakefield, L.L. (1988). Variations in the sterane carbon number distributions of marine source rock derived crude oils through geological time. *Organic Geochemistry*, 12, 61-73.
- Grantham, P.J., Posthuma, J. & Baak, A. (1983). Triterpanes in a number of Far-Eastern crude oils. In: *Advances in Organic Geochemistry 1981* (M. Bjorøy, C. Albrecht, C. Cornford, *et al.*, eds.). John Wiley & Sons, New York, 675- 683.
- Greenwood, P.F., Khaled, R.A. & George, S.C. (2000). Tricyclic terpenoid composition of Tasmanites kerogen as determined by pyrolysis GC-MS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64 (7), 1249-1263.
- Grimalt, J.O., Albaigés, J., Douabul, A.A.Z. & Al-Saad, H.T. (1985). *n*-Alkane distributions in surface sediments from the Arabian Gulf. *Naturwissenschaften*, 72, 35-37.
- Hassan, M., Hossin, A. & Combaz, A. (1976). Fundamentals of the differential gamma ray log – Interpretation technique. Society of Professional Well Log Analysts 17th Annual Logging Symposium, June 9–12, 1976. Transactions, Paper H, 18 p.
- Hemleben, C. & Reuther, C.D. (1980). Allodapic limestones of the Barcaliente formation (Namurian A) between Luna and Cea Rivers (Southern Cantabrian Mountains, Spain). *Neues Jahrbuch fur Geologie und Palaontologie. Abh.*, 159 (2), 225- 255.
- Hoffman, C.F., Foster, C.B., Powell, T.G. & Summons, R.E. (1987). Hydrocarbon biomarkers from Ordovician sediments and the fossil alga *Gloeocapsomorpha prisca* Zalesky 1917. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 2681-2697.
- Holditch, S.A. (2011). Unconventional Oil and Gas go for the Source, presentation, Texas A&M University.
- Huang, W.Y. & Meinschein, W.G. (1979). Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 739–745.
- Huang, W.Y. & Meinschein, W.G. (1976). Sterols as source indicators of organic materials in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, 323-330.
- Hughes, W.B., Holba, A.G. & Dzou, L.I.P. (1995). The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 3581–3598.
- Hughes, W.B., Holba, A.G., & Dzou, L. (1989). A method for determining the depositional environment and lithology of crude oil source rocks. International Am. Chem. Soc. Meeting, Honolulu, Hawaii, December 1989, 17-22.

- Jacobson, S.R., Hatch, J.R., Teerman, S.C. & Askin, R.A. (1988). Middle Ordovician organic matter assemblages and their effect on Ordovician-derived oils. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 72, 1090–1100.
- Julivert, M. (1971). Décollement tectonics in the Hercinian Cordillera of the northwest Spain. *American Journal of Sciences*, 270, 1-29.
- Killops, S., Walker, P. & Wavrek, D. (2001). Maturity-related variations in the bitumen compositions of coals from Tara-1 and Toko-1 wells. *New Zealand Journal of Geology & Geophysics*, 44, 157–169.
- Killops, S.D. & Killops, V. (1993). *Introduction to organic geochemistry*. Longman Scientific and Technical.
- Koopmans, M.P., Rijpstra, W.I.C., Klapwijk, M.M., de Leeuw, J.W., Lewan, M.D., & Sinninghe Damsté, J.S. (1999). A thermal and chemical degradation approach to decipher pristane and phytane precursors in sedimentary organic matter. *Organic Geochemistry*, 30, 1089–1104
- Kvalheim, O.M., Christy, A.A., Telnaes, N. & Bjørseth, A. (1987). Maturity determination of organic matter in coals using the methylphenanthrene distribution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 1883-1888.
- Larcher, A.V., Alexander, R. & Kagi, R.I. (1987). Changes in configuration of extended moretanes with increasing sediment maturity. *Organic Geochemistry*, 11, 59-63.
- Lash, G.G. & Engelder, T. (2011). Thickness trends and sequence stratigraphy of the Middle Devonian Marcellus Formation, Appalachian Basin: Implications for Acadian foreland basin evolution. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 95, 61-103.
- Leventhal, J.S. (1995). Carbon-sulfur plots to show diagenetic and epigenetic sulfidation in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 1207-1211.
- Longman, M.W., Luneau, B.A. & Landon, S.M. (2011). Nature and Cretaceous Western Interior Seaway of the Rocky Mountain Region. *Revisiting and Revitalizing the Niobrara in the Central Rockies*, 228-262.
- Longman, M.W., Luneau, B.A. & Landon, S.M. (1998) Nature and distribution of Niobrara lithologies in the Cretaceous Western Interior Seaway of the Rocky Mountain Region: *The Mountain Geologist*, 35 (4), 137–170.
- Longman, M.W & Palmer, S.E. (1987). Organic geochemistry of mid-continent Middle and Late Ordovician oils. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 71, 938-950.
- Ludwig, B., Hussler, G., Wehrung, P. & Albrecht, P. (1981). C<sub>26</sub> – C<sub>29</sub> triaromatic steroid derivatives in sediments and petroleums. *Tetrahedron Letters*, 22, 3313-3316.

- Maas, K. (1974). The Geology of Liébana, Cantabrian Mountains, Spain. Deposition and deformation in a Flysch area. *Liedse Geol. Meded.*, 49, 379-465.
- Mackenzie, A.S., Brassell, S.C., Eglinton, G. & Maxwell, J.R. (1982). Chemical fossils: the geological fate of steroids. *Science* 217, 491-509
- Mackenzie, A.S., Patience, R. L., Maxwell, J. R., Vandenbroucke, M. & Durand, B. (1980a). Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France – I. Changes in the configuration of acyclic isoprenoid alkanes, steranes, and triterpanes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1709-1721.
- Mair, B.J. (1964). Terpenoids, fatty acids and alcohols as source materials for petroleum hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28, 1303- 1321.
- Marcos, A. & Pulgar, F.J. (1982). An approach to the tectonostratigraphic evolution of Cantabrian thrust and fold belt, Variscan Cordillera of NW Spain. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie Abhandlungen*, 163, 256–260.
- McKirdy, D.M., Aldridge, A.K. & Ypma, P.J.M. (1983). A geochemical comparison of some crude oils from Pre- Ordovician carbonate rocks. In: *Advancers in organic Geochemistry 1981* (M. Bjornoy, C. Albrecht, C. Cornford, *et al.*, eds.), John Wiley & Sons, New York, 99-107.
- Merino-Tomé, O., Suárez Rodríguez, A. & Alonso Alonso, J. L. (2014). Mapa Geológico Digital continuo E. 1: 50.000, Zona Cantábrica (Zona-1000). in GEODE. Mapa Geológico Digital continuo de España [en línea]. Sistema de Información Geológica Continua: SIGECO. IGME. Editor: J. Navas [Fecha de consulta 2011]. Disponible en: <http://cuarzo.igme.es/sigeco/default.htm>.
- Meyers, P.A. (1997). Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry*, 27, 213–250.
- Moldowan, J.M., Dahl, J., Huizinga, B.J., *et al.* (1994). The molecular fossil record of oleanane and its relation to angiosperms. *Science*, 265, 768–771.
- Moldowan, J.M. & Fago, F.J. (1986). Structure and significance of a novel rearranged monoaromatic steroid hydrocarbon in petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 343-351.
- Moldowan, J.M., Sundararaman, P. & Schoell, M. (1986). Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of S. W. Germany. *Organic Geochemistry*, 10, 915–926.
- Moldowan, J.M., Seifert, W.K. & Gallegos, E.J. (1985). Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 69, 1255–1268.

- Moldowan, J.M., Seifert, W.K. & Gallegos, E.J. (1983). Identification of an extended series of tricyclic terpanes in petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 1531-1534.
- Myers, K.J. & Wignall, P.B. (1987). Understanding Jurassic organic-rich mudrocks: new concepts using gamma-ray spectrometry and palaeoecology: examples from the Kimmeridge Clay of Dorset and the Jet Rock of Yorkshire. In Leggett, J.K., and Zuffa, G.G. (Eds.), *Marine Clastic Sedimentology: Concepts and Case Studies*, Graham & Trotman, London, 172-189.
- Nichols, P.D., Palmisano, A.C., Rayner, M.S., Smith, G.A. & Wite, D.C. (1990). Occurrence of novel C30 sterols in Antarctic sea-ice diatom communities during a spring bloom. *Organic Geochemistry*, 15 (5), 503-508.
- Ourisson, G., Albrecht, P. & Rohmer, M. (1984). The microbial origin of fossil fuels. *Scientific American*, 251, 44–51.
- Ourisson, G., Albrecht, P. & Rohmer, M., (1979). Hopanoids: Palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure and Applied Chemistry*, 51, 709–729.
- Pérez-Estaún, A., Bastida, F., Alonso, J.L., Marquínez, J., Aller, J., Álvarez-Marrón, J., Marcos, A., & Pulgar, J.A. (1988). A thin-skinned tectonics model for an arcuate fold and thrust belt: The Cantabrian Zone (Variscan Ibero-Armorican Arc). *Tectonics*, 7, 517-537.
- Peters, K.E., Walters, C.C. & Moldowan, J.M. (2005). *The biomarker guide*. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Peters, K.E., Kontorovich, A.E., Huizinga, B.J., Moldowan, J.M & Lee, C.Y. (1994). Multiple oil families in the West Siberian Basin. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 78, 893-909.
- Peters, K.E. & Moldowan, J.M. (1993). *The Biomarker Guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Peters, K.E. & Moldowan, J.M., (1991). Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. *Organic Geochemistry*, 17, 47–61.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., Schoell, M. & Hemphins, W.B. (1986). Petroleum isotopic and biomarker composition related to source rock organic matter and depositional environment. *Organic Geochemistry*, 10, 17–27.
- Philp, R.P. (1985). *Fossil Fuel Biomarkers: Applications and spectra*. 274p. Elsevier.
- Piñeiro, C. (2014). *Caracterización de la materia orgánica y las propiedades como roca madre de las facies laminadas del Serpujoviense-Baskiriense de la Zona Cantábrica (NO de España)*. Trabajo Fin de Grado, Facultad de Geología, Universidad de Oviedo.

- Powell, T.G. & McKirdy, D.M. (1973). Relationship between ratio of pristane to phytane, crude oil composition and geological environment in Australia. *Nature Physical Science* 243, 37-39.
- Poynter, J. G. & Eglinton, G. (1990). Molecular composition of three sediments from hole 717C: The Bengal Fan. *Proceedings of the Ocean Drilling Program Scientific Results* (Cochran, J. R., Stow, D. A. V. *et al.*, eds.), 116, 155–161.
- Püttmann, W. & Villar, H. (1987). Occurrence and geochemical significance of 1,2,5,6-tetramethylnaphthalene. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 3023- 3029.
- Radke, M. & Willsch, H. (1994). Extractable alkyldibenzothiophenes in Posidonia Shale (Toarcian) source rocks: relationship of yields to petroleum formation and expulsion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 5223–5244.
- Radke, M., Garrigues P. & Willsch H. (1990). Methylated dicyclic and tricyclic aromatic hydrocarbons in crude oils from the Handil field, Indonesia. *Organic Geochemistry*, 15, 17-34.
- Radke, M. (1988). Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils. *Marine and Petroleum Geology*, 5, 224- 236.
- Radke, M. (1987). Organic geochemistry of aromatic hydrocarbons. In: Brooks J., Welte D. (eds.), *Advances in Petroleum Geochemistry*. Academic Press, London, 141-205.
- Radke, M., Welte, D.H. & Willsch, H. (1986). Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type. *Organic Geochemistry*, 10, 51-63.
- Radke, M., Willsch, H. & Welte, D.H. (1984). Class separation of aromatic compounds in rock extracts and fossil fuels by liquid chromatography. *Analytical Chemistry*, 56, 2538-2546.
- Radke, M. & Welte D.H. (1983). The Methylphenanthrene Index (MPI): a maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. In: Bjorøy M. *et al.* (eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1981*. John Wiley and Sons, New York, 504-512.
- Radke, M., Welte, D.H. & Willsch, H. (1982a). Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 1-10.
- Radke, M., Willsch, H. & Leythaeuser, D. (1982b) Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 1831-1848.
- Radke, M., Sittardt, H.G. & Welte, D.H. (1978). Removal of Soluble Organic Matter from Rock Samples with a Flow-Through Extraction Cell. *Analytical Chemistry*, 50 (4), 663-665.



- Rashid, M.A. (1979). Pristane Phytane ratios in relation to source and diagenesis of ancient sediments from the Labrador Shelf. *Chem. Geol.*, 25, 109-122.
- Raven, J.G.M. & Pluijm, B.A. van der (1986). Metamorphic fluids and transtension in the Cantabrian Mountains of northern Spain: an application of the conodont colour alteration index. *Geology Magazine*, 123, 673-681.
- Reed, J.D., Illich, H.A. & Horsfield, B. (1986). Biochemical evolutionary significance of Ordovician oils and their sources. *Organic Geochemistry*, 10, 347-58.
- Reüther, C.D. (1977). Das Namur im südlichen Kantabrischen Gebirge (Nordspanien). Klusterbewegungen und Faziesdifferenzierung im Übergang Geosynklinale-Orogen. *Clausthaller Geologische Abhandlungen*, 28, 1-122.
- Riolo, J., Hussler, G., Albrecht, P. & Connan, J. (1986). Distribution of aromatic steroids in geological samples: their evaluation as geochemical parameters. In *Advances in Organic Geochemistry 1985* (Edited by Leythaeuser D. and Rullkötter J.), *Organic Geochemistry*, 10, 981-990.
- Riolo, J. & Albrecht, P. (1985). Novel rearranged ring C monoaromatic steroid hydrocarbons in sediments and petroleums. *Tetrahedron Letters*, 26, 2701-2704.
- Rohmer, M. (1987). The hopanoids, prokaryotic triterpenoids and sterol surrogates. In: *Surface Structures of Microorganisms and their Interactions with the Mammalian Host* (E. Schriener *et al.*, eds.), VCH Publishing, Weinlein, Germany, 227-242.
- Rubinstein, I., Sieskind, O. & Albrecht, P. (1975). Rearranged sterenes in a shale: occurrence and simulated formation. *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, 1833-1836.
- Rullkötter, J. & Marzi, R. (1988). Natural and artificial maturation of biological markers in a Toarcian shale from northern Germany. *Organic Geochemistry*, 13 (4-6), 639-645.
- Sanz-López, J., Blanco-Ferrero, S. & Sánchez de Posada, L.C. (2013). Conodont chronostratigraphical resolution and *Declinognathodus* evolution close to the Mid-Carboniferous Boundary in the Barcaliente Formation type section, NW Spain. *Lethaia*, 46, 438-453.
- Sanz-López, J. & Blanco-Ferrero, S. (2012). Early evolution of *declinognathodus* close to the mid-carboniferous boundary interval in the Barcaliente type section (Spain). *The Paleontological Association*, 56, 927-946.
- Sarki Yandoka, B.M, Hasiah Abdullah, W., Abubakar, M.B., Hail Hakimi, M., Azlan Mustapha, K. & Kayode Adegoke, A. (2015). Organic geochemical characteristics of Cretaceous Lamja Formation from Yola Sub-basin, Northern Benue Trough, NE Nigeria: implication for hydrocarbon-generating potential and paleodepositional setting. *Arabian Journal of Geosciences*, 8 (9), 7371-7386.

- Scalan, R.S. & Smith, J.E. (1970). An improved measure of the odd-to-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34, 611–620.
- Schoell, M. (1983). Genetic characteristics of natural gases. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 67, 2225–2238.
- Seifert, W.K. & Moldowan, J.M. (1986). Use of biological markers in petroleum exploration. In: *Methods in Geochemistry and Geophysics*, 24 (R. B. Johns, ed.), Elsevier, Amsterdam, 261–290.
- Seifert, W.K. & Moldowan, J.M. (1980). First discovery of botryococcane in petroleum: *J.C.S., Chem. Comm.*, 912-914.
- Seifert, W.K. & Moldowan, J.M. (1978). Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 77-95.
- Shanmugam, G. (1985). Significance of coniferous rain forests and related organic matter in generating commercial quantities of oil, Gippsland Basin, Australia. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 69, 1241–1254.
- Sieskind, O., Joly, G., & Alberecht, P. (1979). Simulation of the geochemical transformation of sterols: superacid effect of clay mineral. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 1675-1679.
- Sinninghe Damsté, J.S. & Leeuw, J.W. (1995). Biomarkers or not biomarkers: a new hypothesis for the origin of pristane involving derivation from methyltrimethyltridecylchromans (MTTCs) formed during diagenesis from chlorophyll and alkylphenols. *Comments on Li et al., 1995 OG 23(2)*, 159-167. *Organic Geochemistry*, 23, 1085-1093.
- Sorkhabi, R. (2009). The Earth's Richest Source Rocks. *GeoExpro*, 6 (6), 20-27.
- Strachan, M.G., Alexander, R., & Kagi, R.I. (1986). Trimethylnaphthalenes as depositional environmental indicators. Presented at the 192nd Annual American Chemical Society Meeting, Anaheim, California.
- Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R. & Robert, P. (1998). *Organic Petrology* Gebrüder Borntraeger. Berlin. 704 pp.
- ten Haven, H.L. & Rulkötter, J. (1988). The diagenetic fate of taraxer-14-ene and oleanene isomers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 2543-2548.
- ten Haven, H.L., de Leeuw, J.W., Rulkötter, J. & Sinninghe Damsté, J.S. (1987). Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator. *Nature* 330, 641-643.
- ten Haven, H.L., de Leeuw, J.W. & Schenck, P.A. (1985). Organic geochemical studies of a Messinian evaporitic basin, northern Apennines (Italy) I: hydrocarbon biological

- markers for a hypersaline environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 2181-2191.
- ten Veen, J.H. & Postma G. (1996). Astronomically forced variations in gamma-ray intensity: Late Miocene hemipelagic successions in the eastern Mediterranean basin as a test case. *Geology*, 24, 15-18.
  - Tissot, B.P. & Welte, D.H. (1984). *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokio.
  - Tissot, B., Pelet, R., Roucache, J. & Combaz, A. (1977). Utilisation des alcanes comme fossiles géochimiques indicateurs des environnements géologiques. *Advances in Organic Geochemistry, 1975*, Enadimsa, Madrid (1977), 117–154.
  - Ungur, N. & Kulcitzki, V. (2009). Occurrence, biological activity and synthesis of cheilanthane sesterterpenoids, *Tetrahedron*, 65, 3815–3828.
  - Wagner, R.H., Winkler Prins, C.J. & Riding, E. (1971). Lithostratigraphic units of the lower part of the Carboniferous in northern León, Spain. *Trabajos de Geología, Universidad de Oviedo*, 4, 603-633.
  - Williams, F.V. & Douglas, A. G. (1986). Organic geochemistry of the British Kimmeridge clay: 2. Acyclic isoprenoid alkanes in Kimmeridge shale oils. *Fuel*, 65 (12), 1728-1734.
  - Youngblood, W.W., Blumer, M., Guilard, R.L. & Fiore, R. (1971). Saturated and unsaturated hydrocarbons in marine benthic algae. *Marine Biology*, 8 (3), 130-201.
  - Zapatero, M.A., Reyes, J.L., Martínez, R., Suárez, I., Arenillas, A., Perucha, M.A. (Abril 2009). Estudio preliminar de las formaciones favorables para el almacenamiento subterráneo de CO<sub>2</sub> en España. Resultados del análisis de la información geológica y petrolera. Editores CIEMAT: Recreo,F., Pérez del Villar, L. Departamento de Medio Ambiente; IGME y CIEMAT, Informes técnicos CIEMAT 1175.

## ANEXOS

### **Anexo 1 (A1).** Abreviaturas usadas en el texto.

*Tabla 1. Abreviaturas varias*

<b>Abreviatura</b>	<b>Significado</b>
ALI	Hidrocarburos alifáticos
ARO	Hidrocarburos aromáticos
ASP	Asfaltenos
CAI	Índice de alteración de conodontos (Conodont Alteration Index)
DCM	Diclorometano (Disolvente)
EOM	Materia orgánica extraída o extracto (Extractable Organic Matter)
FR	Factor de respuesta
GC	Cromatografía de gases
GC-MS	Cromatografía de gases/espectrometría de masas
GR	Rayos gamma
HV	Hoces de Valdeteja (sección)
IC	Carbono inorgánico total (Inorganic Carbon)
m/z	Ión o fragmentograma en el que se identifican los distintos grupos de compuestos
MPLC	Equipo de cromatografía líquida de media presión
N	Normal referido a la concentración en una disolución (HCl 5N)
NSO	Fracción polar
PE	Peso del extracto
PM	Peso de la muestra
PR	Peso del residuo
RE	Rendimiento a partir del Extracto
RR	Rendimiento a partir del Residuo
TIC	Cromatograma de iones totales (Total Ion Chromatogram)
TOC	Carbono orgánico total (Total Organic Carbon)
TS	Azufre total (Total Sulphur)

**Tabla II.** Abreviaturas para hidrocarburos alifáticos y aromáticos.

Abreviatura	Nombre informal	Nombre formal y significado
Bph; BPH	Bifenilo; Difenilo; fenilbenceno	1,1'-Bifenilo
C <sub>n</sub>	n-alcano	n=1 Metano; n=2 etano [...] n=15 Pentadecano; n=16 Hexadecano, etc.
Cntr; Cntr S; Cntr R	Tricicloterpano	----
Cnαα S o R; Cnαβ S o R	Esteranos regulares; Ciclopentanoperihidrofe- -nantrenos	5α, 14(α/β), 17(α/β (H)) 20S+20R; α, β indica la posición del H en el C5, C14 y C17; S y R indica la isomería en el C20
Cnαβ R o S (n=31+)	Homohopanos	S y R indica la isomería en el C22
Cnαβ (n=27-30); H	Hopanos regulares	α, β indica la posición del H en el C17 y C21
Cnβα	Moretanos C <sub>n</sub>	17β, 21α moretano
DBT	Dibenzotiofeno	Dibenzotiofeno
dCnβα S o R	Diasteranos	13β, 17α (H) 20S+20R; β, α indica la posición del H en el C13 y C17; S y R indica la isomería en el C20
DDBT	Dimetildibenzotiofeno	n,m- Dimetildibenzotiofeno
DMN	Dimetilnaftaleno	n,m- Dimetilnaftaleno
DMP	Dimetilfenantreno	n,m- Dimetilfenantreno
E	Etilnaftaleno	n- Etilnaftaleno
EDBT	Etildibenzotiofeno	n- Etildibenzotiofeno
EP	Etilfenantreno	n- Etilfenantreno
G	Gammacerano	4αS, 6αR, 6αR, 6βR, 8αR, 12αS, 14αR, 14βS)- 4, 4, 6α, 6β, 9, 9, 12α, 14β-octametil-1, 2, 3, 4α, 5, 6, 6α, 7, 8, 8α, 10, 11, 12, 13, 14, 14α-hexadecahidropiceno
iC16	isoprenoide del C16	2,6,10 Trimetiltridecano
M	Metilnaftaleno	n- Metilnaftaleno
MDBT	Metildibenzotiofeno	n- Metildibenzotiofeno
MP	Metilfenantreno	n- Metilfenantreno
NPr	Norpristano	2,6,10 Trimetilpentadecano
Ol	Oleanano	4αS, 6αR, 6αR, 6βR, 8αR, 12αS, 14αR, 14βS)-4, 4, 6α, 6β, 8α, 11, 11, 14β- octametil-1, 2, 3, 4α, 5, 6, 6α, 7, 8, 9, 10, 12, 12α, 13, 14, 14α-hexadecahidropiceno
P	Fenantreno	Fenantreno
Ph	Fitano	2,6,10,14 Tetrametilhexadecano
Pr	Pristano	2,6,10,14 Tetrametilpentadecano
Sq	Escualano	2,6,10,15,19,23-Hexametiltetracosano
Tm	Trisnorhopano Tm	17α (H) 22,29,30 trisnorhopano
TMDBT	Trimetildibenzotiofeno	n,m,s- Trimetildibenzotiofeno
TMN	Trimetilnaftaleno	n,m,s- Trimetilnaftaleno
Ts	Trisnorneohopano Ts	18α (H) 22,29,30 trisnorneohopano

**Tabla III.** Abreviaturas para parámetros de origen, ambiente deposicional y madurez.

Abreviatura	Significado
ACL	Longitud media de cadena de carbonos en <i>n</i> -alcanos (Average Chain Length)
CPI	Índice de preferencia de carbono (Carbon Preference Index)
DMDBT-R	Ratio de dimetildibenzotiofenos
DNR	Ratio de dimetilnaftalenos
DPR	Ratio de dimetilfenantrenos
EDR	Ratio de etildibenzotiofenos
ENR	Ratio de etilnaftalenos
MDR	Ratio de metildibenzotiofenos
MNR	Ratio de metilnaftalenos
MPI	Índice de metilfenantrenos
MPR	Ratio de metilfenantrenos
OEP	Índice de preferencia par-impar (Odd-to-even Preference Index)
OEPH	Índice de preferencia par-impar en <i>n</i> -alcanos de alto peso molecular (Odd-to-even Preference Index)
OEPL	Índice de preferencia par-impar en <i>n</i> -alcanos de bajo peso molecular (Odd-to-even Preference Index)
OEPM	Índice de preferencia par-impar en <i>n</i> -alcanos de medio peso molecular (Odd-to-even Preference Index)
Rc	Reflectancia de la vitrinita calculada
R <sub>eq</sub>	Reflectancia de la vitrinita equivalente calculada a partir de otros indicadores
Rr	Reflectancia de la vitrinita (medida como aleatoria, sin polarizador; random reflectance)
TAR	Ratio terrígeno/acuático
TDE	Ratio de Trimetilnaftalenos (Trimetilnaphthalene depositional environment)
TMDBT-R	Ratio de trimetildibenzotiofenos
TNR	Ratio de trimetilnaftalenos

**Anexo 2 (A2).** Resultados de la cuantificación de los principales compuestos que se usan como biomarcadores en las muestras estudiadas y parámetros resultantes.

**Tabla I.** Concentración de Alcanos e Isoprenoides acíclicos ( $\mu\text{g/gTOC}$ )

Compuesto	HVAL2 3.6	HVAL2 1.0	HV1 15.5	HV1 12.2	HV1 8.2	HV1 8.0	HV1 6.25	HV1 1.20	HV3-74.7	HV1 0.0	HVB - 2	HVB - 0	P115.5	P115.2	P114.85	P95.25
iC <sub>16</sub>	---	---	8.14	17.97	15.22	2.39	8.53	---	16.09	---	2.11	---	---	0.82	0.15	10.11
NPr	4.64	1.34	39.59	59.33	40.61	17.34	41.14	6.87	39.53	0.70	23.18	2.55	6.88	7.82	0.75	19.35
Pr	6.48	1.88	49.04	73.66	48.33	24.58	50.67	6.47	24.69	1.35	11.92	1.31	5.18	8.85	0.50	19.95
Ph	3.96	0.72	17.26	31.22	25.01	14.72	22.97	3.29	36.92	1.06	26.64	2.42	4.28	8.25	0.34	16.80
C <sub>14</sub>	2.13	1.36	6.33	26.28	18.49	2.08	4.98	---	23.99	0.40	6.16	1.59	---	0.90	0.11	37.50
C <sub>15</sub>	4.11	3.54	35.23	59.51	35.44	8.03	20.52	6.74	35.71	0.64	15.29	1.53	4.17	4.82	0.39	48.42
C <sub>16</sub>	8.52	7.17	56.02	61.39	34.88	17.31	31.33	20.99	44.77	2.75	41.74	10.27	13.47	17.49	0.68	68.34
C <sub>17</sub>	7.32	5.26	70.45	67.88	36.63	20.43	37.30	19.67	37.33	1.64	45.15	8.76	9.11	16.07	0.56	63.01
C <sub>18</sub>	9.13	5.82	63.77	58.81	35.13	23.35	32.04	22.74	38.01	2.16	54.12	12.21	12.32	19.09	0.81	62.50
C <sub>19</sub>	7.65	4.63	63.63	57.19	35.13	23.30	31.86	20.59	34.27	1.45	52.67	9.21	5.84	12.78	0.61	50.62
C <sub>20</sub>	7.93	4.93	58.11	53.15	31.34	23.84	29.47	21.78	29.85	1.92	52.05	9.89	6.20	14.60	0.68	46.95
C <sub>21</sub>	7.27	4.12	54.54	49.13	29.08	20.23	26.39	18.20	26.00	1.82	44.27	8.04	3.62	12.23	0.55	40.22
C <sub>22</sub>	7.50	4.08	46.92	42.50	25.54	18.09	22.46	19.38	25.50	2.01	40.05	8.70	3.97	12.26	0.54	37.57
C <sub>23</sub>	7.24	4.06	43.08	37.14	23.77	16.12	19.48	19.84	18.06	1.90	35.09	10.62	3.53	10.81	0.48	34.06
C <sub>24</sub>	7.15	4.61	40.85	33.60	23.14	15.46	15.79	38.61	16.61	2.40	32.32	18.17	4.35	11.43	0.43	33.77
C <sub>25</sub>	8.07	4.87	40.44	32.52	23.24	17.03	19.63	34.13	18.69	2.83	30.35	31.51	4.83	11.50	0.40	31.68
C <sub>26</sub>	7.41	4.24	30.57	26.65	17.55	13.23	14.07	56.23	14.46	1.93	27.69	44.70	2.82	9.09	0.41	28.53
C <sub>27</sub>	5.56	3.74	27.49	22.79	14.18	9.89	9.87	32.57	10.87	1.46	21.73	52.28	3.49	9.09	0.33	27.27
C <sub>28</sub>	4.22	3.27	20.61	18.35	11.61	8.75	8.06	45.76	8.57	1.45	19.43	52.17	1.84	6.60	0.27	22.48
C <sub>29</sub>	4.23	3.12	19.66	18.25	11.77	10.27	7.21	22.23	7.34	1.41	15.69	46.91	2.87	7.14	0.23	22.67
C <sub>30</sub>	3.17	2.39	15.28	14.38	8.90	7.30	5.56	33.19	5.62	0.94	13.77	39.92	2.25	6.93	0.17	17.77
C <sub>31</sub>	2.53	1.98	12.23	12.02	7.73	6.90	4.99	11.77	4.36	0.46	11.37	36.06	2.16	5.17	0.16	15.58
C <sub>32</sub>	1.78	1.18	7.91	7.84	4.41	3.74	3.08	22.63	3.32	0.92	9.10	25.43	1.50	3.78	0.10	12.46
C <sub>33</sub>	1.28	0.85	6.15	5.53	3.62	2.95	3.52	4.86	2.77	0.42	7.37	13.27	1.12	2.85	0.09	10.78
C <sub>34</sub>	1.45	0.98	7.91	7.49	4.40	3.88	3.80	16.52	4.01	0.57	5.94	6.86	2.63	4.26	0.07	10.11
C <sub>35</sub>	1.98	0.81	5.76	6.92	4.40	3.54	3.38	3.70	3.95	0.22	6.21	3.29	2.59	3.79	0.06	8.62

**Tabla li.** Concentración de Terpanos y compuestos similares ( $\mu\text{g/gTOC}$ )

Terpanos y compuestos similares	Compuesto	HVAL2 3.6	HVAL2 1.0	HV1 15.5	HV1 12.2	HV1 8.2	HV1 8.0	HV1 6.25	HV1 1.20	HV3-74.7	HV1 0.0	HVB - 2	HVB - 0	P115.5	P115.2	P114.85	P95.25
	C <sub>19</sub> tr	0.06	---	0.31	0.51	0.31	0.37	0.37	---	---	0.07	0.07	---	0.01	0.01	---	1.02
C <sub>21</sub> tr	0.09	0.06	0.45	0.71	0.62	0.39	0.65	0.46	0.24	0.09	0.42	0.07	0.11	0.09	---	0.57	
C <sub>23</sub> tr	0.22	0.12	0.58	1.48	1.34	1.05	1.17	0.46	0.41	0.18	1.19	0.12	0.17	0.16	---	0.35	
C <sub>24</sub> tr	0.13	0.06	0.23	0.69	0.71	0.58	0.62	0.19	0.46	0.09	0.61	0.06	0.08	0.08	---	0.16	
C <sub>25</sub> tr	0.14	0.06	0.29	0.53	0.76	0.52	0.45	0.23	0.38	0.03	0.50	0.09	0.05	0.09	---	---	
C <sub>26</sub> trS	0.06	0.03	0.14	0.35	0.36	0.30	0.31	0.10	0.15	0.04	0.19	0.02	0.04	0.03	---	0.14	
C <sub>26</sub> trR	0.06	0.04	0.18	0.38	0.38	0.34	0.32	0.10	0.22	0.04	0.23	0.03	0.06	0.04	---	0.10	
C <sub>28</sub> trS	0.07	0.06	0.17	0.37	0.47	0.36	0.32	0.17	0.17	0.03	0.16	0.03	0.05	0.03	---	0.10	
C <sub>28</sub> trR	0.07	0.04	0.11	0.46	0.52	0.36	0.41	0.09	0.16	0.03	0.23	0.02	0.05	0.05	---	0.07	
C <sub>29</sub> trS	0.12	0.03	0.43	0.63	0.36	0.40	0.35	0.25	0.25	0.06	0.25	0.03	0.07	0.05	---	0.11	
C <sub>29</sub> trR	0.10	0.07	0.39	0.36	0.65	0.62	0.35	0.24	0.39	0.06	0.27	0.06	0.09	0.04	---	0.12	
Ts	0.27	0.16	1.74	1.66	1.43	1.56	0.89	0.44	1.66	0.29	0.68	0.13	0.12	0.19	0.013	0.31	
Tm	0.37	0.61	1.24	1.32	1.75	2.00	0.79	1.00	0.59	0.18	0.30	0.12	0.15	0.21	0.016	0.39	
C <sub>27</sub> $\beta$	0.11	0.03	0.76	0.84	0.60	0.33	0.45	0.23	0.37	0.07	0.16	0.03	0.07	0.03	---	0.12	
C <sub>29</sub> $\alpha\beta$	1.32	1.06	3.04	4.16	4.94	6.48	1.89	2.25	1.59	0.57	0.98	0.23	0.67	0.88	0.044	1.08	
C <sub>29</sub> Ts	0.34	0.17	1.78	1.96	1.30	1.37	0.87	0.38	1.95	0.34	0.46	0.09	0.08	0.20	---	0.29	
C <sub>29</sub> $\beta\alpha$	0.11	0.13	0.44	0.32	0.42	0.49	0.27	0.24	0.26	0.05	0.12	0.02	0.07	0.10	---	0.18	
C <sub>30</sub> $\alpha\beta$	1.74	1.09	5.68	7.98	4.90	5.62	3.51	2.77	2.71	0.51	0.53	0.14	0.52	0.85	0.047	1.15	
C <sub>30</sub> $\beta\alpha$	0.15	0.23	0.67	0.72	0.40	0.47	0.35	0.48	0.59	0.05	0.10	0.02	0.06	0.11	---	0.26	
C <sub>31</sub> $\alpha\beta$ S	0.84	0.62	2.37	3.13	2.02	2.32	1.52	1.87	1.86	0.30	0.37	0.08	0.29	0.55	0.033	0.81	
C <sub>31</sub> $\alpha\beta$ R	0.68	0.46	1.63	2.15	1.44	1.66	0.98	1.34	1.56	0.24	0.26	0.08	0.20	0.43	---	0.58	
C <sub>31</sub> $\beta\alpha$	0.10	0.15	0.50	0.43	0.34	0.17	0.35	0.35	0.51	0.05	0.11	0.01	0.07	0.06	---	0.14	
C <sub>32</sub> $\alpha\beta$ S	0.58	0.30	1.35	2.15	1.11	1.22	0.90	1.09	1.80	0.22	0.24	0.07	0.22	0.33	---	0.55	
C <sub>32</sub> $\alpha\beta$ R	0.43	0.23	1.02	1.65	0.79	0.92	0.58	0.82	1.38	0.16	0.19	0.03	0.14	0.25	---	0.43	
C <sub>33</sub> $\alpha\beta$ S	0.39	0.17	0.85	1.48	0.81	0.88	0.64	0.68	1.66	0.17	0.28	0.05	0.12	0.25	---	0.33	
C <sub>33</sub> $\alpha\beta$ R	0.26	0.12	0.54	1.03	0.45	0.46	0.39	0.47	1.11	0.10	0.14	0.03	0.07	0.17	---	0.23	
C <sub>34</sub> $\alpha\beta$ S	0.26	0.10	0.47	0.87	0.41	0.43	0.51	0.38	1.52	0.10	0.18	0.04	0.10	0.12	---	0.16	
C <sub>34</sub> $\alpha\beta$ R	0.17	0.07	0.31	0.61	0.34	0.26	0.38	0.26	1.00	0.07	0.13	0.03	0.07	0.10	---	0.16	
C <sub>35</sub> $\alpha\beta$ S	0.21	0.09	0.18	0.59	0.31	0.33	0.23	0.19	1.21	0.11	0.17	0.04	0.09	0.12	---	0.12	
C <sub>35</sub> $\alpha\beta$ R	0.12	0.05	0.14	0.40	0.27	0.20	0.18	0.17	0.76	0.08	0.14	0.03	0.12	0.10	---	0.17	



**Tabla III. Concentración de Esteranos y diasteranos ( $\mu\text{g/gTOC}$ )**

	Compuesto	HVAL2 3.6	HVAL2 1.0	HV1 15.5	HV1 12.2	HV1 8.2	HV1 8.0	HV1 6.25	HV1 1.20	HV3-74.7	HV1 0.0	HVB - 2	HVB - 0	P115.5	P115.2	P114.85	P95.25
Esteranos y diasteranos	dC <sub>27</sub> $\beta\alpha$ S	0.33	0.12	1.15	1.50	1.04	1.12	0.73	1.81	0.23	0.11	0.09	0.05	0.10	0.10	---	0.15
	dC <sub>27</sub> $\beta\alpha$ R	0.23	0.09	0.76	1.27	0.80	0.89	0.53	1.35	0.21	0.08	0.18	0.03	0.08	0.10	---	0.11
	dC <sub>27</sub> $\alpha\beta$ S	0.11	0.04	0.33	0.52	0.36	0.33	0.25	0.59	0.17	0.06	0.05	0.03	0.08	0.10	---	0.07
	dC <sub>27</sub> $\alpha\beta$ R	0.12	0.04	0.44	0.63	0.44	0.31	0.26	0.67	0.15	0.04	0.12	0.01	0.04	0.05	---	0.11
	dC <sub>28</sub> $\beta\alpha$ S	0.16	0.06	0.42	0.87	0.61	0.60	0.31	0.68	0.16	0.06	0.10	0.03	0.07	0.08	---	0.10
	dC <sub>28</sub> $\beta\alpha$ R	0.11	0.07	0.68	0.74	0.51	0.49	0.35	0.91	0.20	0.05	0.14	0.01	0.11	0.08	---	0.14
	C <sub>27</sub> $\alpha\alpha\alpha$ S+ dC <sub>28</sub> $\alpha\beta$ S	0.32	0.20	0.85	1.17	1.22	1.44	0.68	1.83	0.42	0.13	0.14	0.08	0.21	0.13	---	0.22
	C <sub>27</sub> $\alpha\beta\beta$ R+ dC <sub>29</sub> $\beta\alpha$ S	0.59	0.23	1.62	2.46	1.71	2.06	0.92	3.13	0.53	0.17	0.20	0.07	0.21	0.16	---	0.28
	C <sub>27</sub> $\alpha\beta\beta$ S+ dC <sub>28</sub> $\alpha\beta$ R	0.28	0.18	0.41	1.09	0.94	1.30	0.48	1.41	0.28	0.11	0.15	0.06	0.17	0.11	---	0.16
	C <sub>27</sub> $\alpha\alpha\alpha$ R	0.27	0.19	0.46	1.01	1.11	1.19	0.34	1.45	0.24	0.15	0.32	0.08	0.11	0.17	---	0.21
	dC <sub>29</sub> $\beta\alpha$ R	0.36	0.14	1.11	1.63	1.14	1.08	0.64	2.07	0.32	0.10	0.16	0.04	0.15	0.18	---	0.19
	dC <sub>29</sub> $\alpha\beta$ S	0.09	0.06	0.52	0.69	0.41	0.40	0.28	1.00	0.28	0.03	0.13	0.03	0.09	0.11	---	0.07
	C <sub>28</sub> $\alpha\alpha\alpha$ S	0.17	0.07	0.69	0.44	0.71	0.71	0.30	1.29	0.14	0.11	0.10	0.04	0.09	0.11	---	0.16
	C <sub>28</sub> $\alpha\beta\beta$ R+ dC <sub>29</sub> $\alpha\beta$ R	0.23	0.12	0.35	0.76	0.83	0.88	0.26	0.69	0.28	0.12	0.17	0.05	0.12	0.12	---	0.13
	C <sub>28</sub> $\alpha\beta\beta$ S	0.32	0.12	0.80	1.31	0.91	0.91	0.38	1.10	0.32	0.13	0.36	0.07	0.11	0.11	---	0.16
	C <sub>28</sub> $\alpha\alpha\alpha$ R	0.13	0.12	0.21	0.70	0.59	0.88	0.24	0.53	0.15	0.10	0.10	0.04	0.13	0.20	---	0.11
	C <sub>29</sub> $\alpha\alpha\alpha$ S	0.50	0.24	0.81	1.64	1.52	1.64	0.55	2.20	0.47	0.15	0.24	0.07	0.16	0.18	---	0.25
	C <sub>29</sub> $\alpha\beta\beta$ R	0.61	0.24	0.65	1.66	1.70	2.05	0.51	2.11	0.59	0.21	0.27	0.10	0.14	0.22	---	0.34
	C <sub>29</sub> $\alpha\beta\beta$ S	0.49	0.19	0.50	1.28	1.33	1.58	0.44	1.52	0.55	0.15	0.23	0.08	0.11	0.20	---	0.23
	C <sub>29</sub> $\alpha\alpha\alpha$ R	0.53	0.31	0.88	2.04	1.75	1.76	0.53	2.50	0.47	0.24	0.24	0.11	0.15	0.20	---	0.32

**Tabla IV.** Concentración de Alquil- naftalenos ( $\mu\text{g/gTOC}$ )

Alquil- naftalenos	Compuesto	HVAL2 3.6	HVAL2 1.0	HV1 15.5	HV1 12.2	HV1 8.2	HV1 8.0	HV1 6.25	HV1 1.20	HV3-74.7	HV1 0.0	HVB - 2	HVB - 0	P115.5	P115.2	P114.85	P95.25
	2M	---	0.43	---	1.58	---	---	---	---	---	0.69	---	---	---	---	---	3.49
1M	---	0.60	---	2.17	---	---	---	---	---	0.89	---	---	---	---	---	5.08	0.96
2E	---	1.42	0.71	1.20	---	---	---	---	---	0.13	---	---	---	---	---	0.14	---
1E	---	0.69	0.33	0.74	---	---	---	---	---	0.17	---	---	---	---	---	0.14	---
2,6+2,7DMN	---	14.67	5.39	8.66	7.08	0.19	0.51	0.15	1.78	0.28	0.09	---	3.31	0.30	17.29	21.46	
2,3+1,7DMN	---	19.62	7.41	12.65	12.33	0.38	0.87	0.21	1.59	0.27	0.11	---	3.38	0.37	20.23	19.82	
1,6DMN	---	13.73	5.49	8.94	10.51	0.48	0.82	0.27	2.39	0.75	0.12	---	2.92	0.32	14.20	17.61	
1,4+2,3DMN	---	8.31	3.50	5.21	6.62	0.26	0.52	0.13	0.58	0.50	0.05	---	1.81	0.22	5.42	7.74	
1,5DMN	---	3.21	1.79	2.78	4.75	0.28	0.29	0.13	0.87	---	0.06	---	0.85	0.14	4.27	4.04	
1,2DMN	---	5.16	2.28	3.11	3.82	0.27	0.34	0.11	0.48	0.16	0.03	---	0.57	0.08	1.82	2.38	
1,3,7TMN	0.24	17.59	10.30	11.92	24.48	2.18	2.64	0.85	2.19	1.24	1.22	0.62	5.33	1.12	7.75	13.51	
1,3,6TMN	0.43	23.96	13.89	15.56	35.23	3.57	3.71	1.49	3.48	2.66	1.76	1.35	10.64	2.24	16.19	24.92	
1,3,5+1,4,6TMN	0.23	12.42	8.30	9.49	25.70	2.02	2.27	0.67	2.12	1.35	1.24	0.83	4.16	1.00	6.51	10.93	
2,3,6TMN	0.43	22.65	13.75	13.12	37.12	3.93	3.87	1.62	2.35	1.97	1.17	1.10	9.90	1.93	11.72	21.59	
1,2,5TMN	0.07	4.91	3.66	3.91	10.10	1.74	1.40	0.37	1.41	0.57	0.33	0.16	0.89	0.19	0.95	2.09	
1,3,5,7-TeMN	0.28	7.28	6.11	7.39	15.27	2.24	2.31	0.74	1.76	1.55	1.73	2.18	1.97	0.71	1.6	3.89	
1,3,6,7-TeMN	0.60	11.27	9.42	11.87	27.88	4.49	4.38	1.26	3.17	3.09	3.85	5.09	5.49	1.96	4.1	9.98	
1,2,4,7-TeMN	0.18	4.47	1.90	4.23	5.34	0.85	0.94	0.12	1.59	0.82	1.19	1.45	1.40	0.54	1.2	3.27	
1,2,5,7-TeMN	0.12	3.34	2.55	3.79	7.42	1.22	1.19	0.27	1.26	0.46	0.62	0.67	1.09	0.37	0.8	2.30	
2,3,6,7-TeMN	0.19	3.11	2.64	3.08	8.12	1.49	1.31	0.43	0.70	0.84	0.96	1.29	1.50	0.56	1.0	2.98	
1,2,6,7-TeMN	0.11	3.95	3.43	4.51	9.24	1.44	1.51	0.38	1.11	0.50	0.51	0.71	1.15	0.37	0.9	2.31	
1,2,3,7-TeMN	0.05	1.06	0.88	1.57	2.80	0.37	0.39	0.11	0.49	0.18	0.22	0.18	0.33	0.12	0.3	0.76	
1,2,3,6-TeMN	0.06	1.61	1.27	2.17	3.80	0.57	0.57	0.12	0.69	0.27	0.28	0.29	0.40	0.18	0.3	0.99	
1,2,5,6-TeMN	0.07	3.70	2.36	3.46	8.38	1.47	1.31	0.26	2.50	0.40	0.24	0.17	0.57	0.19	0.3	1.75	

**Tabla V. Concentración de Alquil - fenantrenos ( $\mu\text{g/gTOC}$ )**

Alquil - fenantrenos	Compuesto	HVAL2 3.6	HVAL2 1.0	HV1 15.5	HV1 12.2	HV1 8.2	HV1 8.0	HV1 6.25	HV1 1.20	HV3-74.7	HV1 0.0	HVB - 2	HVB - 0	P115.5	P115.2	P114.85	P95.25
	P		1.44	42.23	17.14	13.41	78.67	17.37	7.81	7.20	2.94	9.75	2.00	0.95	16.63	5.31	11.75
3MP		0.56	33.75	15.30	11.55	46.25	8.56	7.81	4.60	2.27	1.14	0.63	0.28	20.45	4.27	13.60	29.82
2MP		0.79	34.86	15.24	11.57	51.81	9.60	8.02	5.42	3.28	2.01	1.09	0.44	29.12	6.13	20.12	41.46
9MP		0.82	41.32	18.46	15.60	60.95	11.69	9.69	5.05	3.42	2.30	0.94	0.54	18.12	4.07	13.14	25.24
1MP		0.65	30.82	12.84	10.86	45.16	8.83	7.04	3.96	3.18	2.01	0.63	0.32	10.78	2.41	8.26	14.74
EP		0.30	14.51	8.08	6.23	21.43	2.92	3.83	2.42	1.85	0.31	0.32	0.16	5.50	1.58	3.67	8.65
3,5+2,6DMP		0.28	10.64	6.77	4.44	18.57	3.77	2.99	2.13	1.64	0.30	0.57	0.31	12.79	3.16	3.74	18.16
2,7DMP		0.26	6.88	4.00	2.58	11.88	2.47	1.70	1.53	1.34	0.38	0.49	0.26	7.08	1.81	15.46	10.15
1,3+3,9+2,10+3,10DMP		1.24	41.05	26.63	20.81	76.71	16.08	12.16	7.41	7.14	1.33	2.38	1.44	30.37	7.33	8.92	38.61
1,6+2,9+2,5DMP		0.65	19.88	11.80	9.56	35.45	7.29	5.90	3.72	3.90	0.86	1.34	0.78	14.95	3.90	3.79	19.97
1,7DMP		0.37	12.28	6.53	5.37	19.66	4.48	3.79	2.10	2.43	0.46	0.63	0.34	6.02	1.62	4.03	8.70
2,3DMP		0.22	8.95	4.77	3.80	13.69	2.61	2.65	1.86	1.08	0.38	0.29	0.24	7.61	1.72	2.36	10.60
1,9+4,9+4,10DMP		0.27	7.65	4.55	4.07	14.97	3.26	2.57	1.43	1.96	0.65	0.41	0.30	2.75	0.79	0.60	3.84
1,8DMP		0.13	4.81	2.41	1.81	7.78	1.43	1.41	0.80	1.07	0.21	0.16	0.18	1.12	0.33	0.64	1.82

**Tabla VI. Concentración de Alquil - dibenzotiofenos ( $\mu\text{g/gTOC}$ )**

Alquil - dibenzotiofenos	Compuesto	HVAL2 3.6	HVAL2 1.0	HV1 15.5	HV1 12.2	HV1 8.2	HV1 8.0	HV1 6.25	HV1 1.20	HV3-74.7	HV1 0.0	HVB - 2	HVB - 0	P115.5	P115.2	P114.85	P95.25
	4-MDBT		0.61	7.22	1.03	0.99	5.95	1.11	0.61	0.41	3.24	5.70	3.13	1.99	162.61	30.63	120.54
2-, 3-MDBT		0.38	6.06	0.34	0.79	1.27	0.26	0.22	0.27	2.25	3.68	2.52	1.42	99.47	18.13	63.56	110.30
1-MDBT		0.10	2.55	0.47	0.93	1.59	0.30	0.29	0.07	0.89	2.35	0.59	0.42	17.42	3.42	14.44	23.38
4-EDBT		0.02	0.71	0.20	0.19	0.78	0.11	0.05	---	0.48	0.23	0.26	0.17	0.81	0.38	0.60	1.83
4,6-DDBT		0.43	4.90	1.09	1.09	5.51	1.29	0.81	0.62	3.27	2.98	4.57	3.27	126.21	28.96	81.28	132.86
2,4-DDBT		0.16	2.67	0.27	0.29	1.49	0.24	0.19	0.21	1.17	0.71	1.29	0.88	86.04	14.27	33.36	52.13
1,4-DDBT		0.22	4.90	0.97	0.76	4.27	0.88	0.43	0.29	3.15	0.82	1.85	1.14	32.59	8.70	24.27	47.03
2,4,6- TMDBT		0.45	3.82	0.81	0.71	4.36	0.87	0.68	0.61	4.12	3.38	7.32	6.56	67.61	25.27	39.72	78.96
2,4,8+2,4,7 TMDBT		0.06	0.90	0.10	0.17	---	0.06	0.10	0.13	0.85	0.40	1.27	1.02	11.02	5.03	6.00	17.06
1,4,6- TMDBT		0.24	1.61	0.19	0.25	1.88	0.34	0.21	0.28	2.28	1.57	3.91	3.14	25.82	10.00	15.26	30.71
3,4,6+1,4,8 - TMDBT		0.21	2.69	0.63	0.65	3.49	0.53	0.50	0.39	3.42	1.89	3.88	2.78	30.71	11.51	20.02	42.30
1,4,7- TMDBT		0.19	2.00	0.55	0.40	2.71	0.52	0.45	0.41	2.10	1.33	3.24	2.68	41.63	15.49	19.62	42.44
2,6,7- TMDBT		0.22	2.26	0.32	0.40	2.81	0.32	0.31	0.34	3.85	1.82	4.15	2.85	23.10	8.99	19.41	36.96
1,3,7+3,4,7- TMDBT		0.34	2.82	0.50	0.56	3.22	0.44	0.44	0.46	3.56	2.30	5.74	4.33	41.68	16.75	23.69	52.13
DBT		0.32	6.0	0.28	0.29	2.72	0.42	0.11	0.16	2.26	15.65	1.07	1.06	44.72	7.60	32.9	53.70

**Tabla VII.** Resultados del cálculo de parámetros para hidrocarburos alifáticos (I)

Parámetros	HVAL2 3.6	HVAL2 1.0	HV1 15.5	HV1 12.2	HV1 8.2	HV1 8.0	HV1 6.25	HV1 1.20	HV3-74.7	HV1 0.0	HVB - 2	HVB - 0	P115.5	P115.2	P114.85	P95.25
TAR(I)	0.67	0.71	0.35	0.34	0.38	0.46	0.29	2.31	0.29	0.88	0.43	5.26	0.37	0.55	---	---
TAR	0.65	0.66	0.35	0.29	0.31	0.52	0.25	1.42	0.21	0.89	0.43	6.94	0.45	0.64	0.46	0.40
CPI	1.06	1.07	1.10	1.06	1.11	1.12	1.14	0.57	1.07	1.00	0.99	1.03	1.22	1.06	1.04	1.06
CPI(1)	1.04	1.03	1.06	1.03	1.05	1.06	1.08	0.65	1.00	1.05	0.97	1.01	1.21	1.05	1.00	1.03
OEP; C <sub>15</sub> -C <sub>35</sub>	0.95	0.92	1.07	1.05	1.04	1.01	1.08	0.65	0.93	0.82	0.94	0.96	0.84	0.90	0.91	0.93
ACL	22.55	22.38	21.61	21.03	21.19	22.35	21.14	24.90	20.39	23.04	22.03	26.78	21.77	22.63	21.76	21.45
Pr/Ph	1.64	2.59	2.84	2.36	1.93	1.67	2.21	1.96	0.67	1.27	0.45	0.54	1.21	1.07	1.49	1.19
Pr/(Pr + Ph)	0.62	0.72	0.74	0.70	0.66	0.63	0.69	0.66	0.40	0.56	0.31	0.35	0.55	0.52	0.60	0.54
Pr/C <sub>17</sub>	0.89	0.36	0.70	1.09	1.32	1.20	1.36	0.33	0.66	0.82	0.26	0.15	0.57	0.55	0.90	0.32
Ph/C <sub>18</sub>	0.43	0.12	0.27	0.53	0.71	0.63	0.72	0.14	0.97	0.49	0.49	0.20	0.35	0.43	0.42	0.27
nC <sub>16</sub> /nC <sub>18</sub>	0.93	1.23	0.88	1.04	0.99	0.74	0.98	0.92	1.18	1.27	0.77	0.84	1.09	0.92	0.85	1.09
nC <sub>17</sub> /nC <sub>18</sub>	0.80	0.90	1.10	1.15	1.04	0.87	1.16	0.87	0.98	0.76	0.83	0.72	0.74	0.84	0.69	1.01
Índice hopanos C <sub>29</sub> /C <sub>30</sub> (αβ)	0.76	0.97	0.54	0.52	1.01	1.15	0.54	0.81	0.59	1.11	1.85	1.66	1.29	1.04	0.93	0.93
Índice homohopanos C <sub>35</sub> /C <sub>34</sub> (αβ)	0.78	0.81	0.41	0.66	0.78	0.76	0.46	0.55	0.78	1.10	1.00	0.93	1.24	0.96	---	0.91
C <sub>35</sub> αβS/C <sub>34</sub> αβS	0.81	0.94	0.38	0.67	0.76	0.75	0.45	0.49	0.79	1.09	0.96	0.97	0.90	0.96	---	0.78
Índice de hopanos C <sub>31</sub> αβR/C <sub>30</sub> αβ	0.39	0.43	0.29	0.27	0.29	0.30	0.28	0.48	0.58	0.46	0.49	0.57	0.39	0.51	---	0.50
trC <sub>24</sub> /trC <sub>23</sub>	0.61	0.53	0.39	0.47	0.53	0.55	0.53	0.42	1.12	0.51	0.52	0.55	0.45	0.48	---	0.46
trC <sub>26</sub> /trC <sub>25</sub>	0.82	1.30	1.09	1.36	0.98	1.21	1.39	0.88	0.96	2.63	0.85	0.64	2.24	0.81	---	---
ΣSt/ΣH	0.66	0.51	0.45	0.60	0.81	0.79	0.50	1.65	0.30	0.73	0.72	1.07	0.72	0.48	---	0.47
C <sub>31</sub> αβ (S/S+R)	0.55	0.57	0.59	0.59	0.58	0.58	0.61	0.58	0.54	0.56	0.59	0.51	0.59	0.56	1.00	0.58
C <sub>32</sub> αβ (S/S+R)	0.57	0.57	0.57	0.57	0.58	0.57	0.60	0.57	0.57	0.57	0.55	0.67	0.61	0.57	---	0.56
C <sub>33</sub> αβ (S/S+R)	0.60	0.59	0.61	0.59	0.64	0.66	0.62	0.59	0.60	0.63	0.66	0.62	0.63	0.60	---	0.59
C <sub>34</sub> αβ (S/S+R)	0.61	0.58	0.60	0.59	0.55	0.62	0.57	0.59	0.60	0.57	0.58	0.51	0.58	0.55	---	0.49
C <sub>35</sub> αβ (S/S+R)	0.64	0.67	0.56	0.60	0.54	0.62	0.56	0.52	0.61	0.57	0.56	0.54	0.42	0.55	---	0.42
Ab. relativa C <sub>31</sub> αβS+R/ ΣC <sub>31-35</sub> αβS+R	38.52	48.86	45.19	37.53	43.61	45.83	39.72	44.08	24.70	34.73	29.77	33.46	34.75	40.33	100.0	39.37
Ab. relativa C <sub>32</sub> αβS+R/ ΣC <sub>31-35</sub> αβS+R	25.62	23.85	26.75	27.06	23.84	24.66	23.53	26.29	22.95	24.42	20.68	22.07	25.36	23.80	---	27.74
Ab. relativa C <sub>33</sub> αβS+R/ ΣC <sub>31-35</sub> αβS+R	16.47	13.29	15.64	17.81	15.83	15.43	16.28	15.87	20.00	17.82	20.17	15.67	13.43	17.42	---	15.71
Ab. relativa C <sub>34</sub> αβS+R/ ΣC <sub>31-35</sub> αβS+R	10.91	7.74	8.80	10.58	9.38	7.99	14.04	8.87	18.20	10.98	14.68	14.94	11.81	9.42	---	8.97
Ab. relativa C <sub>35</sub> αβS+R/ ΣC <sub>31-35</sub> αβS+R	8.48	6.27	3.61	7.03	7.34	6.08	6.43	4.89	14.16	12.05	14.71	13.85	14.66	9.02	---	8.21
Moretanos (βα)/hopanos (αβ) (C <sub>30</sub> )	0.09	0.21	0.12	0.09	0.08	0.08	0.10	0.17	0.22	0.10	0.20	0.14	0.12	0.13	---	0.22
Moretanos(βα)/hopanos(αβ) (C <sub>29</sub> )	0.09	0.12	0.14	0.08	0.09	0.08	0.14	0.11	0.16	0.10	0.12	0.11	0.10	0.12	---	0.16

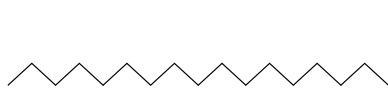
**Tabla VIII.** Resultados del cálculo de parámetros para hidrocarburos alifáticos (II).

Parámetros	HVAL2 3.6	HVAL2 1.0	HV1 15.5	HV1 12.2	HV1 8.2	HV1 8.0	HV1 6.25	HV1 1.20	HV3-74.7	HV1 0.0	HVB - 2	HVB - 0	P115.5	P115.2	P114.85	P95.25
Terpanos tricíclicos/17 $\alpha$ - hopanos	0.06	0.05	0.07	0.08	0.12	0.09	0.14	0.07	0.07	0.08	0.31	0.21	0.11	0.04	---	0.08
Ts/(Ts+Tm)	0.42	0.21	0.58	0.56	0.45	0.44	0.53	0.30	0.74	0.62	0.69	0.52	0.43	0.48	0.44	0.44
Ts/Tm	0.72	0.27	1.40	1.25	0.82	0.78	1.12	0.44	2.82	1.65	2.24	1.10	0.75	0.93	0.80	0.80
C <sub>29</sub> Ts/(C <sub>29</sub> $\alpha\beta$ h+C <sub>29</sub> Ts)	0.21	0.14	0.37	0.32	0.21	0.17	0.31	0.14	0.55	0.37	0.32	0.29	0.11	0.19	---	0.21
C <sub>29</sub> Ts/C <sub>29</sub> $\alpha\beta$ h	0.26	0.16	0.59	0.47	0.26	0.21	0.46	0.17	1.23	0.60	0.47	0.41	0.13	0.23	---	0.27
Ts/C <sub>30</sub> $\alpha\beta$ (hopano)	0.15	0.15	0.31	0.21	0.29	0.28	0.25	0.16	0.61	0.57	1.29	0.96	0.22	0.23	0.27	0.27
Esteranos C <sub>28</sub> /C <sub>29</sub>	0.40	0.45	0.72	0.48	0.48	0.48	0.58	0.43	0.43	0.61	0.74	0.56	0.80	0.68	---	0.49
Diasteranos/esteranos (C <sub>27</sub> )	0.38	0.27	0.57	0.48	0.37	0.34	0.52	0.40	0.31	0.34	0.33	0.28	0.27	0.37	---	0.30
Diasteranos/esteranos (C <sub>28</sub> )	0.33	0.29	0.54	0.50	0.37	0.32	0.57	0.44	0.40	0.23	0.33	0.24	0.40	0.29	---	0.42
Diasteranos ( $\alpha\beta$ + $\beta\alpha$ )/ (diasteranos+ esteranos) C <sub>27</sub>	0.35	0.26	0.45	0.41	0.35	0.31	0.42	0.36	0.34	0.34	0.35	0.30	0.30	0.38	---	0.34
Diasteranos ( $\beta\alpha$ )/ (diasteranos+ esteranos) C <sub>27</sub>	0.28	0.21	0.36	0.33	0.27	0.25	0.34	0.29	0.23	0.25	0.25	0.22	0.21	0.27	---	0.23
Esterano C <sub>29</sub> $\alpha\alpha$ S/ $\alpha\alpha$ R	0.95	0.79	0.92	0.80	0.87	0.94	1.04	0.88	1.00	0.65	0.98	0.65	1.09	0.88	---	0.80
Esterano C <sub>29</sub> $\alpha\beta$ R/ $\alpha\alpha$ R	1.15	0.77	0.73	0.81	0.97	1.17	0.96	0.85	1.26	0.90	1.12	0.91	0.97	1.10	---	1.08
Esterano C <sub>29</sub> $\alpha\alpha$ S/( $\alpha\alpha$ S+ $\alpha\alpha$ R)	0.49	0.44	0.48	0.45	0.46	0.48	0.51	0.47	0.50	0.39	0.50	0.39	0.52	0.47	---	0.44
Esterano C <sub>29</sub> $\alpha\beta$ R/( $\alpha\beta$ R+ $\alpha\alpha$ R)	0.52	0.44	0.40	0.44	0.48	0.52	0.47	0.44	0.55	0.48	0.51	0.50	0.45	0.53	---	0.50
C <sub>27</sub> $\alpha\alpha$ (S/S+R)	0.55	0.52	0.65	0.54	0.52	0.55	0.66	0.56	0.63	0.48	0.30	0.50	0.66	0.44	---	0.51
C <sub>28</sub> $\alpha\alpha$ (S/S+R)	0.57	0.37	0.77	0.39	0.54	0.45	0.55	0.71	0.48	0.52	0.50	0.53	0.40	0.37	---	0.59
C <sub>29</sub> $\alpha\alpha$ (S/S+R)	0.49	0.44	0.48	0.45	0.46	0.48	0.51	0.47	0.50	0.39	0.50	0.39	0.52	0.47	---	0.44
C <sub>27</sub> $\beta\alpha$ (S/S+R)	0.59	0.56	0.60	0.54	0.56	0.56	0.58	0.57	0.52	0.58	0.33	0.63	0.56	0.50	---	0.58
C <sub>28</sub> $\beta\alpha$ (S/S+R)	0.59	0.47	0.38	0.54	0.55	0.55	0.47	0.43	0.45	0.55	0.42	0.72	0.40	0.50	---	0.41
C <sub>27</sub> $\alpha\beta\beta$ (S/S+R)	0.60	0.51	0.61	0.62	0.53	0.56	0.58	0.58	0.55	0.50	0.44	0.45	0.54	0.47	---	0.51
C <sub>28</sub> $\alpha\beta\beta$ (S/S+R)	0.65	0.55	0.56	0.65	0.57	0.53	0.54	0.50	0.67	0.54	0.73	0.62	0.50	0.42	---	0.51
C <sub>29</sub> $\alpha\beta\beta$ (S/S+R)	0.52	0.44	0.40	0.44	0.48	0.52	0.47	0.44	0.55	0.48	0.51	0.50	0.45	0.53	---	0.50
C <sub>27</sub> $\alpha\beta\beta$ (S/S+R) + C <sub>28</sub> $\alpha\beta\beta$ (S/S+R)+ C <sub>29</sub> $\alpha\beta\beta$ (S/S+R)	0.57	0.49	0.53	0.55	0.52	0.53	0.53	0.50	0.57	0.50	0.55	0.51	0.50	0.48	---	0.50

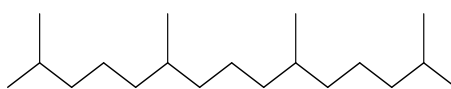
**Tabla XIX.** Resultados del cálculo de parámetros para hidrocarburos aromáticos.

Parámetros	HVAL2 3.6	HVAL2 1.0	HV1 15.5	HV1 12.2	HV1 8.2	HV1 8.0	HV1 6.25	HV1 1.20	HV3-74.7	HV1 0.0	HVB - 2	HVB - 0	P115.5	P115.2	P114.85	P95.25
MPI(1)	0.70	0.90	0.95	0.87	0.80	0.72	0.97	0.93	0.87	0.34	0.72	0.60	1.63	1.32	1.53	1.60
MPI(2)	0.27	1.35	0.94	1.24	1.23	1.02	1.46	1.42	1.47	0.50	0.21	0.30	2.80	0.71	3.02	3.00
MPR	1.22	1.13	1.19	1.07	1.15	1.09	1.14	1.37	1.03	1.00	1.73	1.39	2.70	2.55	2.44	2.81
MNR	---	0.72	---	0.73	---	---	---	---	0.77	---	---	---	---	---	0.69	1.26
ENR	---	2.05	2.16	1.63	---	---	---	---	0.77	---	---	---	---	---	0.96	---
DNR	---	4.58	3.01	3.12	1.49	0.67	1.76	1.11	2.05	---	1.65	---	3.88	2.12	4.05	5.31
TNR-1	1.88	1.82	1.66	1.38	1.44	1.94	1.70	2.42	1.11	1.46	0.94	1.32	2.38	1.93	1.80	1.97
TNR-2	1.02	1.11	1.08	1.00	1.01	1.09	1.09	1.15	0.81	0.80	0.80	0.78	1.03	0.94	0.86	0.98
TNRs	1.24	18.54	11.29	12.76	25.54	3.28	3.69	1.94	2.87	1.98	1.89	1.42	6.26	1.98	8.48	14.37
DPR	0.29	0.29	0.28	0.23	0.27	0.27	0.26	0.33	0.27	0.31	0.28	0.26	0.44	0.44	1.51	0.48
MDR	6.05	2.83	2.18	1.06	3.73	3.76	2.15	5.86	3.65	2.42	5.28	4.80	9.33	8.95	8.35	7.91
MDR(1)	0.86	0.74	0.69	0.52	0.79	0.79	0.68	0.85	0.78	0.71	0.84	0.83	0.90	0.90	0.89	0.89
EDR	---	6.94	5.44	5.67	7.05	12.11	16.93	---	6.73	12.97	17.53	18.89	156.74	76.32	136.18	72.43
DMDBT-R Ratio (1)	0.73	0.54	0.28	0.38	0.35	0.27	0.43	0.73	0.37	0.86	0.70	0.77	2.64	1.64	1.37	1.11
DMDBT-R Ratio (2)	2.00	1.00	1.13	1.44	1.29	1.45	1.87	2.13	1.04	3.64	2.47	2.86	3.87	3.33	3.35	2.82
DBT/P	0.22	0.14	0.02	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02	0.77	1.61	0.54	1.12	2.69	1.43	2.80	2.01
TMDBT-R	2.12	1.42	1.28	1.09	1.25	1.64	1.37	1.58	1.20	1.79	1.89	2.36	2.20	2.20	1.98	1.87
EDR (2)	0.96	0.87	0.84	0.85	0.88	0.92	0.94	1.00	0.87	0.93	0.95	0.95	0.99	0.99	0.99	0.99
OEPL	0.89	0.86	1.09	1.07	1.05	0.99	1.08	0.90	0.96	0.76	0.97	0.82	0.70	0.85	0.82	0.96
OEPM	1.01	0.98	1.06	1.04	1.05	1.04	1.11	0.77	0.99	1.03	0.99	1.03	0.95	0.98	0.96	0.98
OEPH	1.09	1.09	1.12	1.10	1.12	1.15	1.06	0.57	1.04	0.89	0.98	1.07	1.38	1.09	1.09	1.10

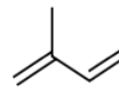
### Anexo 3 (A3). Principales estructuras de los biomarcadores



**I** C<sub>17</sub>: heptadecano  
n-alcano C<sub>n</sub> (n: 14-35)



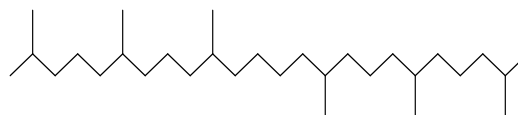
**II** Pristano (iC<sub>19</sub>)  
2,6,10,14-tetrametilpentadecano



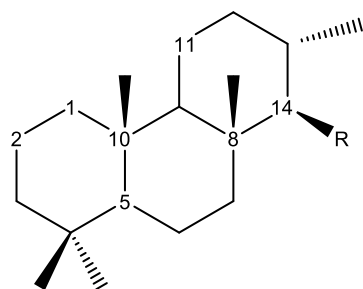
**III** Isopreno  
2-metil-1,3-butadieno



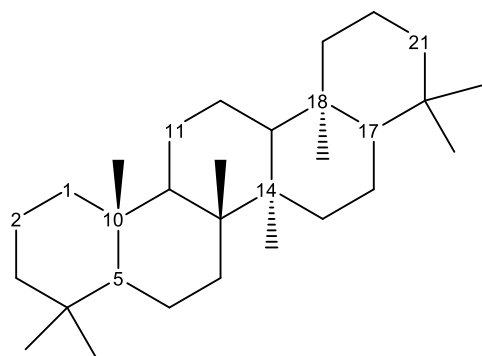
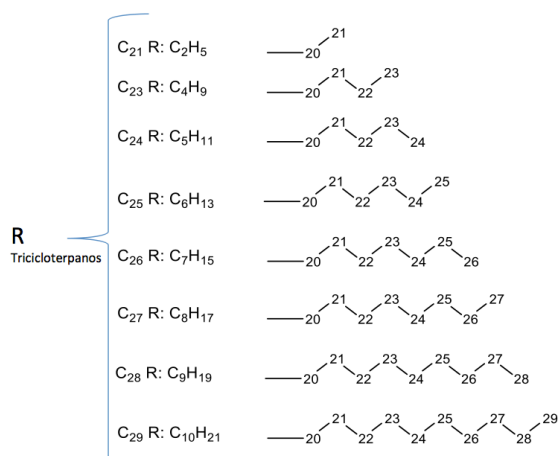
**IV** Fitano (iC<sub>20</sub>)  
2,6,10,14-tetrametilhexadecano



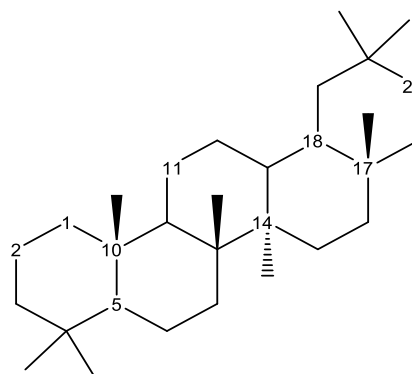
**V** Escualano (estándar alifático)  
2,6,10,15,19,23-Hexametiltetracosano



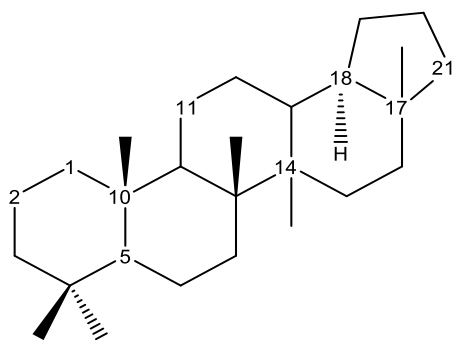
**VI** Queilantano Tricicloterpano  
(trC<sub>19</sub>)



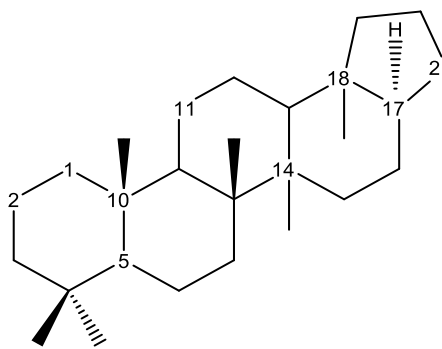
**VII** Gammacerano



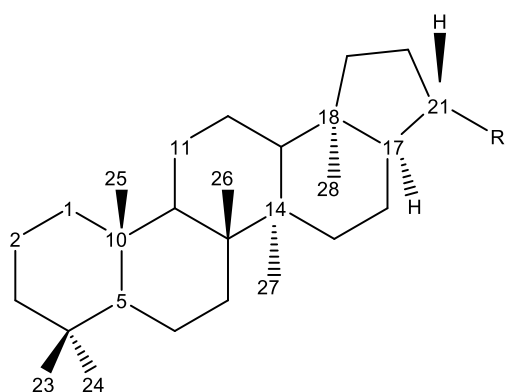
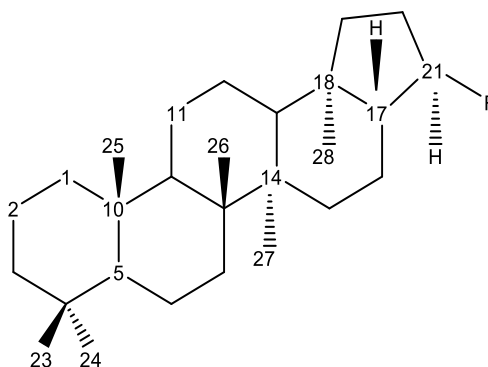
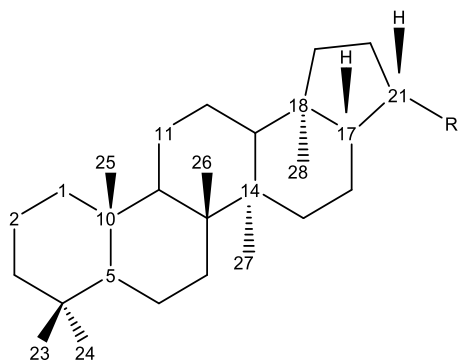
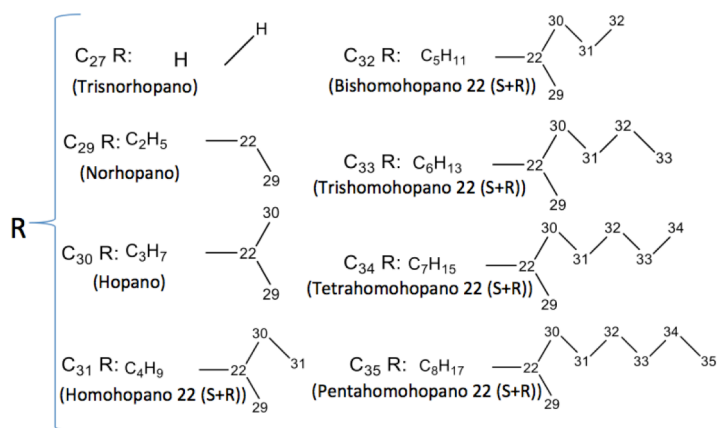
**VIII** Oleanano



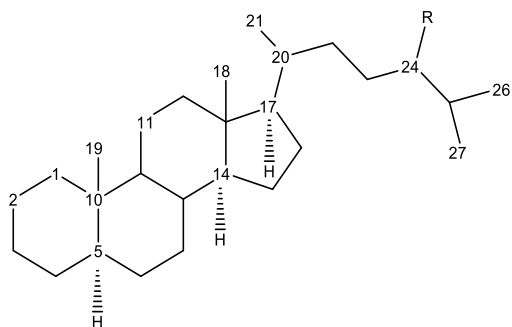
IX Ts

18 $\alpha$  (H)-22,29,30- trisnorneohopano

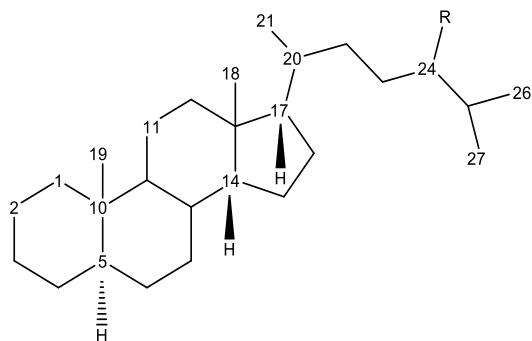
X Tm

17 $\alpha$  (H)-22,29,30- trisnorhopanoXI 17 $\alpha$  (H), 21 $\beta$  (H)-...hopano  
C<sub>n</sub>( $\alpha\beta$ )h n:27-35XII 17 $\beta$  (H), 21 $\alpha$  (H)-...hopano  
Moretano C<sub>n</sub>( $\beta\alpha$ )h n:27-35XIII 17 $\beta$  (H), 21 $\beta$  (H)-...hopano  
C<sub>n</sub>( $\beta\beta$ )h n:27-35

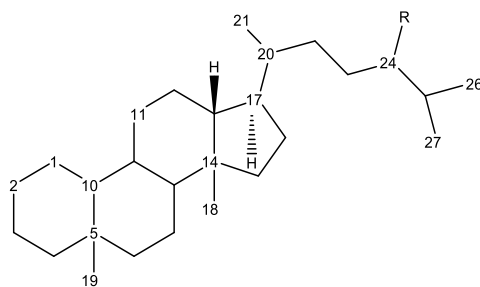
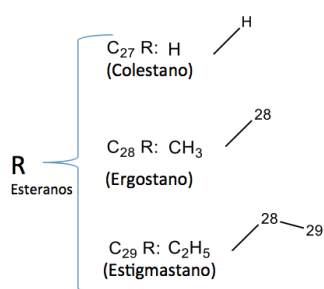




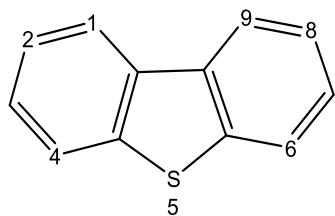
**XIV** 5 $\alpha$  (H), 14 $\alpha$  (H), 17 $\alpha$  (H)-20R,S-...tano  
C<sub>n</sub>( $\alpha\alpha\alpha$ ) n:27-29 Esterano ( $\alpha\alpha\alpha$ )



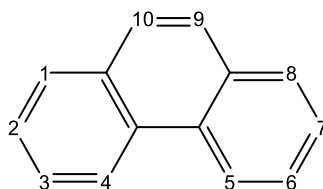
**XV** 5 $\alpha$  (H), 14 $\beta$  (H), 17 $\beta$  (H)-20R,S-...tano  
C<sub>n</sub>( $\alpha\alpha\alpha$ ) n:27-29 Esterano ( $\alpha\beta\beta$ )



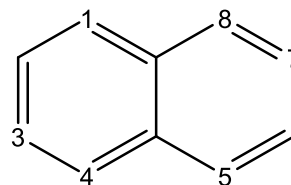
**XVI** 13 $\beta$  (H), 17 $\alpha$  (H)-20R,S-dia...tano  
C<sub>n</sub>( $\alpha\alpha\alpha$ ) n:27-29 Diasterano ( $\beta\alpha$ )



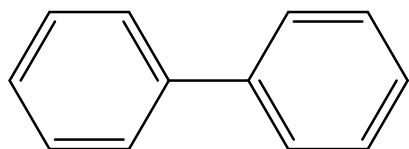
**XVII** Dibenzotiofeno



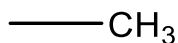
**XVIII** Fenantreno



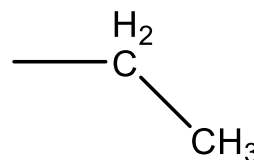
**XIX** Naftaleno



**XX** Bifenilo (estándar aromático)



**XXI** Grupo metil



**XXII** Grupo etil