

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PATAGONIA AUSTRAL

DIRECCIÓN DE POSTGRADO



**Caracterización y estabilidad ambiental de
biomarcadores en petróleos de la Cuenca
Austral, Provincia de Santa Cruz**

Lic. Germán Javier Tomas

Tesis para optar por el grado de Doctor en Ciencias Aplicadas

Director, Dr. Adrián Javier Acuña
Codirector, Dr. Walter Vargas

Río Gallegos, 22 de junio de 2023

AGRADECIMIENTOS

A mi Director, Dr. Adrián Acuña “Coordinador General del Laboratorio Regional de Investigación Forense del Poder Judicial de la Provincia de Santa Cruz” por confiar en mí para llevar a cabo esta investigación, por su tiempo, paciencia, colaboración, coordinación en las técnicas y ensayos utilizados a lo largo de este tiempo, por ser mi mentor y guía en este camino de formación.

A la Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Santa Cruz por ser mi segundo hogar durante estos cinco años en los que desarrollé mi formación doctoral en tan prestigiosa institución. Al señor Decano, Lic. Sebastián Puig por respaldar los proyectos de investigación surgidos de mi formación doctoral y financiar a través de la UTN – FRSC mis viajes y estadías a los numerosos congresos que he participado dentro del país.

A la Universidad Nacional de la Patagonia Austral por brindarme la posibilidad de realizar mis estudios de postgrado en su casa de altos estudios.

Al Centro de Investigación y Transferencia de la Provincia de Santa Cruz por darme la oportunidad de realizar esta investigación respondiendo a su economía regional.

Al CONICET por becarme durante todo el desarrollo de este trabajo doctoral.

Al Poder Judicial de la Provincia de Santa Cruz por darme acceso a las instalaciones del Laboratorio Regional de Investigación Forense para llevar a cabo los análisis cromatográficos de las muestras de crudo.

A YPF -Tecnología por permitirme llevar a cabo parte de mis investigaciones de doctorado financiando todos los análisis requeridos.

A Fomicruz Sociedad del Estado por suministrarme las muestras de crudo del Yacimiento Del Mosquito y permitirme visitar sus instalaciones.

A la Compañía General de Combustibles por ser el principal aportante de las muestras de crudo con las cuáles se ha desarrollado este estudio de doctorado.

A mi Codirector, Dr. Walter Vargas “Jefe del Área de Biotecnología de Y-TEC” quien me recibió cordialmente en su equipo de trabajo, transmitiéndome sus conocimientos y realizando importantes aportes a mi trabajo.

A la Bioquímica Liliana Coggiola por aceptarme en la Catedra de Química General de la Facultad Regional Santa Cruz - Universidad Tecnológica Nacional. Por enseñarme a enseñar en el ámbito universitario durante el proceso de formación doctoral.

Al Ingeniero Javier Szewczuk por su cordial ayuda en la obtención de muestras y el aporte de información pertinente para el desarrollo de este estudio.

Al Ingeniero Mariano Bertinat “Secretario de Estado de Medio Ambiente de la Provincia de Santa Cruz”, por su colaboración y gestión en la obtención de los permisos de muestreo de los yacimientos estudiados.

Al Ingeniero Leandro Almonacid por su colaboración en la confección de la cartografía presentada tanto en la tesis doctoral como en todas las publicaciones en revistas.

Al Dr. Marcos E. Escobar Navarro de la Universidad del Zulia, Facultad de Ingeniería, Maracaibo, Venezuela por su inestimable y desinteresado asesoramiento en la interpretación de los resultados obtenidos. ¡Que en paz descanses!

A la Dra. Sandra Casas por su asesoramiento en cada una de las inquietudes presentadas durante mi formación a lo largo de estos años.

A mis hijas ELUNEY y AMISCIA, por acompañarme en esta travesía, por ser un motivo para no claudicar cuando he querido rendirme, por ser todo lo que no puedo expresar con palabras. ¡Las amo!

Al amor de mi vida Danella que nunca olvidé y busqué durante tanto tiempo, después de 16 años te pude encontrar. Porque nuestro amor permaneció inalterado a través de los días y llegaste al final de mi carrera para darme ese último empujón. ¡Te amo!

A mi mamá que partió antes de que alcanzaré este objetivo. Donde quieras que estés gracias por darme la vida y protegerme ante todas las adversidades que pasaste. Gracias por inculcarme la importancia del estudio, su intangibilidad y valor. Siempre Te amaré.

A mis hermanos Adolfo y Diego, por siempre alentarme y darme fuerzas en cada decisión, aunque se presentaran adversidades. ¡Los amo!

A mi tía Raquel, por todas tus enseñanzas, y el amor que me has dado como si fuera tu hijo. Has sido un pilar fundamental durante mi desarrollo personal y académico, por siempre motivarme para subir un peldaño más en esta escalera infinita del conocimiento. Te amo.

A mis grandes amigos de la vida Tomás Contreras y Jesús Ponce por ser como hermanos para mí y aunque la distancia es grande, sabemos que estamos cerca. Los quiero.

A mi otro gran amigo y colega Enrique Alum, gracias por compartir tiempo conmigo, esas charlas variopintas, ese conocimiento y comprensión de la vida que te hace para mí una persona con un potencial enorme para alcanzar cualquier objetivo. Te quiero.

Finalmente dedico este trabajo a todas aquellas personas que me brindaron su apoyo incondicional.

¡Gracias a todos!

Publicaciones en revistas científicas:

- **Tomas G, Acuña A.** (2023). Cambios en las moléculas de un crudo liviano sometido a un ensayo de meteorización en suelo para ser aplicado en geoquímica forense. *Revista de Ciencias Ambientales*. 57: 1-22.
- **Tomas G, Acuña A.** (2023). Estudio de Biomarcadores del Petróleo a partir de la meteorización de un crudo en agua de mar. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 39: 71-84.
- **Tomas G, Acuña A.** (2022). Biomarcadores aplicados al estudio de crudos extraídos de la Formación Magallanes, Cuenca Austral, Argentina. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 74 (1): A160621.
- **Tomas G, Acuña A.** (2021). Comparaciones basadas en biomarcadores de crudos extraídos de la Formación Springhill (Cuenca Austral) y de la Formación Bajo Barreal (Cuenca Golfo San Jorge), Argentina. *Estudios Geológicos* 78 (1): e143.
- **Tomas G, Vargas W, Acuña A.** (2021). Crude oils from Austral and Golfo San Jorge Basins. Similarity and differences based on Biomarker Ratios. *DYNA*, 88 (216): 62-68.
- **Tomas G, Vargas W, Acuña A.** (2020). Evaluación geoquímica por biomarcadores del yacimiento Del Mosquito de la Cuenca Austral de la Patagonia Argentina. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 33 (2): 31 -40.
- **Tomas G, Acuña A.** (2020). Geoquímica orgánica de biomarcadores en petróleos de las Cuencas del Golfo de San Jorge y Austral. *Revista de Informes Científicos y Técnicos de la Universidad Nacional de la Patagonia Austral*, 12 (3): 53 -65.

Publicaciones en congresos:

- **Tomas G, Acuña A.** (2022). Monitoreo de crudo en agua de mar para su uso en identificación de derrames. Congreso VIII PROIMCA – VI PRODECA. Argentina, Villa María, 276 – 285.
- **Tomas G, Acuña A.** (2022). Análisis por GC/MS de diversos crudos extraídos del Yacimiento Del Mosquito a lo largo de un año. 7 Encuentro de Investigadores, Becarios y Tesistas de la Patagonia Austral. Argentina, Puerto San Julián, 797 – 801.
- **Tomas G, Acuña A.** (2022). Estabilidad ambiental de biomarcadores del petróleo en suelo y agua de mar. Congreso Latinoamericano de Ingeniería y Ciencias Aplicadas. Argentina, San Rafael, 411 – 419.
- **Tomas G, Acuña A.** (2020). Estudio de biomarcadores en yacimientos petrolíferos de la Formación Magallanes, Cuenca Austral. 6 encuentro de Investigadores de la Patagonia Austral. Argentina, Río Gallegos, 69 – 73.
- **Tomas G, Acuña A.** (2020). Estadística Multivariada aplicada a biomarcadores de petróleo en el estudio de yacimientos de la Cuenca Austral. 6 encuentro de Investigadores de la Patagonia Austral. Argentina, Río Gallegos, 59 – 62.
- **Tomas G, Vargas W, Acuña A.** (2020). Estudio comparativo de biomarcadores a partir de crudos provenientes de la Cuenca Austral y del Golfo. XII Congreso de Ingeniería Industrial. Argentina, Río Gallegos, 11 – 19.
- **Tomas G, Vargas W, Acuña A.** (2018). Caracterización y estabilidad ambiental de biomarcadores en petróleos de la provincia de Santa Cruz. En Bienales del V Encuentro de Investigadores de la Patagonia Austral. Argentina, Río Gallegos, 655 – 658.

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 PETRÓLEO.	1
1.1.1 <i>Diagénesis, catagénesis y metagénesis.</i>	2
1.1.2 <i>Fracción Alifática.</i>	4
1.1.2.1 n-Alcanos.	4
1.1.2.2 Pristano y fitano.	5
1.1.2.3 Terpanos.	5
1.1.3 <i>Fracción Aromática.</i>	8
1.2 BIOMARCADORES: CARACTERIZACIÓN DE YACIMIENTOS.	9
1.2.1 <i>Relaciones de diagnóstico.</i>	10
1.3 BIOMARCADORES: ESTABILIDAD AMBIENTAL.	11
1.3.1 <i>Meteorización.</i>	12
1.4 MARCO GEOLÓGICO.	14
1.5 PLANTEO DEL PROBLEMA.	17
1.6 OBJETIVO GENERAL.	18
1.6.1 <i>Objetivos específicos.</i>	18
1.7 HIPÓTESIS.	18
2. MATERIALES Y MÉTODOS	19
2.1 MUESTRAS DE CRUDO.	19
2.1.1 <i>Determinación de compuestos de interés.</i>	21
2.1.1.1 Acondicionamiento de las muestras de crudo.	21
2.1.1.2 Análisis cromatográfico de las muestras de crudo.	22
2.1.1.3 Normalización de datos.	23
2.1.1.4 Variabilidad de los muestreos de un mismo pozo en el tiempo.	24
2.1.1.5 Estadística multivariada.	24
2.3 CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA.	25
2.4 ESTABILIDAD AMBIENTAL.	26
2.4.1 <i>Ensayo de meteorización artificial de crudo en agua de mar y suelo.</i>	26
3. RESULTADOS	30
3.1 ESTABILIDAD DE LA MUESTRA EN EL TIEMPO.	30

3.1.1 <i>Análisis multivariado.</i>	-----	35
3.2 CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA.	-----	38
3.2.1 <i>Cromatogramas.</i>	-----	38
3.2.2 <i>Materia orgánica precursora.</i>	-----	38
3.2.3 <i>Litología de la roca madre.</i>	-----	39
3.3 ESTABILIDAD AMBIENTAL.	-----	42
3.3.1 <i>Estabilidad ambiental de crudo en agua de mar.</i>	-----	48
3.3.2 <i>Estabilidad ambiental de crudo en suelo.</i>	-----	49
3.3.3 <i>Histogramas de crudo en agua de mar.</i>	-----	51
3.3.4 <i>Histogramas de crudo en suelo.</i>	-----	53
4. DISCUSIÓN	-----	55
4.1 ESTUDIO DE LOS 15 CRUDOS DE LA CUENCA AUSTRAL.	-----	55
4.1.1 <i>Reproducibilidad de los crudos.</i>	-----	55
4.1.2 <i>Análisis estadístico multivariado.</i>	-----	56
4.1.3 <i>Terpanos y esteranos.</i>	-----	58
4.1.4 <i>Tipo de Materia Orgánica.</i>	-----	59
4.1.5 <i>Paleobidegradación.</i>	-----	60
4.1.6 <i>Condiciones de sedimentación y litología de la roca madre.</i>	-----	61
4.2 ESTABILIDAD AMBIENTAL DEL CRUDO AS.	-----	62
4.2.1 <i>Cromatogramas</i>	-----	62
4.2.2 <i>Fragmentogramas</i>	-----	65
4.2.3 <i>RDs de alcanos e isoprenoides</i>	-----	67
4.2.4 <i>RDs e histogramas de HAPs</i>	-----	69
5. CONCLUSIONES	-----	73
6. BIBLIOGRAFÍA	-----	73

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL CRUDO Y DEL GAS.-----	1
TABLA 2. TIPOS DE QUERÓGENO Y SUS CARACTERÍSTICAS.-----	2
TABLA 3. NOMBRES, SÍMBOLOS Y FÓRMULAS DE LOS N-ALCANOS IDENTIFICADOS.-----	4
TABLA 4. NOMBRES, SÍMBOLOS Y FÓRMULAS DE LOS TERPANOS IDENTIFICADOS.-----	6
TABLA 5. NOMBRES, SÍMBOLOS Y FÓRMULAS DE LOS ESTERANOS IDENTIFICADOS.-----	7
TABLA 6. NOMBRES, SÍMBOLOS Y FÓRMULAS DE LOS HAPS IDENTIFICADOS.-----	8
TABLA 7. RELACIONES DE DIAGNÓSTICO EMPLEADAS EN EL ESTUDIO DE BIOMARCADORES.-----	10
TABLA 8. PROCESOS DE QUE ACTÚAN SOBRE VERTIDOS DE PETRÓLEO.-----	12
TABLA 9. DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS BAJO ESTUDIO.-----	20
TABLA 10. RELACIONES DE DIAGNÓSTICO USADAS EN EL ANÁLISIS DE ESTABILIDAD AMBIENTAL.-----	28
TABLA 11. DESVIACIONES ESTÁNDAR RELATIVAS OBTENIDAS A PARTIR DE LAS ABUNDANCIAS RELATIVAS DEL CRUDO AS.-----	30
TABLA 12. RELACIONES DE DIAGNÓSTICO OBTENIDAS DEL CRUDO AS.-----	33
TABLA 13. RELACIONES DE DIAGNÓSTICO DE LAS MUESTRAS DE CRUDO A, B Y C.-----	33
TABLA 14. RELACIONES DE DIAGNÓSTICO DE LAS MUESTRAS DE CRUDO D, E Y F.-----	34
TABLA 15. RELACIONES DE DIAGNÓSTICO PARA EL CRUDO AS EN AGUA DE MAR A LOS TIEMPOS T0 – T5.-----	48
TABLA 16. RELACIONES DE DIAGNÓSTICO PARA EL CRUDO AS EN AGUA DE MAR A LOS TIEMPOS T6 – T9.-----	49
TABLA 17. RELACIONES DE DIAGNÓSTICO PARA EL CRUDO AS EN SUELO A LOS TIEMPOS T0 – T5.-----	50
TABLA 18. RELACIONES DE DIAGNÓSTICO PARA EL CRUDO AS EN SUELO A LOS TIEMPOS T6 – T9.-----	50

ÍNDICES DE FIGURAS

FIGURA 1. PROCESOS QUE TIENEN LUGAR EN UNA ROCA GENERADORA. -----	3
FIGURA 2. ESTRUCTURAS DE LOS TERPANOS PENTACÍCLICOS CONOCIDOS COMO HOPANO C ₃₀ Y GAMMACERANO. -----	6
FIGURA 3. ESTRUCTURAS DE LOS ESTERANOS CONOCIDOS COMO COLESTANO Y ERGOSTANO. -----	7
FIGURA 4. UBICACIÓN GEOGRÁFICA DE LA CUENCA AUSTRAL Y PROVINCIAS GEOLÓGICAS EN LAS QUE ÉSTA SE DESARROLLA.-----	14
FIGURA 5. DIAGRAMA ESTRATIGRÁFICO DE DIFERENTES LOCALIDADES DE LA CUENCA AUSTRAL. -----	16
FIGURA 6. EXTRACTO DEL MAPA DE LA CUENCA AUSTRAL DONDE SE INDICAN LOS YACIMIENTOS ESTUDIADOS. -----	19
FIGURA 7. CROMATOGRAFÍA EN COLUMNA DE UNA DE LAS MUESTRAS DE CRUDO.-----	21
FIGURA 8. GC/MS DE LA FRSC - UTN. -----	22
FIGURA 9. SISTEMAS DE CRUDO Y AGUA DE MAR EN LOS FRASCOS DE VIDRIO. -----	27
FIGURA 10. EQUIPO <i>DIONEX ASE 150</i> . -----	28
FIGURA 11. DENDOGRAMA DE LAS 15 MUESTRAS DE CRUDO ANALIZADAS DURANTE UN AÑO.-----	36
FIGURA 12. ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES DE LAS 15 MUESTRAS DE CRUDO ANALIZADAS DURANTE UN AÑO.-----	37
FIGURA 13. TICS DE LOS CRUDOS AN, BS, CI, DB, EA Y FI.-----	39
FIGURA 14. FRAGMENTOGRAMAS 191 DE LOS CRUDOS AN, BS, CI, DB, EA Y FI.-----	36
FIGURA 15. FRAGMENTOGRAMAS 217 DE LOS CRUDOS AN, BS, CI, DB, EA Y FI.-----	37
FIGURA 16. P/N-C ₁₇ EN FUNCIÓN DE F/N-C ₁₈ PARA LOS CRUDOS ESTUDIADOS.-----	38
FIGURA 17. P/N-C ₁₇ EN FUNCIÓN DE P/F PARA LOS CRUDOS ESTUDIADOS. -----	39
FIGURA 18. PORCENTAJES DE LOS MEDBTS PARA CADA UNO DE LOS YACIMIENTOS. ---	40
FIGURA 19. DIAGRAMA TERNARIO DE ESTERANOS PARA LOS CRUDOS ANALIZADOS. ---	40
FIGURA 20. DBT/PH VS P/F PARA LOS CRUDOS ESTUDIADOS.-----	41
FIGURA 21. TICS DEL CRUDO AS EXTRAÍDO DE AGUA DE MAR A LOS TIEMPOS T0 A T9. 43	
FIGURA 22. TICS DEL CRUDO AS EXTRAÍDO DE SUELO A LOS TIEMPOS T0 A T9.-----	45
FIGURA 23. FRAGMENTOGRAMAS 191 DEL CRUDO AS EXTRAÍDO DE AGUA DE MAR A LOS TIEMPOS T0 A T9. -----	46
FIGURA 24. FRAGMENTOGRAMAS 217 DEL CRUDO AS EXTRAÍDO DE AGUA DE MAR A LOS TIEMPOS T0 A T9. -----	47
FIGURA 25. HISTOGRAMAS DE HAPS PARA LOS CRUDOS EXTRAÍDOS DE AGUA DE MAR A LOS TIEMPOS T0 A T9. -----	52
FIGURA 26. HISTOGRAMAS DE HAPS PARA LOS CRUDOS EXTRAÍDOS DE SUELO A LOS TIEMPOS T0 A T9. -----	54

ABREVIATURAS

API	American Petroleum Institute
AR	Abundancia Relativa
ASE	Extracción Acelerada con Solventes
C	Carbono
C ₁₇	n-Heptadecano
C ₁₈	n-Octadecano
CH ₄	Metano
CO ₂	Dióxido de Carbono
CEN	Centro Europeo de Normalización
CGC	Compañía General de Combustibles
CP	Componente Principal
CS	Componente Secundaria
CT	Componente Terciaria
°C	Grados Centígrados
cm	Centímetro
DBT	Dibenzotiofenos
eV	Electrón Volt
F	Fitano
Fm	Formación
FRSC	Facultad Regional Santa Cruz
GC	Cromatografía Gaseosa
g	Gramos
g/m ³	Gramos por metro cúbico
H	Hidrógeno
HAPs	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos
h	Hora
km	Kilómetro
MAS	Biomarcadores Monoaromáticos
MeDBTs	Metildibenzotiofenos
MNCR	Mezcla Compleja No Resuelta
MS	Espectrometría de masas
M1	Muestreo Uno
m	Metro
mg	Miligramos
min	Minutos
mL	Mililitros
mm	Milímetros
m/z	Relación masa-carga
N	Nitrógeno
Ni	Niquel

O	Oxígeno
P	Pristano
Prom	Promedio
Ph	Fenantreno
PCA	Análisis de Componentes Principales
RD	Conocido como Relación de Diagnóstico
RSD	Desviación Estándar Relativa
S	Azufre
SD	Desviación Estándar
S ₂₇	Colestanos
S ₂₈	Ergostanos
S ₂₉	Estigmastanos
SIM	Monitoreo de Iones Seleccionados
T0	Tiempo Cero
TAS	Biomarcadores Triaromáticos
TIC	Cromatograma de Iones Totales
TNRCC	Texas Natural Resource Conservation Commission
UTN	Universidad Tecnológica Nacional
μl	Microlitros
μm	Micrómetros
V	Vanadio

RESUMEN

Título: “Caracterización y estabilidad ambiental de biomarcadores en petróleos de la Cuenca Austral, Provincia de Santa Cruz”

Los derrames o hurtos de petróleos pueden ser un inconveniente dentro de la Provincia de Santa Cruz debido a su naturaleza productora de hidrocarburos. Esta investigación estuvo centrada en evaluar el potencial de unas moléculas presentes en el petróleo crudo conocidas como biomarcadores para dar respuesta a las problemáticas antes mencionadas. En base a lo expuesto el estudio se dividió en dos etapas, en primer lugar, se realizó la caracterización química por biomarcadores de 15 muestras de crudo livianas provenientes de la Fm Springhill y de la Fm Magallanes Inferior (Cuenca Austral), las cuales fueron obtenidas por cuadruplicado a lo largo de un año. En la segunda etapa, a partir de uno de los crudos analizados previamente se llevó a cabo un ensayo de meteorización artificial bajo condiciones de laboratorio tanto en agua de mar como en suelo durante 12 meses. La finalidad fue evaluar el comportamiento de los biomarcadores frente a este proceso físico, geoquímico y biológico que altera normalmente la composición general del petróleo cuando es liberado en el ambiente. En las dos instancias de trabajo todas las muestras de crudo fueron, diluidas en n-pentano y acondicionadas con sílica gel para generar un extracto incoloro. Luego fue sometido a una cromatografía de adsorción sólido-líquido en columna para obtener sus fracciones alifáticas y aromáticas. A continuación, esas soluciones orgánicas se analizaron mediante un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas para determinar sus perfiles de n-alcános, compuestos aromáticos y biomarcadores. Los resultados asociados a la caracterización química de los 15 crudos estudiados sugieren que la materia orgánica precursora de los mismos fue de tipo marina-continental, depositada en un ambiente con concentración moderada de oxígeno y en el cual las rocas madre (Fm Palermo Aike y Fm Margas Verdes) evidenciaron una naturaleza marina, asociada principalmente a sedimentación silicoclástica. Sin embargo, todos los hidrocarburos presentaron diferencias entre sí con un grado de asociación decreciente en torno a los siguientes parámetros: pozo petrolífero > yacimiento > profundidad de punzado > formación geológica > paleobiodegradación. Por otra parte, la evaporación y la biodegradación fueron los fenómenos que promovieron los cambios observados en las muestras sometidas a meteorización inducida en el

laboratorio, aun así, los biomarcadores permanecieron estables durante el año de monitoreo. Por lo tanto, es factible el uso de los biomarcadores como herramienta resolutiva en situaciones que involucren vertidos de crudo o sustracción, transporte y/o almacenamiento de hidrocarburos robados ya que constituyen una firma química única y fiable que identifica a cada crudo.

Palabras clave: Esteranos, terpanos, Fm Springhill, Fm Magallanes Inferior, meteorización artificial.

ABSTRACT

Title: "Characterization and environmental stability of biomarkers in oil from the Austral Basin, Santa Cruz Province".

Oil spills or thefts can be a problem in the Province of Santa Cruz due to its hydrocarbon-producing nature. This research was focused on evaluating the potential of some molecules present in crude oil known as biomarkers to respond to the aforementioned problems. The study was divided into two stages: first, the chemical characterization by biomarkers of 15 light crude oil samples from the Springhill Fm and the Lower Magallanes Fm (Austral Basin), which were obtained in quadruplicate over a year. In the second stage, from one of the previously analyzed crudes, an artificial weathering test was carried out under laboratory conditions both in seawater and soil for 12 months. The purpose was to evaluate the behavior of biomarkers against this physical, geochemical and biological process that normally alters the general composition of oil when it is released into the environment. In the two working instances, all samples were diluted in n-pentane and conditioned with silica gel to generate a colorless extract. It was then subjected to solid-liquid column adsorption chromatography to obtain its aliphatic and aromatic fractions. These organic solutions were then analyzed using a gas chromatograph coupled to a mass spectrometer to determine their profiles of n-alkanes, aromatic compounds and biomarkers. The results associated with the chemical characterization of the 15 crudes studied suggest that the precursor organic matter was of a marine-continental type, deposited in an environment with moderate oxygen concentration and in which the source rocks (Palermo Aike Fm and Margas Verdes Fm) showed a marine nature, mainly associated with silicoclastic sedimentation. However, all hydrocarbons showed differences among themselves with a decreasing degree of association around the following parameters: oil well > reservoir > puncture depth > geological formation > paleobiodegradation. On the other hand, evaporation and biodegradation were the phenomena that promoted the changes observed in the samples subjected to induced weathering in the laboratory, yet the biomarkers remained stable during the monitoring year. Therefore, it is feasible to use biomarkers as a resolution tool in situations involving oil spills or the theft, transport and/or storage of stolen

hydrocarbons, since they constitute a unique and reliable chemical signature that identifies each crude oil.

Keywords: Steranes, terpanes, Fm Springhill, Fm Magallanes, artificial weathering.

1. INTRODUCCIÓN

A continuación, se presenta una revisión de los fundamentos teóricos de esta investigación. Se inicia con el concepto de petróleo, luego se describen las etapas de su formación, y como se componen sus fracciones alifáticas y aromáticas. Posteriormente se hace énfasis en la importancia de los biomarcadores y sus relaciones de diagnóstico dentro de la industria petrolera, su comportamiento frente a la meteorización y el alcance de esta investigación. Por último, se desarrollan las características generales de la Cuenca Austral, es decir, su marco geológico.

1.1 Petróleo.

El petróleo es una sustancia de naturaleza heterogénea formado por tres fases: sólida, líquida y gaseosa (Speight 2014). Se ubica naturalmente bajo la superficie terrestre como resultado de largos procesos. Estos procesos incluyen su generación a partir de la materia orgánica que sedimentó y luego durante el soterramiento bajo condiciones favorables de temperatura y presión, su madurez a partir de rocas madres de hidrocarburos, su expulsión y migración a través de fallas y rocas permeables, para finalmente su entrapamiento en barreras impermeables conocidas como trampas (Speight 2014). Desde el punto de vista de su composición elemental (Tabla 1), el petróleo se encuentra constituido fundamentalmente por C e H. Además, están en menor presencia los heteroátomos (S-N-O) y metales (V, Ni, entre otros) combinados formando moléculas orgánicas tan sencillas como el metano hasta macromoléculas muy complejas como los asfaltenos (Klemm *et al.* 2020).

Tabla 1. Composición química del crudo y del gas. Tomada de López y Lo Mónaco (2017).

Elemento	Concentración en crudo	Concentración en gas
Carbono	84 - 87 %	65 – 80 %
Hidrógeno	11 – 14 %	1 – 25 %
Azufre	0,06 – 2 %	0 – 0,2 %
Nitrógeno	0,1 – 2 %	1 – 15 %
Oxígeno	0,1 – 2 %	0 %
Vanadio	5 – 1300 ppm	No aplica
Níquel	1 – 150 ppm	No aplica

ppm = partes por millón.

El crudo es una mezcla compleja de hidrocarburos que existe en la fase líquida de los yacimientos de petróleo preservado en rocas porosas y/o permeables. Mantiene su estado líquido a presión atmosférica después de pasar a la superficie, pero su composición química, viscosidad y gravedad API (American Petroleum Institute) pueden variar debido al origen de la materia orgánica en las unidades geológicas y cuencas a la que pertenecen (API 2016).

1.1.1 Diagénesis, catagénesis y metagénesis.

La generación de hidrocarburos es un proceso que se divide en tres estadios: diagénesis, catagénesis y metagénesis. La diagénesis es la alteración biológica, física y química que sufre la materia orgánica en los sedimentos, previo a los cambios significativos causados por temperaturas < 50 °C (Kujawinski *et al.* 2002; Vargas-Escudero *et al.* 2021). En los inicios de esta etapa uno de los principales agentes de transformación de la materia orgánica es la actividad microbiana mediante la cual se degradan proteínas y polisacáridos en aminoácidos y azúcares simples, respectivamente (Kim *et al.* 2005; Dowey *et al.* 2020). Estos monómeros pueden incorporarse a estructuras poliméricas insolubles por un proceso de policondensación. Estas macromoléculas se conocen como sustancias húmicas (ácidos fúlvicos, ácidos húmicos y huminas) y representan más del 90 % de la materia orgánica presente en los sedimentos (Truskewycz *et al.* 2019). El querógeno es el producto final de la diagénesis y constituye el material a partir del cual se forman los hidrocarburos líquidos y gaseosos (Vandenbroucke y Largeau 2007). Existen tres tipos de querógeno: de tipo I (alginita o sapropélico), de tipo II (exinita o húmico) y de tipo III (vitritina). Además, se plantea la idea de un querógeno tipo IV (inertinita) debido a que, en algunos casos, se observaban características disímiles a los tres tipos previamente establecidos (Tabla 2).

Tabla 2. Tipos de querógeno y sus características. Tomada de Vandenbroucke y Largeau 2007.

Tipos	Contenido	Materia orgánica precursora	Genera
I	Alto en C e H y bajo en O	Lacustre, ocasionalmente marina y animal	Crudo ligero
II	Moderado en C, H y O	Marina y animal	Petróleo rico en S
III	Moderado en C, H y O	Materia orgánica no marina	Gas Natural
IV	Partículas inertes	Oxidadas	Carbón

C = carbono, H = hidrógeno, O = oxígeno, S = azufre.

La catagénesis es el proceso por el cual el querógeno es modificado (química y físicamente) cuando es sometido a altas presiones y temperaturas, siendo este último factor el más importante. La materia orgánica presente en las rocas sedimentarias es alterada en un rango de temperaturas que puede ir entre los 50 y 150 °C (Vandenbroucke y Largeau 2007; Schito y Corrado 2018). Bajo condiciones típicas de soterramiento, estas transformaciones se dan a lo largo de millones de años. Las mismas se caracterizan por la ruptura de enlaces en el querógeno, y la formación de moléculas más pequeñas (desprovistas de oxígeno), las cuales pasarán a formar parte del bitumen (Garcette-Lepecq *et al.* 2000; Vargas-Escudero *et al.* 2021). Finalmente, la metagénesis es un proceso en el cual el querógeno residual y los hidrocarburos líquidos se escinden generando gas a temperaturas entre 150 y 200 °C. Es la etapa más avanzada de maduración de la materia orgánica antes de entrar en metamorfismo y el CH₄ termogénico es su principal producto. En este punto las condiciones son tales que ningún compuesto puede resistirlas y se produce la escisión de todos los hidrocarburos (Vandenbroucke y Largeau 2007; Dowey *et al.* 2020). En otras palabras, estos son los procesos que tienen lugar en una roca generadora y se resumen en la Figura 1.

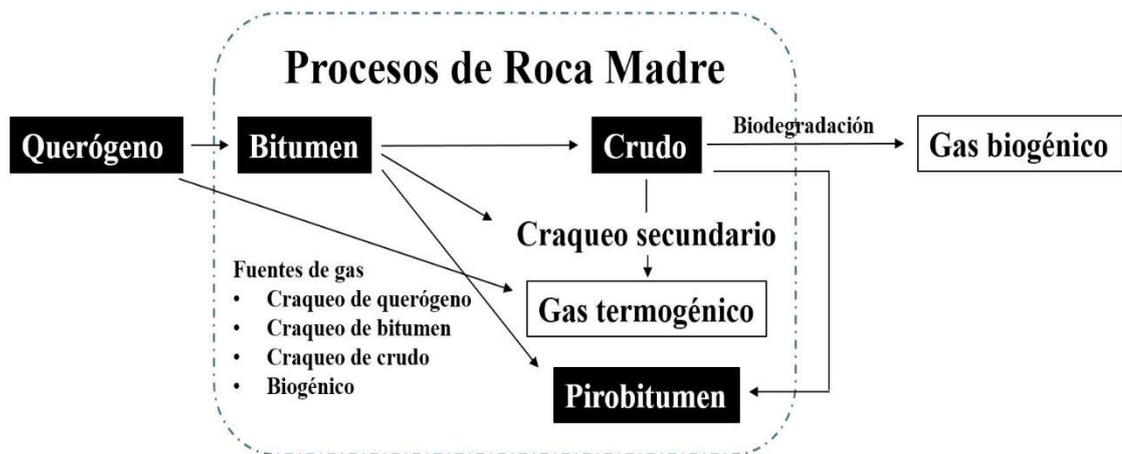


Figura 1. Procesos que tienen lugar en una roca generadora. Adaptado de Jarvie *et al.* 2007.

1.1.2 Fracción Alifática.

La composición química del petróleo varía en función de diversos factores, como la materia orgánica que le dio origen y las condiciones durante las cuales sedimentó, el tipo de roca madre que lo generó y el régimen térmico que predominó durante su formación, entre otros (López y Lo Mónaco 2017). Sin embargo, el petróleo por lo general se puede separar en cuatro fracciones: alifática, aromática, resina y asfaltenos. Cabe destacar que existe una limitante para estudiar las resinas y los asfaltenos mediante cromatografía gaseosa porque se volatilizan por encima de los 350 °C, por ende, sólo se trabaja con las porciones más livianas en las investigaciones que involucran biomarcadores (Stashenko *et al.* 2014). La primera fracción del petróleo está integrada por compuestos alifáticos, es decir, sin aromaticidad, y constituye la más importante en este tipo de estudios debido a la cantidad de marcadores biológicos presentes en la misma (Killops y Killops 2005; Chen *et al.* 2018). Los grupos alifáticos de interés para esta Tesis fueron los n-alcanos y los biomarcadores conocidos como pristano, fitano, terpanos y esteranos (Peters *et al.* 2005).

1.1.2.1 n-Alcanos.

Los n-alcanos son los hidrocarburos más abundantes del petróleo y se caracterizan por una estructura molecular tipo cadena abierta conformada sólo por carbono e hidrógeno (Kuppusamy *et al.* 2020). Tienen el potencial de suministrar cuantiosa información sobre los crudos de los cuales son parte y sus modificaciones por meteorización ambiental constituyen un aspecto clave en la naturaleza de esas investigaciones (Khan *et al.* 2018). A continuación, se presentan todos los n-alcanos involucrados en este trabajo (Tabla 3).

Tabla 3. Nombres, símbolos y fórmulas de los n-alcanos identificados.

Nombre	Símbolo	Fórmula	Nombre	Símbolo	Fórmula
nonano	n-C ₉	C ₉ H ₂₀	decano	n-C ₁₀	C ₁₀ H ₂₂
undecano	n-C ₁₁	C ₁₁ H ₂₄	dodecano	n-C ₁₂	C ₁₂ H ₂₆
tridecano	n-C ₁₃	C ₁₃ H ₂₈	tetradecano	n-C ₁₄	C ₁₄ H ₃₀
pentadecano	n-C ₁₅	C ₁₅ H ₃₂	hexadecano	n-C ₁₆	C ₁₆ H ₃₄
heptadecano	n-C ₁₇	C ₁₇ H ₃₆	octadecano	n-C ₁₈	C ₁₈ H ₃₈
nonadecano	n-C ₁₉	C ₁₉ H ₄₀	eicosano	n-C ₂₀	C ₂₀ H ₄₂
eneicosano	n-C ₂₁	C ₂₁ H ₄₄	docosano	n-C ₂₂	C ₂₂ H ₄₆
tricosano	n-C ₂₃	C ₂₃ H ₄₈	tetracosano	n-C ₂₄	C ₂₄ H ₅₀
pentacosano	n-C ₂₅	C ₂₅ H ₅₂	hexacosano	n-C ₂₆	C ₂₆ H ₅₄
heptacosano	n-C ₂₇	C ₂₇ H ₅₆	octacosano	n-C ₂₈	C ₂₈ H ₅₈
nonacosano	n-C ₂₉	C ₂₉ H ₆₀	triacontano	n-C ₃₀	C ₃₀ H ₆₂

1.1.2.2 Pristano y fitano.

Los biomarcadores, inicialmente denominados como marcadores biológicos o fósiles geoquímicos, son moléculas orgánicas, en su mayoría derivadas de los lípidos de seres vivientes (Killops y Killops 2005). Estos compuestos contienen información sobre las condiciones ambientales bajo las cuales sedimentó la materia orgánica y los procesos de transformación que esta experimentó (Gaines *et al.* 2009; Orea *et al.* 2021). He *et al.* (2018) describieron a los biomarcadores como moléculas complejas presentes en el petróleo que se caracterizan por una elevada estabilidad térmica durante la diagénesis y catagénesis. Esa propiedad intrínseca está asociada a la estructura química de cada uno de los biomarcadores, permaneciendo sin grandes cambios estructurales, lo que permite inferir los precursores biológicos de los cuales derivan (Killops y Killops 2005; Costa de Sousa *et al.* 2022). Los biomarcadores más estudiados son el pristano (P = 2, 6, 10, 14-tetrametilpentadecano) y el fitano (F = 2, 6, 10, 14-tetrametilhexadecano), debido a la facilidad con la que se determinan por las técnicas analíticas convencionales. El pristano se forma por la degradación diagenética del fitol (molécula derivada de la clorofila), a través de un proceso de oxidación y el fitano debe generarse a través de un proceso de reducción, por lo que la relación P/F da indicios de las condiciones oxirreductoras de depositación (Didyk *et al.* 1978; Chen *et al.* 2018). Además, son muy importantes en la interpretación geoquímica de las muestras de crudos debido a que su concentración es la más elevada respecto del resto de los otros hidrocarburos isoprenoides acíclicos presentes en esta fracción (Peters *et al.* 2005). Por otro lado, la relación pristano/heptadecano (P/n-C₁₇) en función de fitano/octadecano (F/n-C₁₈) se utiliza para sugerir el tipo de materia orgánica precursora (Shanmugam 1985; López *et al.* 2019).

1.1.2.3 Terpanos.

Otros biomarcadores de interés son los terpanos pentacíclicos conocidos como hopanos, derivados de las membranas celulares de los organismos procariotas (El-Sabagh *et al.* 2018). Los compuestos biológicos de los cuales estos derivan conocidos como hopanoides son los que mejor conservan su estructura durante la diagénesis y la catagénesis (Bost *et al.* 2001; Kao *et al.* 2018). Entre los hopanos debe tenerse en cuenta al 17 α , 21 β (H) hopano C₃₀ (Fig. 2) ya que generalmente es el dominante en las muestras de crudo, y su relación con el gammacerano (G₃₀) definida como (G₃₀/H₃₀) x 100 es un indicador de la salinidad presente en el medio (Seifert *et al.* 1984; Han *et al.* 2019).

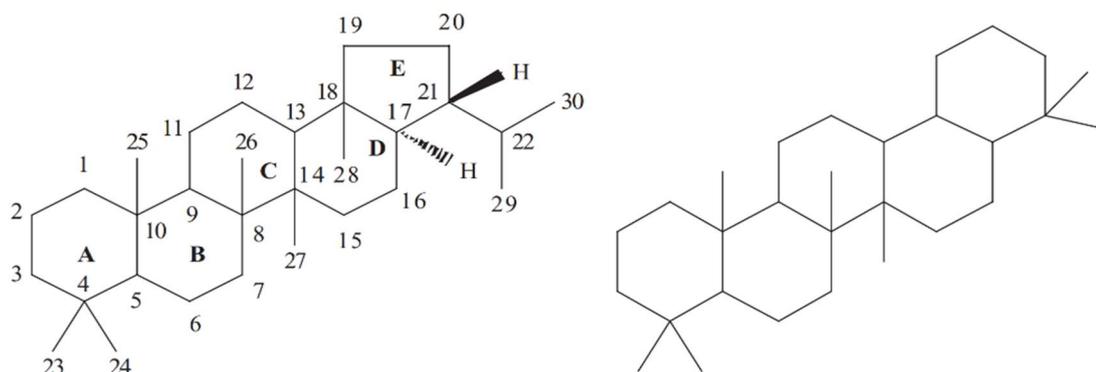


Figura 2. Estructuras de los terpanos pentacíclicos conocidos como hopano C₃₀ (izquierda) y gammacerano (derecha). Tomado de Peters *et al.* 2005.

Los terpanos tricíclicos son un grupo menos numeroso pero muy importante dentro de la geoquímica orgánica debido a que aportan información sobre la litología de la roca madre, por ejemplo, la predominancia del terpano tricíclico C₂₃ en el fragmentograma correspondiente al ion $m/z = 191$, respecto a los terpanos C₂₁, C₂₂ y C₂₄, es indicativo de la presencia de rocas madres carbonáticas (Alberdi *et al.* 2001; Inglis *et al.* 2018). La simbología y nomenclatura utilizada en la identificación de los terpanos tri y pentacíclicos se presenta en la Tabla 4.

Tabla 4. Nombres, símbolos y fórmulas de los terpanos identificados.

Nombre	Símbolo	Fórmula	Nombre	Símbolo	Fórmula
Terpano tricíclico C ₁₉	T ₁₉	C ₁₉ H ₃₄	Trisnorhopano C ₂₇	T _s	C ₂₇ H ₄₆
Terpano tricíclico C ₂₀	T ₂₀	C ₂₀ H ₃₆	Trisnorneohopano C ₂₈	T _m	C ₂₇ H ₄₆
Terpano tricíclico C ₂₁	T ₂₁	C ₂₁ H ₃₈	Norhopano C ₂₉	H ₂₉	C ₂₉ H ₅₀
Terpano tricíclico C ₂₃	T ₂₃	C ₂₃ H ₄₂	Hopano C ₃₀	H ₃₀	C ₃₀ H ₅₂
Terpano tricíclico C ₂₄	T ₂₄	C ₂₄ H ₄₄	Moretano C ₃₀	M ₃₀	C ₃₀ H ₅₂
Terpano tricíclico C ₂₅	T ₂₅	C ₂₅ H ₄₆	Homohopanos C ₃₁	H ₃₁	C ₃₁ H ₅₄
Terpano tricíclico C ₂₆	T ₂₆	C ₂₆ H ₄₈	Bishomohopanos C ₃₂	H ₃₂	C ₃₂ H ₅₆
Gammacerano C ₃₀	G ₃₀	C ₃₀ H ₅₂	Trishomohopano C ₃₃	H ₃₃	C ₃₃ H ₅₈

1.1.2.4 Esteranos.

Finalmente, los marcadores biológicos conocidos como esteranos (Fig. 3) son moléculas nafténicas con una estructura basada en cuatro anillos, asociadas a organismos eucariotas (Rangel *et al.* 2017). Estos se encuentran como esteroides en algas, animales y plantas superiores por lo que proporcionan información sobre la materia orgánica precursora (Killops y Killops 2005). Los esteranos más utilizados en geoquímica orgánica contienen 27, 28 y 29 átomos de carbono denominándose colestanos, ergostanos y estigmastanos, respectivamente (Peters *et al.* 2005; Orea *et al.* 2021). Bajo ciertas condiciones los esteranos sufren transposiciones de los grupos metilo, catalizados por minerales de arcilla, adoptando la configuración más estable termodinámicamente, lo cual da lugar a compuestos conocidos como diasteranos (Escobar *et al.* 2012).

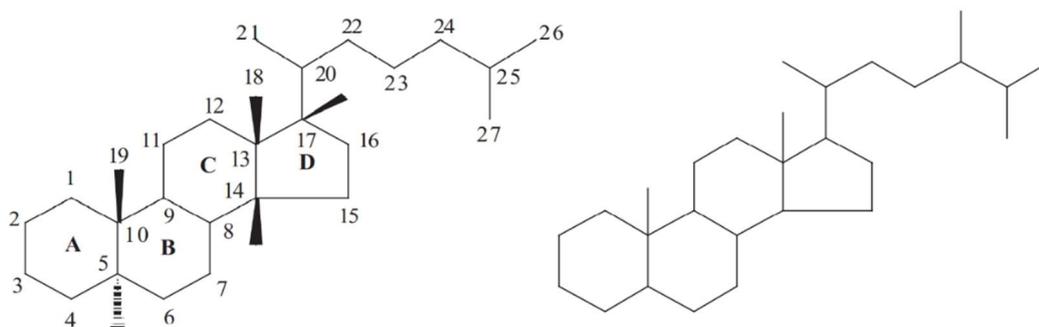


Figura 3. Estructuras de los esteranos conocidos como colestano (izquierda) y ergostano (derecha). Tomado de Peters *et al.* 2005.

Por su parte, los pregnanos también pertenecen a este grupo de biomarcadores, pero se caracterizan por un número inferior de carbonos en la cadena alifática asociada al tetraciclo (Rangel *et al.* 2017). La simbología y nomenclatura utilizada en la identificación de los pregnanos, esteranos y diasteranos se presenta en la Tabla 5.

Tabla 5. Nombres, símbolos y fórmulas de los esteranos identificados.

Nombre	Símbolo	Fórmula	Nombre	Símbolo	Fórmula
14 β -pregnano C ₂₀	P ₂₀	C ₂₁ H ₃₆	20R-14 α -colestano C ₂₇	S ₂₇ (α R)	C ₂₇ H ₄₈
14 β -pregnano C ₂₁	P ₂₁	C ₂₂ H ₃₈	20S-14 α -ergostano C ₂₈	S ₂₈ (α S)	C ₂₈ H ₅₀
14 β -pregnano C ₂₂	P ₂₂	C ₂₃ H ₄₀	20R-14 β -ergostano C ₂₈	S ₂₈ (β R)	C ₂₈ H ₅₀
20S-13 β -diasterano C ₂₇	D ₂₇ (β S)	C ₂₇ H ₄₈	20S-14 β -ergostano C ₂₈	S ₂₈ (β S)	C ₂₈ H ₅₀
20R-13 β -diasterano C ₂₇	D ₂₇ (β R)	C ₂₇ H ₄₈	20R-14 α -ergostano C ₂₈	S ₂₈ (α R)	C ₂₈ H ₅₀
20S-13 α -diasterano C ₂₇	D ₂₇ (α S)	C ₂₇ H ₄₈	20S-14 α -estigmastano C ₂₉	S ₂₉ (α S)	C ₂₉ H ₅₂
20R-13 α -diasterano C ₂₇	D ₂₇ (α R)	C ₂₇ H ₄₈	20R-14 β -estigmastano C ₂₉	S ₂₉ (β R)	C ₂₉ H ₅₂
20S-14 α -colestano C ₂₇	S ₂₇ (α S)	C ₂₇ H ₄₈	20S-14 β -estigmastano C ₂₉	S ₂₉ (β S)	C ₂₉ H ₅₂
20R-14 β -colestano C ₂₇	S ₂₇ (β R)	C ₂₇ H ₄₈	20R-14 α -estigmastano C ₂₉	S ₂₉ (α R)	C ₂₉ H ₅₂
20S-14 β -colestano C ₂₇	S ₂₇ (β S)	C ₂₇ H ₄₈			

1.1.3 Fracción Aromática.

La segunda porción del petróleo, si consideramos como propiedad a la polaridad creciente, es la fracción aromática y está conformada por un grupo de moléculas que presentan aromaticidad. Entre esos compuestos podemos mencionar a los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) y a los biomarcadores monoaromáticos (MAS) y triaromáticos (TAS), siendo estos últimos menos abundantes que sus pares alifáticos (Sivan *et al.* 2008). Con respecto a los HAPs no son considerados biomarcadores ya que su origen es inespecífico, es decir, no se puede trazar con certeza una ruta paleobiogeoquímica que indique los precursores y/o intermediarios hasta llegar a ellos (Summons y Lincoln 2012). Sin embargo, también son una herramienta útil en esta disciplina ya que proporcionan valiosa información. Por ejemplo, la relación de diagnóstico (RD) del dibenzotiofeno (DBT) con el fenantreno (Ph) representada en función del cociente P/F es utilizada para sugerir la litología de la roca generadora (Hughes *et al.* 1995; Walters *et al.* 2018). Además, los metilfenantrenos son utilizados como parámetros de madurez y experimentalmente se correlacionan con la reflectancia de la vitrinita (Ro) para determinar la evolución térmica de los crudos (Abdulazeez y Fantke 2017). Por lo tanto, dentro de la geoquímica orgánica estas moléculas son conocidas como marcadores aromáticos y en la Tabla 6 se presentan aquellas que fueron integradas en este trabajo.

Tabla 6. Nombres, símbolos y fórmulas de los HAPs identificados.

Nombre	Símbolo	Fórmula	Nombre	Símbolo	Fórmula
naftaleno	N	C ₁₀ H ₈	2,3,6 trimetilnaftaleno	TMN	C ₁₃ H ₁₄
2-metilnaftaleno	2-MN	C ₁₁ H ₁₀	1,2,7 trimetilnaftaleno	TMN	C ₁₃ H ₁₄
1-metilnaftaleno	1-MN	C ₁₁ H ₁₀	1,2,6 trimetilnaftaleno	TMN	C ₁₃ H ₁₄
2-etilnaftaleno	2-EN	C ₁₂ H ₁₂	1,2,4 trimetilnaftaleno	TMN	C ₁₃ H ₁₄
1-etilnaftaleno	1-EN	C ₁₂ H ₁₂	1,2,5 trimetilnaftaleno	TMN	C ₁₃ H ₁₄
2,6 + 2,7 dimetilnaftaleno	DMN	C ₁₂ H ₁₂	fenantreno	Ph	C ₁₄ H ₁₀
1,3 + 1,7 dimetilnaftaleno	DMN	C ₁₂ H ₁₂	3-metilfenantreno	3-MP	C ₁₅ H ₁₂
1,6 dimetilnaftaleno	DMN	C ₁₂ H ₁₂	2-metilfenantreno	2-MP	C ₁₅ H ₁₂
1,4 + 2,3 dimetilnaftaleno	DMN	C ₁₂ H ₁₂	9-metilfenantreno	9-MP	C ₁₅ H ₁₂
1,5 dimetilnaftaleno	DMN	C ₁₂ H ₁₂	1-metilfenantreno	1-MP	C ₁₅ H ₁₂
1,2 dimetilnaftaleno	DMN	C ₁₂ H ₁₂	dibenzotiofeno	DBT	C ₁₂ H ₈ S
1,3,7 trimetilnaftaleno	TMN	C ₁₃ H ₁₄	4-metildibenzotiofeno	4-MeDBT	C ₁₃ H ₁₀ S
1,3,6 trimetilnaftaleno	TMN	C ₁₃ H ₁₄	2 + 3-metildibenzotiofeno	2+3-MeDBT	C ₁₃ H ₁₀ S
1,3,5 trimetilnaftaleno	TMN	C ₁₃ H ₁₄	1-metildibenzotiofeno	1-MeDBT	C ₁₃ H ₁₀ S

1.2 Biomarcadores: caracterización de yacimientos.

La química del petróleo está asociada inherentemente a la materia orgánica de la que proviene. Esta herencia está reflejada principalmente en los biomarcadores, compuestos que pueden ligarse de forma directa con sus precursores biológicos y cuyo esqueleto se preserva de tal forma que es reconocible a pesar de haber estado sometida a altas presiones y temperaturas (Peters *et al.* 2005; Costa de Sousa *et al.* 2022). En comparación a los n-alcános e HAPs, las concentraciones de los biomarcadores son bajas, por lo general, en el orden de las partes por millón. Sin embargo, pueden ser detectados mediante el uso de la espectrometría de masas acoplada a la cromatografía de gases (GC/MS; Walters *et al.* 2018; Rodríguez *et al.* 2020). Debido a la variedad de condiciones geológicas bajo las cuales se forma el petróleo, cada tipo de crudo exhibe una huella “biomarcadora” o “protobiogénica” única que lo identifica. Es decir, una combinación de moléculas única que varía en mayor o menor medida dependiendo de las condiciones depositacionales que gobernaron en la cuenca, yacimiento y/o pozo petrolífero por lo cual pueden ser individualizados (Adedosu *et al.* 2012; Lorenzo *et al.* 2018). Además, este patrón característico de marcadores biológicos permite sugerir la naturaleza de la materia orgánica, el ambiente de depositación, la madurez térmica, la litología de la roca generadora (Fang *et al.* 2019). En esta investigación se plantea que a partir de la determinación de los biomarcadores en 15 muestras de crudo obtenidas a partir de diversos yacimientos de la Cuenca Austral se podría generar una base de datos preliminar de los pozos petrolíferos respectivos. Esto permitiría obtener información del tipo de roca madre y materia orgánica, de la presencia o no de oxígeno, si acontecieron procesos paleobiodegradativos, entre otros. La caracterización de yacimientos petrolíferos mediante estudios geoquímicos no convencionales empleando biomarcadores ha sido poco desarrollada en la Cuenca Austral (Cagnolatti y Curia 1990; Cagnolatti *et al.* 1996). Esto se debe en parte a que muchos petróleos extraídos de sus unidades reservorios son de alta a muy alta madurez térmica y en general presentan baja concentración de marcadores biológicos (Rodríguez *et al.* 2008). Por lo tanto, un conocimiento más profundo de los sistemas productivos a través de estos análisis siempre que sean posibles permitiría el desarrollo de herramientas para mejorar la producción de los yacimientos de esta cuenca, es decir, un aporte complementario a los resultados generados en otras disciplinas de esta ciencia como la Geofísica, la Geoquímica Inorgánica y la Geoquímica Orgánica que derivan en un estudio integral del yacimiento analizado.

1.2.1 Relaciones de diagnóstico.

La concentración absoluta de los biomarcadores, n-alcanos e HAPs se determina en las muestras de crudo cuando se trabaja con estándares de referencia (Peters *et al.* 2005; Lundberg 2019). Sin embargo, debido a los costos de los mismos también se pueden determinar las composiciones relativas. La naturaleza compleja del petróleo determina que los valores de concentración oscilen entre réplicas de una misma muestra, por lo tanto, para solucionar este inconveniente se calculan unos parámetros conocidos como RDs (Tabla 7; Wang *et al.* 2006; Yang *et al.* 2023). Con este procedimiento, aunque las concentraciones independientes de las moléculas analizadas fluctúen, se asume que las RDs permanecen constantes. Esto permite contrastar muestras originarias de un mismo pozo para ver si hay variabilidad en el tiempo o crudos que provienen de pozos y/o yacimientos diferentes para caracterizarlas en términos geoquímicos (Killops y Killops 2005). El uso de las RDs complementa los métodos existentes de caracterización de crudos, pero tiene sus propias ventajas (Lundberg 2019). La distribución de los n-alcanos, compuestos aromáticos y biomarcadores es específica para cada fuente, es decir, difieren de un crudo a otro. Además, las RDs determinadas son proporciones relativas y están sujetas a pocas interferencias de las fluctuaciones de la concentración de los compuestos individuales. Por consiguiente, pueden reflejar con mayor precisión las diferencias de los compuestos analizados entre las muestras (Kienhuis *et al.* 2019). En la Tabla 7 se presentan algunas de las RDs empleadas en este estudio para caracterizar cada uno de los crudos y evaluar su estabilidad en el tiempo a partir de los pozos de los que fueron extraídos.

Tabla 7. Relaciones de diagnóstico empleadas en el estudio de biomarcadores.

RDs	Fórmula	Utilidad
P/F	= pristano / fitano	ambiente de depositación
P/n-C ₁₇	= pristano / heptadecano	biodegradación
F/n-C ₁₈	= fitano / octadecano	biodegradación
n-C ₂₉ /n-C ₁₇	= nonacosano / heptadecano	tipo de materia orgánica
H ₂₉ / H ₃₀	= norhopano C ₂₉ / hopano C ₃₀	tipo de litología
M ₃₀ / H ₃₀	= moretano / hopano C ₃₀	tipo de litología
IMP	= (2-MP + 3-MP) x 1,5 / P + 9-MP + 1-MP	estado de madurez
Rc	= 0,55 x IMP + 0,44	estado de madurez

IMP = índice de metilfenantrenos, MP = metilfenantrenos, Rc = reflectancia de vitrinita calculada.

1.3 Biomarcadores: estabilidad ambiental.

El petróleo es el recurso natural no renovable más utilizado por el ser humano. Muchas actividades industriales lo utilizan como fuente de energía o materia prima para miles de sustancias y productos de uso cotidiano o industrial (Cortes *et al.* 2010). Los depósitos de combustibles fósiles no están distribuidos de forma equitativa en el planeta, pero su demanda es elevada especialmente en la mayoría de los países industrializados, por lo que el transporte internacional a través del mundo requiere principalmente de barcos. En consecuencia, este consumo excesivo de petróleo genera impactos negativos sobre el ser humano y el ambiente, ya sea de forma indirecta, por las emisiones de CO₂, o directamente por los posibles vertidos de crudo y/o sus derivados (Zhang *et al.* 2015). Parte de la legislación vigente en materia ambiental busca establecer el grado de contaminación que posee un ecosistema sometido a una actividad industrial como a determinar su origen (Han *et al.* 2018). En el caso particular de la Argentina esta situación se contempla en la Ley de Hidrocarburos (17.319) para contaminaciones con petróleo. Debido a esto la implementación de la caracterización geoquímica de hidrocarburos de diferentes procedencias serviría para dar respuesta a problemáticas ambientales vinculadas con el derrame accidental y/o intencional de este recurso. Además, incluiría aquellos ilícitos que impliquen el hurto de petróleos en cualquier punto de las instalaciones pertenecientes a las operadoras que durante el proceso podrían derivar en el primer punto (Orta-Martínez *et al.* 2018). Esto permitiría que las empresas petroleras involucradas en los siniestros se hagan responsables de los daños causados a partir de la remediación de los emplazamientos afectados y el pago de las multas respectivas. Por otro lado, toda persona sospechosa de la sustracción, tenencia, y distribución ilegal de crudo podría ser enjuiciada (Arekhi *et al.* 2021). En otras palabras, esto puede extenderse a la comercialización fraudulenta de crudos y derivados porque permite identificarlos bajo condiciones de procedencia dudosa y/o incautamiento (Yavari *et al.* 2015). Finalmente, generaría una mejor comprensión del comportamiento de los hidrocarburos en los ecosistemas y se llevaría a cabo un mejor seguimiento de los procesos de meteorización en una amplia variedad de condiciones ambientales (Rodríguez *et al.* 2018).

1.3.1 Meteorización.

Cuando se produce un vertido de petróleo inicia un mecanismo de defensa natural en los ecosistemas afectados conocido como meteorización, el cual promueve la remediación natural de las zonas afectadas por los componentes del crudo (Wang *et al.* 2007). La meteorización es un proceso físico, geoquímico y biológico que altera la composición del crudo (Salat *et al.* 2020). Tanto en la geoquímica del petróleo como en los estudios de impacto ambiental, el conocimiento de mecanismos, los tiempos de permanencia y los intermediarios químicos son esenciales para describir las bases científicas y técnicas de este fenómeno (Reyes *et al.* 2014). Estudios recientes informan sobre los mecanismos implicados en la degradación del petróleo, y es bien sabido que cada hidrocarburo tiene pasos únicos en su proceso de degradación. Estos procesos no sólo están asociados a las características fisicoquímicas del crudo, sino también influenciados por los factores biofísico-geoquímicos alrededor de la zona afectada (Ron y Rosenberg 2014). Todos los componentes del petróleo, incluidos los biomarcadores pueden ser alterados física y geoquímicamente por factores bióticos y abióticos aún en la roca yacimiento, desde las etapas exploratorias hasta el transporte y posibles vertidos (Joo *et al.* 2013). Este proceso de meteorización incluye fenómenos tales como la biodegradación, la dispersión, la emulsión, la evaporación, la fotooxidación y la depositación que actúan sinérgicamente, descomponiendo, deteriorando u oxidando las moléculas orgánicas. También es posible la adsorción del petróleo o sus derivados cuando se agregan a las partículas de material suspendidas en la columna de agua o distribuidas en el suelo (Cai *et al.* 2013; Garcia *et al.* 2019). En la Tabla 8 se presenta una breve descripción de los procesos mencionados cuando los crudos son derramados sobre cuerpos de agua o sistemas de tipo suelo.

Tabla 8. Procesos de que actúan sobre vertidos de petróleo. Adaptado de Reyes *et al.* 2014.

Proceso	Tipo	Mecanismo	Efecto
Adsorción	Fisicoquímico	Interacciones electroestáticas	Adhesión del crudo a partículas en suspensión.
Biodegradación	Bioquímico	Oxidación/descomposición por microorganismos	Modificaciones fisicoquímicas de las moléculas.
Dispersión	Físico	Turbulencia del agua	Separación de la mancha de petróleo en gotas.
Disolución	Fisicoquímico	Temperatura y turbulencia del agua	Solubilización de componentes del petróleo.
Emulsificación	Fisicoquímico	Temperatura y turbulencia del agua	Gotas de crudo en agua (mezclas metaestables).
Evaporación	Fisicoquímico	Temperatura y turbulencia del agua	Volatilización de los componentes del crudo.
Fotooxidación	Fisicoquímico	Acción de la luz, especialmente radiación ultravioleta y oxígeno	Ruptura de los hidrocarburos en moléculas pequeñas.

La meteorización del petróleo puede evaluarse de tres maneras diferentes. En primer lugar, por la presencia o ausencia de sus componentes. En segunda instancia, por la abundancia molecular relativa del petróleo. Por último, de forma paramétrica, utilizando relaciones entre alturas, áreas o concentraciones de biomarcadores y/o compuestos de interés geoquímico conocidas como RDs (Stout y Wang 2016). Esto constituye la base de los análisis ambientales relacionados con vertidos de petróleo, ya que los biomarcadores tienen la capacidad de resistir bajo la intemperie. Además, pueden vincular potenciales fuentes de contaminación o diferenciar entre distintos tipos de crudos involucrados en estos sucesos (John *et al.* 2018). En la mayoría de los casos, la coincidencia o no en la distribución de biomarcadores, es una fuerte evidencia para la correlación positiva o negativa entre el crudo derramado y las fuentes sospechosas. Sin embargo, lo expuesto anteriormente no es concluyente, debido a que, en las zonas de intemperización, los patrones de distribución se modifican. Esto da lugar a una pérdida de la información original, haciendo más difícil la correlación y generando la necesidad del uso de otras herramientas (Wang y Fingas 2003; Lobao *et al.* 2022). La meteorización afecta el estado de diferentes biomarcadores y compuestos del crudo, y su abundancia molecular indica el deterioro y el tiempo de permanencia de los mismos (Stout y Wang 2007).

En general, los biomarcadores retienen gran cantidad de información del crudo original, y esta similitud estructural revela información bien específica sobre la fuente del crudo derramado. En determinadas ocasiones las muestras de crudo que se comparan son químicamente similares, es decir, los perfiles de hidrocarburos exhiben pocas variaciones entre ellos lo cual también representa una dificultad para resolver el problema. Además, hay situaciones en las que existe más de una fuente sospechosa responsable de un derrame accidental o intencional de hidrocarburos (Wang *et al.* 2000; Oliveira *et al.* 2020). Por otro lado, las características químicas de la fuente y de los biomarcadores persistentes a la meteorización, constituyen un aporte crítico para las investigaciones forenses ambientales al momento de determinar la fuente y correlacionar crudos (Wang *et al.* 2001; Yang *et al.* 2023). Estas problemáticas pueden ser resueltas mediante el examen y la comparación de los patrones de biomarcadores y sus perfiles debido a que son ampliamente utilizados para la correlación de petróleos en los estudios forenses ambientales.

1.4 Marco geológico.

La Cuenca Austral se formó durante el Triásico-Jurásico y se ubica en el extremo sur de la Patagonia (Fig. 4). Hacia el norte limita contra el macizo del Deseado, un alto estructural emplazado en el centro-norte de la provincia de Santa Cruz. Hacia el noroeste se conecta con la parte occidental de la cuenca del Golfo San Jorge la cual se sitúa entre el norte de la provincia de Santa Cruz y el sur de la provincia de Chubut (Ramos *et al.* 2019). Un cuarto de la cuenca está en territorio chileno, en la isla de Tierra del Fuego y al norte del estrecho de Magallanes y el resto en Argentina abarcando una superficie de 162.000 km² (Aramendia *et al.* 2018). Ésta posee una plataforma estable (territorio continental) que cubre una faja de aproximadamente 600 km de largo por un máximo de 150 km de ancho, adosada al litoral marítimo de las provincias de Santa Cruz y Tierra del Fuego (Barberón *et al.* 2015). Le sigue el sector costa afuera (off-shore), que cubre todo el litoral marítimo, desde la costa hasta el Alto de Dungeness en Argentina y parte del Estrecho de Magallanes en Chile. Continúa con un talud y cuenca oceánica ubicados ya en el centro oeste de la provincia, documentando en el sector más profundo de la cuenca, abundantes manifestaciones de hidrocarburos (Zerfass *et al.* 2017).

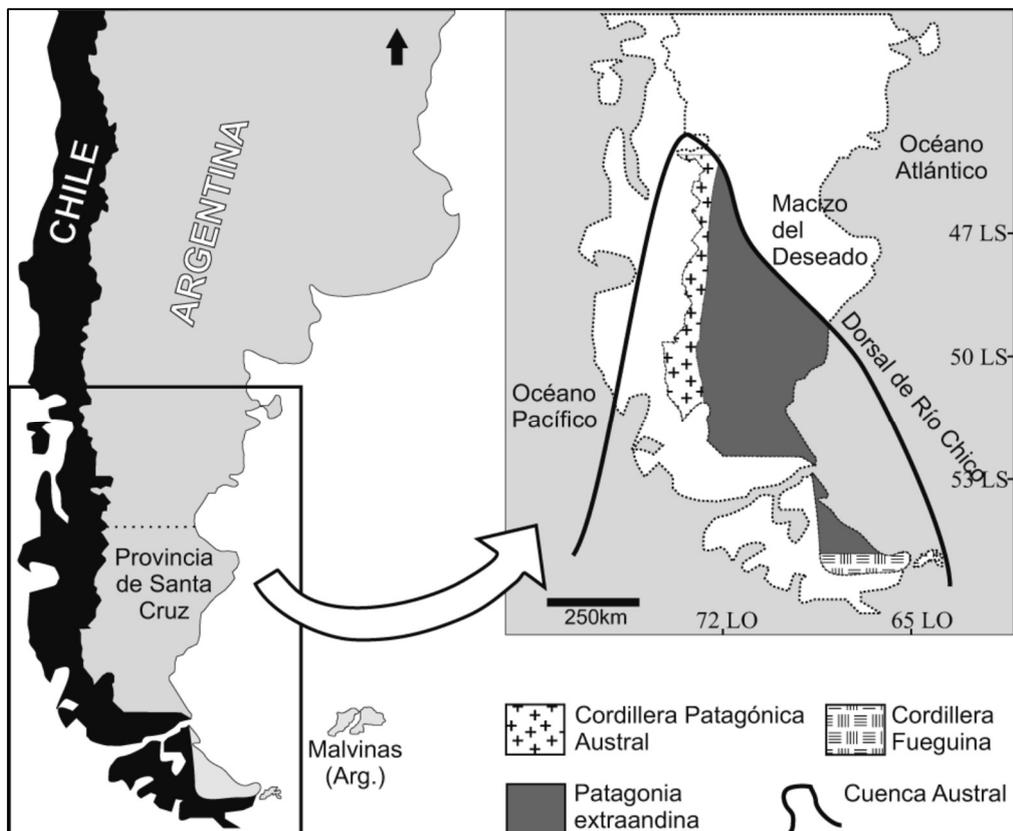


Figura 4. Ubicación geográfica de la Cuenca Austral y provincias geológicas en las que ésta se desarrolla. Tomado de Richiano *et al.* 2012.

El desarrollo de la Cuenca Austral está fuertemente ligado a la evolución geodinámica de la curvatura de los Andes más meridionales (lado cóncavo), mientras que el sector bisagra contiene el depocentro más grueso (Diraison *et al.* 2000). Tras la acreción cratónica de finales del Paleozoico-Triásico y consolidación del basamento (Giacosa *et al.* 2012), un evento extensional del Jurásico estableció el sustrato de la cuenca. Durante la extensión del Gondwana, la cuenca oceánica de Rocas Verdes se abrió a lo largo del margen del continente (Calderón *et al.*, 2016). Además, un sistema regional de fosas de orientación N-S a NE-SW con relleno de sinrift de secuencias continentales y volcánicas afectó a toda la cuenca (Cuitiño *et al.* 2019). La etapa de rift de sedimentación en la Cuenca Austral se produjo durante el final del Jurásico superior y principios del Cretácico. Esta fase extensional corresponde a la Fm Tobífera, la cual presenta un espesor variable de entre 100 y más de 1000 m, y se compone principalmente de secuencias volcano-sedimentarias (Poiré y Franzese, 2010). Sobre este complejo se encuentra la Fm Springhill, que representa el relleno transgresivo inicial de las fosas y semifosas (Cuitiño *et al.* 2019). Esta unidad se definió por primera vez en estudios del subsuelo y representa el yacimiento convencional más importante de la Cuenca Austral (Schwarz *et al.* 2011). Después de la fase de ruptura en el Jurásico tardío, se inició en la cuenca un ciclo tectónico transgresivo caracterizado con la depositación de la Fm Inoceramus Inferior compuesta de lutitas ricas en materia orgánica (Gallardo 2014). La fase de hundimiento continuó durante el Cretácico medio con la depositación de la Fm Margas Verdes, representada por lutitas calcáreas y argilitas marinas, señalando el inicio de un nuevo ciclo tectónico. Las unidades reservorios terciarias de la cuenca están representadas por areniscas típicas en dos unidades: Magallanes Inferior (Paleoceno-Eoceno) y Magallanes Superior (Eoceno tardío - Mioceno temprano). La primera descansa de manera inconforme sobre el Cretácico y está compuesto por areniscas glauconíticas y de cuarzo, y lutitas, depositadas en un entorno marino (Mpodozis *et al.* 2011). La segunda está compuesta por conglomerados, areniscas, lutitas y lechos de lignito, depositada en un entorno fluvial a marginal marino (Barberón *et al.* 2015). La formación del Mioceno suprayacente está representada por depósitos continentales de la Fm Santa Cruz. En la Figura 5 se observa un diagrama estratigráfico de la Cuenca Austral para diferentes localidades de esta en el cual se observan las unidades tradicionales del subsuelo.

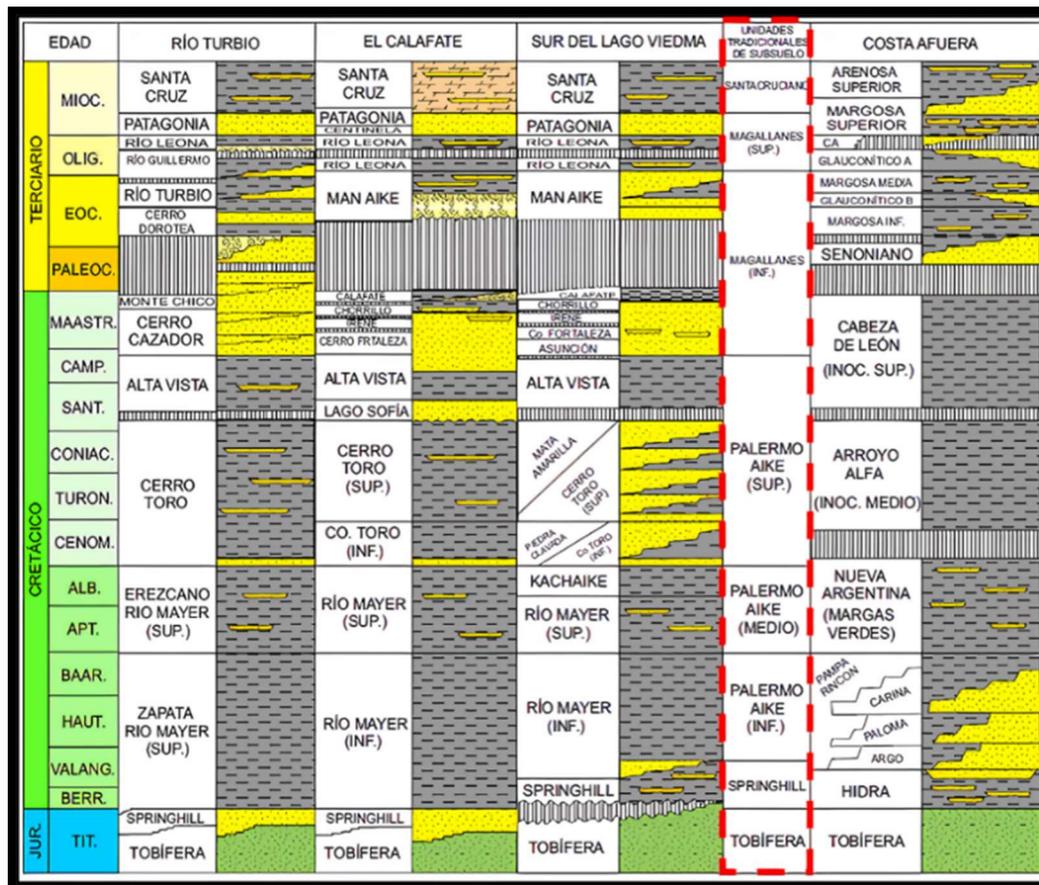


Figura 5. Diagrama estratigráfico de diferentes localidades de la Cuenca Austral. Adaptado de Schiuma *et al.* 2018.

A partir de algunas evidencias que surgen de correlaciones entre rocas madre - hidrocarburos, se han reconocido seis sistemas petrolíferos en la Cuenca Austral, de los cuales tres se clasifican como conocidos: “Palermo Aike/Inoceramus Inferior - Springhill”, “Margas Verdes - Magallanes Inferior” y Tobífera – Tobífera/Springhill (Rodríguez *et al.* 2008). La Fm Springhill es la roca reservorio principal de la cuenca, conocida desde la década de los cuarenta aportó prácticamente la totalidad de los recursos hidrocarbúferos descubiertos hasta la fecha, sin embargo, existen varias unidades reservorio de petróleo y gas en la Fm Magallanes Inferior (Cagnolatti y Miller 2002). Estudios geoquímicos recientes realizados sobre petróleos de diferentes reservorios de la Fm. Springhill y la Fm. Magallanes Inferior evidencian que estos tienen similitudes y diferencias. En varios casos es difícil determinar si estas diferencias se deben al aporte de distintas rocas generadoras o a otros factores como: variaciones de las facies generadoras, grados de madurez térmica, procesos de alteración en el reservorio, cambios y aportes menores producidos durante la migración y finalmente problemas de muestreo (Rodríguez *et al.* 2008).

Durante la evolución de la cuenca se produjo un progresivo enterramiento de las rocas madre que favoreció la generación de hidrocarburos. La Fm Palermo Aike/Inoceramus Inferior se caracterizó por un querógeno mixto (tipo II/III) que se determinó a partir de los resultados de los índices de hidrógeno y oxígeno obtenidos por pirólisis rock - eval (Belotti *et al.* 2014). La acumulación de este tipo de materia orgánica está relacionada con el impacto anóxico en la franja de hundimiento de la losa sudamericana (Legarreta y Villar 2011). En este sentido, las pelitas generadoras de la Fm Margas Verdes han sido correlacionadas con petróleos marinos en el sector sur de la cuenca (Pittion y Gouadain, 1992; Pittion y Arbe 1999). Por otro lado, la roca generadora conocida como Serie Tobífera tiene asociada facies que se acumularon bajo condiciones lacustres restringidas dan lugar a querógenos de tipo III y en menor medida de tipo I (Legarreta y Villar 2011).

1.5 Planteo del problema.

La Cuenca Austral, de naturaleza gasífera presenta numerosos yacimientos de hidrocarburos livianos, producto de su compleja historia geológica. Actualmente se mantiene en constantes planes de desarrollo con el objetivo de descubrir y producir las reservas de petróleo que posee. Sin embargo, la información relacionada con los biomarcadores de los crudos ha sido poco desarrollada en los últimos 30 años en esta zona. En este trabajo se plantea como hipótesis que cada crudo extraído de un pozo petrolífero posee una firma química única y estable formada por un conjunto o patrón de biomarcadores que permitirán caracterizar geoquímicamente las muestras de crudo. Además, evaluar su comportamiento en el tiempo permitirá o no garantizar la reproducibilidad de las mismas. Finalmente, se desarrollará un análisis de clúster para conocer el grado de emparentamiento de los crudos en toda la cuenca. Si estos resultados son positivos tienen el potencial de generar una base de datos que permita darle trazabilidad a cada uno los crudos de la cuenca con su consecuente aplicación en litigios por sustracción, transporte, almacenamiento y distribución de hidrocarburos robados. Por otro lado, también se evaluará la recalcitrancia de estos biomarcadores frente a la meteorización cuando los crudos son expuestos a condiciones de laboratorio por un año en reactores con agua de mar y suelo. Si estas moléculas permanecen estables durante el tiempo definido, su comportamiento podría extrapolarse a situaciones de contaminación ambiental por vertidos accidentales o intencionales de crudo, por lo tanto, encontrar los responsables que deberían responder ante la justicia.

1.6 Objetivo general.

Evaluar la distribución de biomarcadores en petróleos provenientes de diferentes yacimientos de la Cuenca Austral, provincia de Santa Cruz con fines de generar información conducente a ser aplicada en la identificación de posibles derrames en el ambiente.

1.6.1 Objetivos específicos.

OE1: Evaluar los perfiles de biomarcadores en muestras de crudos provenientes de los yacimientos Del Mosquito, Campo Indio, Cañadón Salto y La Maggie, vinculados a la Fm Springhill, y los yacimientos Agua Fresca y María Inés asociados a la Fm Magallanes Inferior.

OE2: Evaluar el origen de los crudos asociados a los diferentes yacimientos estudiados en función de los perfiles de biomarcadores encontrados.

OE3: Conocer la estabilidad ambiental de los diferentes biomarcadores encontrados en las muestras de crudo estudiadas.

1.7 Hipótesis.

H1: El conjunto de biomarcadores de una muestra de hidrocarburos constituye una huella dactilar o firma química única para cada crudo y su composición no varía dentro de un yacimiento geológico en escalas de tiempo humanas.

H2: Los biomarcadores tienen la capacidad de resistir los procesos de meteorización en menor o mayor medida en base a las condiciones del ambiente, tipo de sistema impactado y tiempo de permanencia de los crudos en el mismo.

H3: Los biomarcadores tienen el potencial como herramienta para resolver problemáticas vinculadas con el derrame accidental y/o intencional de hidrocarburos y, además, solucionar litigios por hurtos de este recurso.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se describen los procedimientos que se llevaron a cabo con el propósito de alcanzar los objetivos planteados en esta investigación.

2.1 Muestras de crudo.

Para el desarrollo de este estudio se seleccionaron 15 pozos petrolíferos repartidos en seis yacimientos ubicados estratégicamente en la Cuenca Austral (Fig. 6). Prácticamente la totalidad de las muestras de crudo fueron suministradas por la Compañía General de Combustibles (CGC). Solamente aquellas muestras de hidrocarburos extraídas del yacimiento Del Mosquito fueron aportadas por la empresa Fomicruz Sociedad del Estado. Además, solamente de cinco pozos se obtuvieron cuatro muestras de crudo en el período de un año, ya que debido a situaciones imprevistas para las otros se accedió solamente a 2 o 3 muestras. En la Tabla 9 se presentan en detalle el nombre y cantidad de muestras, sus respectivos yacimientos, formaciones geológicas y profundidades de punzado.

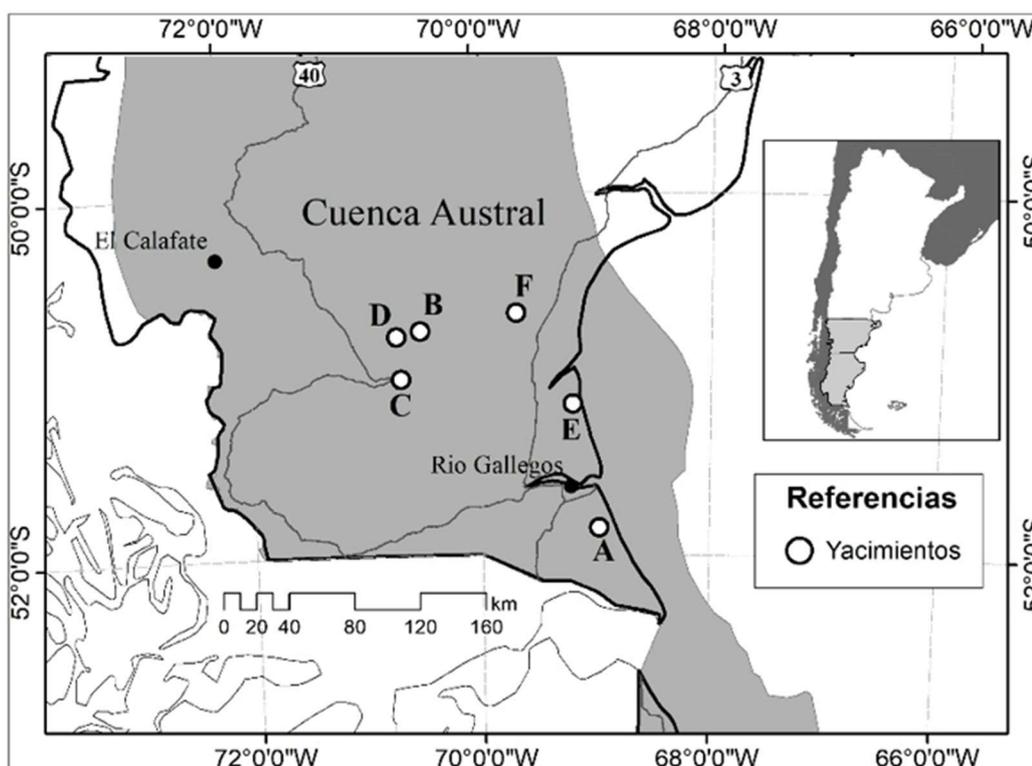


Figura 6. Extracto del mapa de la Cuenca Austral donde se indican los yacimientos estudiados. Del Mosquito (A), Agua Fresca (B), María Inés (C), Campo Indio (D), Cañadón Salto (E) y La Maggie (F).

Tabla 9. Descripción de las muestras bajo estudio.

<i>Nombre</i>	<i>Muestras</i>	<i>Yacimiento</i>	<i>Formación</i>	<i>Punzado</i>	<i>Coordenadas</i>	<i>Coordenadas</i>
AC	4	Del Mosquito	Springhill	1300 m	51° 51' 16" S	68° 57' 42" W
AS	4	Del Mosquito	Springhill	1300 m	51° 53' 03" S	68° 58' 31" W
AN	4	Del Mosquito	Springhill	1300 m	51° 47' 47" S	68° 59' 01" W
BI	3	Agua Fresca	Magallanes Inferior	1400 m	50° 44' 41" S	70° 30' 60" W
BM	2	Agua Fresca	Magallanes Inferior	1400 m	50° 46' 01" S	70° 30' 20" W
BS	4	Agua Fresca	Magallanes Inferior	1400 m	50° 45' 29" S	70° 33' 11" W
CI	2	María Inés	Magallanes Inferior	1600 m	51° 02' 21" S	70° 37' 38" W
CO	3	María Inés	Magallanes Inferior	1650 m	50° 59' 58" S	70° 45' 18" W
DB	3	Campo Indio	Springhill	3000 m	50° 47' 01" S	70° 43' 18" W
DA	4	Campo Indio	Springhill	3000 m	50° 46' 43" S	70° 43' 34" W
EB	2	Cañadón Salto	Springhill	1320 m	51° 10' 34" S	69° 11' 24" W
EA	2	Cañadón Salto	Springhill	1320 m	51° 08' 54" S	69° 12' 44" W
FI	3	La Maggie	Springhill	1500 m	50° 38' 47" S	69° 40' 53" W
FM	2	La Maggie	Springhill	1500 m	50° 39' 18" S	69° 41' 23" W
FS	2	La Maggie	Springhill	1500 m	50° 39' 36" S	69° 41' 11" W

Las muestras fueron recolectadas y transportadas al laboratorio en botellas de vidrio (color ámbar) de un litro de capacidad previamente lavadas. La coloración caramelo de los frascos previno el desarrollo de reacciones fotoquímicas sobre los hidrocarburos. Durante el llenado de las botellas, se evitó la formación de una cámara de aire para minimizar el impacto del oxígeno en la estabilidad de las muestras y la aparición de procesos biodegradativos estimulados por un microambiente óxico. Finalmente, fueron almacenadas en un lugar oscuro y seco a temperatura ambiente hasta la realización de los análisis dentro en las siguientes 72 horas.

Las técnicas utilizadas para acondicionar y analizar las muestras de crudo fueron divididas en base a los objetivos específicos de la investigación debido a que los mismos implicaron estrategias de trabajo diferentes. En primer lugar, se presentan las técnicas experimentales para determinar los perfiles de biomarcadores de los crudos estudiados y establecer su grado de parentesco en función del yacimiento, la formación geológica y el número de muestreos realizados durante la experiencia. En segunda instancia se desarrollan las metodologías necesarias para evaluar la estabilidad ambiental de los marcadores biológicos de una de las muestras de crudo en suelo y agua de mar.

2.1.1 Determinación de compuestos de interés.

2.1.1.1 Acondicionamiento de las muestras de crudo.

Teniendo en consideración la norma Texas TNRCC (1006), las muestras se acondicionaron mediante dos procesos de acuerdo con el tipo de análisis cromatográfico empleado. El primero de ellos implicó una dilución de los crudos (1/100) con n-pentano y posterior limpieza con un gramo de sílica gel para obtener finalmente una solución traslúcida. A partir de la misma se obtuvo posteriormente el cromatograma de iones totales (TIC), debido a esto se la definió como extracto TIC. En segundo lugar, se llevó a cabo el fraccionamiento de los crudos por cromatografía de adsorción sólido-líquido en columna, en hidrocarburos saturados, compuestos aromáticos y resinas-asfáltenos. Las muestras se sometieron a una separación en columna de vidrio (20 cm x 1,2 cm) empacada con 3 g de gel de sílice (activado a 150 °C durante un período de 24 horas en estufa), al que se le adicionó 50 mg de sulfato de sodio activado y 50 mg de alúmina activada en su parte superior. Se sembraron aproximadamente 100 μ L de crudo en la columna, luego se eluyeron sucesivamente con 10 mL de n-pentano y 10 mL de diclorometano, para obtener los extractos alifático y aromático, respectivamente, quedando retenidas en la columna las fracciones pesadas conocidas como resinas y asfáltenos (Fig. 7). Las fracciones alifática y aromática se concentraron por separado hasta 0,5 mL bajo corriente de nitrógeno, se transfirieron a un vial de cromatografía, y se almacenaron a -15 °C hasta su análisis.



Figura 7. Cromatografía en columna de una de las muestras de crudo.

2.1.1.2 Análisis cromatográfico de las muestras de crudo.

En base a las publicaciones de Stashenko *et al.* (2014) y Tomas *et al.* (2023), por cada muestra de crudo se inyectó en un cromatógrafo de gases (Fig. 8), 1 μL del extracto TIC en modo Split y un μL de los extractos alifático y aromático en modo Splitless. La separación se realizó en un equipo Agilent modelo 7890A, con un detector de espectrometría de masas de la misma marca (modelo 5975C). Se utilizó una columna HP5ms de 30 m de largo, con un diámetro interno de 0,32 mm y un espesor de película de 0,25 μm . La temperatura del inyector se ajustó a 290 $^{\circ}\text{C}$ y se utilizó helio como gas acarreador con una velocidad de flujo de 1,2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. El programa de temperatura utilizado fue el siguiente: temperatura inicial de 55 $^{\circ}\text{C}$ durante 2 min, seguido de una rampa de 6 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta alcanzar los 270 $^{\circ}\text{C}$, pasando directamente a otra rampa de 3 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta alcanzar 300 $^{\circ}\text{C}$, temperatura que se mantuvo durante 17 min. El tiempo total de corrida fue de 65 min. El detector de masas se utilizó con una temperatura de la fuente de iones y de la línea de transferencia de 230 $^{\circ}\text{C}$ y 180 $^{\circ}\text{C}$ respectivamente y una energía de impacto de 70 eV.



Figura 8. GC/MS de la FRSC - UTN.

El escaneo de masas entre 30 y 400 uma se realizó para obtener el cromatograma de iones totales (TIC) con el fin de determinar los isoprenoides acíclicos pristano y fitano y la distribución de n-alcános a partir del extracto TIC. Por su parte, los modos Full Scan (barrido de todos los iones) y SIM Scan (monitoreo de iones seleccionados) se utilizaron para analizar los iones $m/z = 128$ (naftaleno), 142 (metilnaftalenos), 156 (dimetilnaftalenos), 170 (trimetilnaftalenos), 178 (fenantreno), 184 (dibenzotiofeno y tetrametilnaftalenos), 192 (metilfenantrenos) y 198 (metildibenzotiofenos) en la fracción aromática, y los iones $m/z = 191$ (terpanos) y 217 (esteranos) en la fracción alifática, respectivamente. De esta manera se obtuvieron los fragmentogramas de interés correspondientes a cada muestra, haciendo uso del software “MSD ChemStation Data Analysis Application”. A partir de los tiempos de retención, bibliografía de referencia e integración manual de los picos se identificaron los n-alcános, HAPs y biomarcadores descriptos en los incisos 1.1.2 y 1.1.3.

2.1.1.3 Normalización de datos.

Las especies químicas de interés fueron integradas en los TICs y fragmentogramas correspondientes considerando el área bajo la curva de los picos que los identifican. Los valores obtenidos se sumaron generando un total que equivale al 100 % de los compuestos de interés. Luego, cada valor se dividió por el total para obtener la abundancia relativa (AR) de los n-alcános, pristano y fitano en el TIC y de los terpanos, esteranos y HAPs en sus fragmentogramas correspondientes (Ecuación 1). Los cálculos se efectuaron en una hoja de cálculo formato Excel Microsoft Office diseñada para una manipulación más sencilla de los datos. Por lo tanto, se validó así dicha hoja de cálculo y se cumplió con su uso.

$$(1) \quad AR = \left(\frac{\text{área bajo la curva del compuesto químico de interés}}{\text{sumatoria de las áreas de los compuestos químicos de interés}} \right) \cdot 100$$

2.1.1.4 Variabilidad de los muestreos de un mismo pozo en el tiempo.

Una vez determinadas las ARs de las especies químicas de interés para los n-alcenos, terpanos, esteranos y HAPs de los 15 crudos estudiados a lo largo de los cuatro muestreos, se procedió a calcular las RDs como figuran en la Tabla 7. Para verificar la reproducibilidad de los resultados obtenidos se calculó la desviación estándar relativa (RSD) de las ARs y las RDs (Ecuación 2). Si el RSD permanece por debajo del 14 % en todos los casos según se establece en la norma europea CEN/TR 15522-2, se puede establecer que no existe variabilidad entre los muestreos de un mismo pozo petrolífero y promediar sus valores para trabajar con mayor robustez. Cabe destacar que ese porcentaje se justifica debido a que se trabaja con muestras que están en contacto con diversos compartimentos ambientales, como sedimentos, aguas subterráneas, agua de formación, tanques de almacenamiento, entre otros (Kienhuis *et al.* 2019).

$$(2) \quad RSD = \left(\frac{\text{desviación estándar de la AR o RD}}{\text{promedio de la AR o RD}} \right) \cdot 100$$

2.1.1.5 Estadística multivariada.

Para establecer el grado de agrupamiento de las muestras de crudo de un mismo pozo a lo largo del tiempo se trabajó con estadística multivariada. Mediante el empleo del *Software Past 3* se llevaron a cabo un análisis de clúster de componentes principales (PCA) sobre los resultados obtenidos. Para armar la matriz de datos se consideraron 16 índices de diagnóstico, algunos de los cuales se mostraron en la Tabla 7. Estos parámetros fueron seleccionados a partir de biomarcadores comunes en las muestras que formaron parte de esta tesis.

2.2 Caracterización geoquímica.

A partir de los datos obtenidos y considerando ciertas RDs y/o ARs se generaron una serie de gráficos que se detallan a continuación:

- P/n-C₁₇ vs P/F (Peters *et al.* 2005).
- P/n-C₁₇ vs F/n-C₁₈ (Shanmugam 1985).
- Porcentajes relativos de 4-MeDBT / 2 + 3-MeDBT / 1-MeDBT en función de cada muestra (Killops y Killops 2005).
- DBT/Ph vs P/F (Hughes *et al.* 1995).
- Diagrama ternario de esteranos (Moldowan *et al.* 1985).

Estos gráficos constituyen una valiosa herramienta para la caracterización geoquímica de los crudos, es decir, permiten determinar el tipo de querógeno de los mismos y el nivel de paleobidegradación si fuera el caso (López y Lo Mónaco 2017; Chen *et al.* 2018). Además, dan una idea de la naturaleza de la roca madre en la cual se originaron los hidrocarburos y como era la concentración de oxígeno cuando sedimentó la materia orgánica precursora (López *et al.* 2019).

2.3 Estabilidad ambiental.

Para el análisis de estabilidad ambiental en condiciones de laboratorio, se seleccionó la muestra extraída del pozo petrolífero AS que presentó una gravedad API de 32° a 15 °C (crudo ligero) y una salinidad de 52 g/m³. Esta decisión se tomó debido a que fue una de las muestras que presentó la mayor cantidad de terpanos y esteranos, además, los mismos tenían elevados valores de AR. Por otro lado, se tomó una muestra de suelo patagónico de aproximadamente 5 kg en las inmediaciones de la ciudad de Rio Gallegos, Santa Cruz, Argentina, a una profundidad comprendida entre los 0 y 15 cm (horizonte A) respecto de la superficie, tras eliminar la hojarasca presente. Dicha muestra se tamizó con una malla de 2 mm de poro y se almacenó en refrigeración hasta el momento de su estudio. El suelo se caracterizó por tener una textura franco-arenosa, y las siguientes propiedades físico-químicas: pH 7,6; cloruro 37,4 ppm; sulfato 48,7 ppm; bicarbonato 45,7 ppm; carbonato < 1 ppm; calcio 40,8 ppm; magnesio 12,2 ppm; nitrito 0,52 ppm; nitrato 18,1 ppm; amonio 0,05 ppm; fosfato < 1 ppm; conductividad 84,5 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; humedad 1,07 %; materia orgánica 0,98 %; materia inorgánica 99,02 %; densidad aparente 1,31 g·cm⁻³; densidad real 2,46 g·cm⁻³; porosidad 46 %; hidrocarburos totales < 1 mg·kg⁻¹; bacterias aerobias totales (BAT) 5,30 x 10⁵ UFC·g⁻¹; bacterias degradadoras de hidrocarburo (BDH) 8,90 x 10³ UFC·g⁻¹.

2.3.1 Ensayo de meteorización artificial de crudo en agua de mar y suelo.

El estudio de meteorización del crudo en agua de mar se llevó a cabo en 30 reactores a escala de laboratorio (frascos de vidrio transparentes de 300 mL de capacidad) monitoreados por el período de un año, repartidos equitativamente a lo largo de diez etapas y con agitación manual una vez por semana por el período de 1 min (Figura 9). En cada uno de ellos se añadió 100 mL de agua de mar proveniente de Punta Loyola (51°36'25" S, 69°01'08" O) y un 1 mL de crudo. Por otro lado, se procedió de manera semejante para los sistemas litosféricos, pero con una gran diferencia. En cada reactor se añadieron 10 g de suelo sin hojarasca provenientes del horizonte comprendido entre la superficie y los primeros 15 cm de profundidad. A continuación, minuciosamente se fue distribuyendo un mililitro de crudo con pipeta Pasteur y espátula en cada uno de ellos con el fin de garantizar una distribución homogénea a lo largo del suelo. En ambos casos los reactores se dejaron abiertos, es decir, sin tapa a la temperatura ambiente promedio del laboratorio de 20 °C para que fenómenos tales como la fotooxidación, evaporación y

biodegradación modificarán la composición química del hidrocarburo. El tiempo cero (T0) se consideró para las muestras de crudo incorporadas a los tres reactores iniciales y recuperadas inmediatamente para su análisis, es decir, a los cero días de comenzada la experiencia. El resto de las etapas, integradas también por tres reactores, se detallan a continuación: 7, 14, 21, 28, 60, 120, 180, 270 y 365 días constituyen los tiempos de análisis T1, T2, T3, T4, T5, T6, T7, T8 y T9, respectivamente.



Figura 9. Sistemas de crudo y agua de mar en los frascos de vidrio.

Cumplido los intervalos de tiempo de cada etapa, se procedió a recuperar el crudo incorporado a los reactores con agua de mar mediante la adición en cada uno de ellos de 10 mL de n-pentano en un solo paso de extracción. Posteriormente se obtuvo la fase orgánica con la utilización de una ampolla de decantación de 200 mL, la que se recuperó y se transfirió a un vial. El volumen contenido en los viales se dividió en dos, una fracción se almacenó refrigerada y la otra se sometió al mismo tratamiento descrito en los incisos 2.2.1.1 y 2.2.1.2. Con respecto a las muestras de crudo en suelo, una vez completado el tiempo de permanencia en tales condiciones se procedió a extraer del sistema sólido los hidrocarburos mediante el empleo de la extracción acelerada con disolventes (ASE) con el equipo *Dionex ASE 150* “Thermo Scientific” (Figura 10). Las condiciones de extracción fueron: 175 °C la temperatura de la celda, 1500 psi de presión, 5 min el tiempo de extracción y un ciclo (EPA 3545A). El extracto obtenido se concentró bajo corriente de nitrógeno hasta un volumen de 10 mL, se recogió una alícuota de un mililitro en un vial la que se denominó extracto TIC (Stashenko *et al.* 2014). El volumen restante se siguió concentrando bajo corriente de nitrógeno hasta alcanzar los 0,5 ml, se transfirió a un vial de cromatografía, y se prosiguió de la misma metodología descrita en los incisos 2.2.1.1 y 2.2.1.2. También se agregaron al análisis por GC/MS los iones mencionados en el apartado 2.2.2.1.



Figura 10. Equipo *Dionex ASE 150*.

Para eliminar el efecto de la variabilidad analítica, todas las muestras de crudo meteorizadas artificialmente se analizaron por triplicado tanto en agua de mar como en suelo en cada uno de los 10 períodos de tiempo definidos para la experiencia. A partir de la literatura publicada por Fernández-Varela *et al.* (2010), se calcularon 12 RDs (Tabla 10) derivadas de hopanos y esteranos comúnmente utilizados para la identificación de fuentes de contaminación por hidrocarburos, con el fin de evaluar su recalcitrancia frente a los procesos de meteorización. Por otro lado, en base a trabajos de Wang *et al.* (2000) y Lemkau *et al.* (2010) se consideraron otros índices de diagnóstico generados a partir de n-alcános, pristano, fitano y HAPs (Tabla 10). Cabe destacar que la RSD se empleó como indicador para evaluar la variabilidad de las RDs en el transcurso de la experiencia (Zhang *et al.* 2015).

Tabla 10. Relaciones de diagnóstico usadas en el análisis de estabilidad ambiental.

Hopanos y esteranos	Alcanos, isoprenoides e HAPs	Información adicional
Ts/H ₃₀	P/n-C ₁₇	Biodegradación
G ₃₀ /H ₃₀	F/n-C ₁₈	Biodegradación
M ₃₀ /H ₃₀	P/F	Biodegradación
Ts/ Tm	(n-C ₁₃ + n-C ₁₄) / (n-C ₂₅ + n-C ₂₆)	Evaporación
M ₃₀ /H ₂₉	N ₀ + N ₁ / N ₂	Evaporación y disolución
H ₃₁ (R)/H ₃₁ (S)	2-MP / 1-MP	Fotooxidación
D ₂₇ βα(R)/H ₃₀	4-MeDBT / 1-MeDBT	Biodegradación
D ₂₇ βα(S)/D ₂₇ βα(R)	2 + 3-MeDBT/1-MeDBT	Biodegradación
S ₂₈ αββ(R+S)/H ₃₀		
D ₂₇ βα(R)/S ₂₉ ααα(S)		
S ₂₉ ααα(S)/H ₃₀		
S ₂₉ ααα(S)/S ₂₉ αββ(R+S)		

Ts/H₃₀ = trisnorneohopano/hopano C₃₀, G₃₀/H₃₀ = gammacerano/hopano C₃₀, M₃₀/H₃₀ = moretano/hopano C₃₀, Ts/Tm = trisnorneohopano/trisnorhopano, M₃₀/H₃₀ = moretano/hopano C₂₉, H₃₁(R)/H₃₁(S) = homohopanos C₃₁(R)/(S), D₂₇ βα(R)/H₃₀ = diasterano C₂₇/hopano C₃₀, D₂₇ βα(S)/D₂₇ βα(R) = diasteranos βα(S)/(R), S₂₈αββ(R+S)/H₃₀ = ergostanos/hopano C₃₀, D₂₇βα(R)/S₂₉ααα(S) = diasterano/estigmastano, S₂₉ααα(S)/H₃₀ = estigmastano/hopano C₃₀, S₂₉ααα(S)/S₂₉αββ(R+S) = estigmastanos αα(S)/αββ(R+S), P/n-C₁₇ = pristano/heptadecano, F/n-C₁₈ = fitano/octadecano, P/F = pristano/fitano, (n-C₁₃+n-C₁₄)/(n-C₂₅+n-C₂₆) = tridecano + tetradecano/pentadecano + hexadecano, N₀ + N₁ / N₂ = naftaleno + metilnaftaleno/dimetilnaftaleno, 2-MP / 1-MP = 2/1-metilfenantrenos, 4-MeDBT / 1-MeDBT = 4/1-metildibenzotiofenos, 2 + 3-MeDBT/1-MeDBT = 2 + 3/1-Metildibenzotiofenos.

Para demostrar la estabilidad ambiental de los biomarcadores frente a la meteorización en condiciones de laboratorio se analizaron los valores de las RDs en función del tiempo a través de las RSDs. La RSD de cada RD presentada en la Tabla 10 se calculó según la ecuación 3, en la cual SD es la desviación estándar de las RDs entre los tiempos comprendidos por T0 a T9 y Prom es el promedio de las RDs entre los tiempos comprendidos por T0 a T9. Para que las RDs se consideren estables a lo largo del tiempo definido, sus RSDs deben ser menor al 5 % (Zhang *et al.* 2015).

$$(3) \quad RSD = \left(\frac{SD (T0:T9)}{Prom (T0:T9)} \right) \cdot 100$$

Los cromatogramas y fragmentogramas obtenidos a lo largo del tiempo establecido en este tipo de estudios permiten observar rápidamente si en las muestras de crudo se producen modificaciones o no que puedan asociarse a los procesos de meteorización que tienen lugar en el suelo y/o en el agua de mar. Además, se realizó un histograma por cada tiempo definido en esta investigación con las series respectivas de los HAPs y sus derivados alquilados (naftalenos, fenantrenos, dibenzotiofenos). El objetivo es observar modificaciones en sus abundancias relativas producto de las condiciones de meteorización a las que fueron sometidas las muestras de crudo tanto en agua de mar como en suelo a escala de laboratorio.

3. RESULTADOS

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en el marco de esta investigación. En la primera parte se desarrolla la caracterización química por biomarcadores de los 15 crudos muestreados cada tres meses a lo largo de un año en seis yacimientos distribuidos estratégicamente en la Cuenca Austral. En segunda instancia se presenta el estudio de estabilidad ambiental en agua de mar y suelo a escala de laboratorio para la muestra AS durante 12 meses distribuidos en 10 estadios de análisis.

3.1 Estabilidad de la muestra en el tiempo.

Las ARs de los compuestos químicos de interés en ningún caso superaron el 14 % de su RSD en los cuatro muestreos realizados a lo largo de un año. Por cuestiones prácticas se presentan solo los resultados obtenidos para el crudo AS en la Tabla 11. La misma es una matriz compleja que se caracteriza por contener las ARs de los cuatro muestreos definidos como AS1, AS2, AS3 y AS4, y los promedios, SDs y RSDs calculados. Es interesante destacar que los RSDs para los n-alcános e HAPs oscilaron entre el 1 y el 13 %, para los terpanos se ubicaron aproximadamente entre el 3 y el 13 %, y finalmente, los esteranos presentaron el rango más acotado con valores entre 4 y 12 %. Es decir, que los resultados fueron inferiores al 14 % como lo establece la norma europea CEN/TR 15522-2 (2012; Lundberg 2019) y el crudo AS no cambió en un año. Las 14 tablas restantes se presentan en el anexo 1. Las mismas se pueden resumir diciendo que los RSDs vinculados a las ARs de cada compuesto de interés no superaron el 14 % en el resto de crudos analizados a lo largo de los cuatro muestreos realizados.

Tabla 11. Desviación estándar relativa obtenidos a partir de las abundancias relativas del crudo AS.

ARs	AS1	AS2	AS3	AS4	Promedios	SDs	% RSDs
n-C₉ = nonano	0,033	0,039	0,038	0,039	0,037	0,003	8,0
n-C₁₀ = decano	0,050	0,052	0,054	0,052	0,052	0,002	3,2
n-C₁₁ = undecano	0,074	0,067	0,069	0,067	0,069	0,003	4,7
n-C₁₂ = dodecano	0,070	0,066	0,060	0,065	0,065	0,004	6,6
n-C₁₃ = tridecano	0,066	0,064	0,064	0,064	0,064	0,001	1,6
n-C₁₄ = tetradecano	0,061	0,061	0,058	0,058	0,059	0,001	2,2
n-C₁₅ = pentadecano	0,056	0,054	0,053	0,062	0,056	0,004	6,9
n-C₁₆ = hexadecano	0,047	0,045	0,046	0,045	0,045	0,001	1,8
n-C₁₇ = heptadecano	0,040	0,043	0,041	0,041	0,042	0,001	2,8
P = pristano	0,019	0,017	0,018	0,017	0,018	0,001	5,6
n-C₁₈ = octadecano	0,040	0,037	0,040	0,037	0,038	0,001	3,8
F = fitano	0,009	0,008	0,009	0,009	0,009	0,001	6,1
n-C₁₉ = nonano	0,040	0,041	0,041	0,040	0,040	0,001	1,9
n-C₂₀ = eicosano	0,043	0,043	0,042	0,041	0,042	0,001	2,0

n-C₂₁ = eneicosano	0,049	0,050	0,047	0,046	0,048	0,002	3,3
n-C₂₂ = docosano	0,041	0,045	0,045	0,043	0,043	0,002	4,3
n-C₂₃ = tricosano	0,052	0,052	0,052	0,050	0,051	0,001	2,5
n-C₂₄ = tetracosano	0,040	0,040	0,041	0,040	0,040	0,000	0,9
n-C₂₅ = pentacosano	0,041	0,044	0,043	0,042	0,042	0,001	2,4
n-C₂₆ = hexacosano	0,033	0,036	0,036	0,035	0,035	0,001	3,4
n-C₂₇ = heptacosano	0,031	0,032	0,035	0,036	0,034	0,002	7,1
n-C₂₈ = octacosano	0,025	0,026	0,024	0,028	0,026	0,002	6,3
n-C₂₉ = nonacosano	0,022	0,023	0,023	0,024	0,023	0,001	4,5
n-C₃₀ = triacontano	0,018	0,016	0,020	0,019	0,018	0,002	9,2
T₁₉ = terpano	0,019	0,021	0,017	0,017	0,018	0,002	9,7
T₂₀ = terpano	0,021	0,022	0,021	0,019	0,021	0,001	5,4
T₂₁ = terpano	0,021	0,024	0,024	0,020	0,022	0,002	9,1
T₂₃ = terpano	0,022	0,024	0,0242	0,020	0,023	0,002	8,0
T₂₄ = terpano	0,0153	0,017	0,018	0,017	0,017	0,001	5,9
T₂₅ = terpano	0,004	0,004	0,005	0,004	0,004	0,000	6,6
T₂₆ (R) = terpano	0,039	0,042	0,042	0,039	0,040	0,001	3,1
T₂₆ (S) = terpano	0,003	0,004	0,004	0,003	0,003	0,000	11,3
Ts = trisnorneohopano	0,046	0,044	0,038	0,049	0,044	0,005	11,1
Tm = trisnorhopano	0,078	0,078	0,075	0,062	0,073	0,008	10,5
H₂₉ = hopano	0,260	0,254	0,238	0,249	0,250	0,009	3,6
H₃₀ = hopano	0,298	0,296	0,311	0,309	0,303	0,008	2,6
M₃₀ = moretano	0,035	0,032	0,037	0,035	0,035	0,002	5,7
H₃₁ (S) = homohopano	0,053	0,053	0,054	0,062	0,056	0,004	7,2
H₃₁ (R) = homohopano	0,028	0,029	0,029	0,032	0,030	0,002	6,1
G₃₀ = gammacerano	0,008	0,008	0,009	0,010	0,009	0,001	12,1
H₃₂ (S) = homohopano	0,020	0,022	0,025	0,021	0,022	0,002	9,7
H₃₂ (R) = homohopano	0,015	0,016	0,018	0,020	0,017	0,002	11,8
H₃₃ (S) = homohopano	0,009	0,008	0,008	0,007	0,008	0,001	7,9
H₃₃ (R) = homohopano	0,004	0,003	0,004	0,003	0,003	0,000	9,4
S₂₀ = pregnano	0,047	0,052	0,054	0,043	0,049	0,005	9,8
S₂₁ = homopregnano	0,049	0,053	0,049	0,050	0,050	0,002	4,1
S₂₂ = homopregnano	0,039	0,041	0,037	0,043	0,040	0,003	6,6
D₂₇ (βs) = diasterano	0,099	0,104	0,092	0,091	0,097	0,006	6,3
D₂₇ (βr) = diasterano	0,043	0,045	0,040	0,041	0,042	0,002	4,4
D₂₇ (αs) = diasterano	0,012	0,011	0,013	0,013	0,012	0,001	8,6
D₂₇ (αr) = diasterano	0,012	0,011	0,014	0,013	0,012	0,001	10,1
S₂₇ (αs) = colestano	0,041	0,039	0,046	0,047	0,043	0,004	9,9
S₂₇ (βr) = colestano	0,084	0,070	0,082	0,095	0,083	0,010	12,4
S₂₇ (βs) = colestano	0,040	0,040	0,050	0,048	0,044	0,005	11,4
S₂₇ (αr) = colestano	0,046	0,056	0,062	0,057	0,055	0,007	12,6
S₂₈ (αs) = ergostano	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	11,7
S₂₈ (βr) = ergostano	0,019	0,017	0,021	0,020	0,019	0,002	9,1
S₂₈ (βs) = ergostano	0,021	0,019	0,024	0,021	0,021	0,002	9,2
S₂₈ (αr) = ergostano	0,050	0,038	0,047	0,042	0,044	0,005	12,0
S₂₉ (αs) = estigmastano	0,173	0,175	0,155	0,144	0,162	0,015	9,1
S₂₉ (βr) = estigmastano	0,060	0,059	0,048	0,054	0,055	0,005	9,7
S₂₉ (βs) = estigmastano	0,015	0,018	0,017	0,018	0,017	0,001	7,5
S₂₉ (αr) = estigmastano	0,150	0,153	0,150	0,158	0,153	0,004	2,4
N = naftaleno	0,014	0,012	0,015	0,013	0,013	0,001	8,0

2 - MN = metilnaftaleno	0,057	0,059	0,066	0,052	0,059	0,006	10,2
1 - MN = metilnaftaleno	0,039	0,039	0,048	0,042	0,042	0,004	10,1
2 - EN = etilnaftaleno	0,010	0,008	0,009	0,010	0,009	0,001	9,2
1 - EN = etilnaftaleno	0,008	0,007	0,009	0,007	0,008	0,001	10,9
2,6+2,7-DMN = dimetilnaftaleno	0,062	0,061	0,072	0,059	0,063	0,006	9,5
1,3+1,7-DMN = dimetilnaftaleno	0,067	0,066	0,068	0,076	0,069	0,005	6,8
1,6 - DMN = dimetilnaftaleno	0,039	0,038	0,045	0,041	0,041	0,003	7,2
1,4+2,3-DMN = dimetilnaftaleno	0,035	0,041	0,042	0,040	0,040	0,003	7,5
1,5 - DMN = dimetilnaftaleno	0,011	0,011	0,013	0,012	0,012	0,001	8,8
1,2 - DMN = dimetilnaftaleno	0,022	0,024	0,029	0,027	0,026	0,003	11,3
1,3,7 - TMN = trimetilnaftaleno	0,049	0,049	0,059	0,053	0,053	0,005	9,2
1,3,6 - TMN = trimetilnaftaleno	0,045	0,046	0,055	0,052	0,050	0,005	9,8
1,3,5 - TMN = trimetilnaftaleno	0,031	0,030	0,039	0,036	0,034	0,004	12,1
2,3,6 - TMN = trimetilnaftaleno	0,023	0,019	0,024	0,021	0,022	0,002	10,4
1,2,7 - TMN = trimetilnaftaleno	0,026	0,029	0,025	0,028	0,027	0,002	6,8
1,2,6 - TMN = trimetilnaftaleno	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,000	9,4
1,2,4 - TMN = trimetilnaftaleno	0,009	0,010	0,010	0,010	0,010	0,001	6,1
1,2,5 - TMN = trimetilnaftaleno	0,079	0,073	0,067	0,066	0,071	0,006	8,7
Ph = fenantreno	0,102	0,094	0,076	0,086	0,089	0,011	12,0
3 - MP = metilfenantreno	0,049	0,058	0,045	0,055	0,051	0,006	11,6
2 - MP = metilfenantreno	0,065	0,070	0,054	0,066	0,064	0,007	11,2
9 - MP = metilfenantreno	0,060	0,067	0,052	0,062	0,060	0,006	10,4
1 - MP = metilfenantreno	0,049	0,046	0,039	0,043	0,044	0,004	9,7
DBT = dibenzotiofeno	0,009	0,008	0,008	0,008	0,008	0,001	8,8
4 - MDBT = metildibenzotiofeno	0,022	0,019	0,017	0,018	0,019	0,002	9,9
2+3-MDBT = metildibenzotiofeno	0,009	0,009	0,007	0,008	0,008	0,001	9,5
1 - MDBT = metildibenzotiofeno	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,000	8,3

SDs = desviaciones estándares.

Las SDs del crudo AS se calcularon a partir de las ARs de la Tabla 11 y los porcentajes de las RSDs vinculados a estas permanecieron por debajo del 14 % (Tabla 12). Estos resultados pueden extrapolarse a los restantes crudos estudiados (anexo 1). Junto a lo presentado en la Tabla 11 constituye el sustento para aseverar que estos hidrocarburos permanecieron inalterados. Es decir, sin cambios apreciables en su composición química en el transcurso de un año según lo establecido en la norma europea CEN/TR 15522-2 definida por el Comité Europeo de Normalización en el año 2012.

Tabla 12. Relaciones de diagnóstico obtenidas del crudo AS.

RDs	AS1	AS2	AS3	AS4	Prom	SDs	% RSDs
P/F	2,038	2,113	1,854	1,876	1,970	0,126	6,4
P/n-C₁₇	0,478	0,406	0,423	0,411	0,429	0,033	7,7
F/n-C₁₈	0,239	0,223	0,239	0,245	0,236	0,010	4,1
n-C₂₉/n-C₁₇	0,545	0,527	0,566	0,591	0,557	0,028	5,0
H₂₉/H₃₀	0,873	0,858	0,766	0,804	0,825	0,050	6,0
10 . G₃₀/G₃₀ . H₃₀	0,117	0,108	0,118	0,113	0,114	0,004	3,8
M₃₀/H₃₀	0,264	0,266	0,271	0,323	0,281	0,028	10,0
% S₂₇	30,027	29,823	34,197	35,073	32,280	2,744	8,5
% S₂₈	13,040	11,002	13,181	12,025	12,312	1,014	8,2
% S₂₉	56,934	59,175	52,622	52,902	55,408	3,192	5,8
D₂₇/S₂₇	0,792	0,835	0,663	0,640	0,733	0,096	13,1
IMP	0,811	0,929	0,880	0,946	0,895	0,061	6,8
Rc	0,886	0,951	0,924	0,960	0,930	0,033	3,6
% 4-MeDBT	64,070	62,236	63,358	62,455	63,030	0,847	1,3
% 2+3-MeDBT	26,610	28,275	26,247	28,664	27,449	1,198	4,4
% 1-MeDBT	9,320	9,489	10,395	8,881	9,521	0,636	6,7
DBT/Ph	0,093	0,088	0,104	0,091	0,094	0,007	7,4

Prom = promedios, SDs = desviaciones estándar, RSDs = desviaciones estándar relativas.

P/F = pristano/fitano, P/n-C₁₇ = pristano/heptadecano, F/n-C₁₈ = fitano/octadecano, n-C₂₉/n-C₁₇ = nonacosano/heptadecano, H₂₉/H₃₀ = hopano C₂₉/hopano C₃₀, * 10 x G₃₀/G₃₀ x C₃₀ = 10 . gammacerano / gammacerano . hopano C₃₀, M₃₀/H₃₀ = moretano/hopano C₃₀, % S₂₇ = porcentaje de colestanos, % S₂₈ = porcentaje de ergostanos, % S₂₉ = porcentaje de estigmastanos, D₂₇/S₂₇ = diasterano C₂₇ / colestano, IMP = índice de metilfenantrenos, Rc = reflectancia de vitrinita calculada, * % 4-MeDBT = porcentaje de 4-metildibenzotiofeno, * % 2 + 3-MeDBT = porcentaje de 2 + 3-metildibenzotiofeno, * % 1-MeDBT = porcentaje de 1-metildibenzotiofeno, DBT/Ph = dibenzotiofeno/fenantreno.

Por otro lado, las RDs también pueden utilizarse para diferenciar un crudo de otro ya sea que pertenezca al mismo yacimiento o cuenca petrolífera. Partiendo de esta premisa los resultados obtenidos para las RDs de cada crudo constituyeron un conjunto de valores únicos que se presentan en las Tablas 13 y 14. Esto constituye el punto de partida para diferenciar o no las 15 muestras con las cuáles se trabajó durante 12 meses a través de la estadística multivariada que se desarrolla a continuación.

Tabla 13. Relaciones de diagnóstico de las muestras de crudo A, B y C.

RDs	AC	AS	AN	BI	BM	BS	CI	CO
P/F	2,07 ± 0,2	1,97 ± 0,1	1,66 ± 0,1	2,02 ± 0,1	1,88 ± 0,0	1,90 ± 0,2	1,80 ± 0,1	1,67 ± 0,1
P/n-C₁₇	0,35 ± 0,0	0,43 ± 0,0	2,59 ± 0,2	0,20 ± 0,0	0,20 ± 0,0	0,18 ± 0,0	0,44 ± 0,0	0,39 ± 0,0
F/n-C₁₈	0,20 ± 0,0	0,24 ± 0,0	2,59 ± 0,2	0,11 ± 0,0	0,12 ± 0,0	0,11 ± 0,0	0,28 ± 0,0	0,27 ± 0,0
n-C₂₉/n-C₁₇	0,50 ± 0,1	0,56 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,15 ± 0,0	0,13 ± 0,0	0,10 ± 0,0	0,17 ± 0,0	0,19 ± 0,0
H₂₉/H₃₀	0,86 ± 0,1	0,82 ± 0,0	0,81 ± 0,0	1,54 ± 0,1	1,11 ± 0,0	1,46 ± 0,1	0,93 ± 0,0	0,82 ± 0,1
10.G₃₀/G₃₀.C₃₀	0,08 ± 0,0	0,11 ± 0,0	0,06 ± 0,0	0,22 ± 0,0	0,17 ± 0,0	0,20 ± 0,0	0,13 ± 0,0	0,15 ± 0,0
M₃₀/H₃₀	0,25 ± 0,0	0,28 ± 0,0	0,31 ± 0,0	0,00 ± 0,0				

% S₂₇	33,4 ± 2,2	32,3 ± 2,7	43,9 ± 2,6	32,8 ± 1,1	32,6 ± 1,7	31,8 ± 1,3	50,4 ± 0,4	44,6 ± 0,5
% S₂₈	16,7 ± 0,8	12,3 ± 1,0	19,7 ± 1,2	37,2 ± 0,9	36,8 ± 0,1	37,1 ± 1,2	29,9 ± 0,6	32,0 ± 0,3
% S₂₉	49,9 ± 2,7	55,4 ± 3,2	36,4 ± 1,7	29,9 ± 1,5	30,6 ± 1,8	31,0 ± 1,2	19,6 ± 1,0	23,4 ± 0,3
D₂₇/S₂₇	0,59 ± 0,0	0,73 ± 0,1	0,80 ± 0,1	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	1,33 ± 0,1	1,36 ± 0,1
IMP	0,73 ± 0,0	0,89 ± 0,1	1,12 ± 0,0	1,02 ± 0,1	0,81 ± 0,0	0,80 ± 0,1	1,35 ± 0,0	1,22 ± 0,0
Rc	0,84 ± 0,0	0,93 ± 0,0	1,05 ± 0,0	1,00 ± 0,0	0,89 ± 0,0	0,88 ± 0,0	1,18 ± 0,0	1,11 ± 0,0
% 4-MeDBT	56,7 ± 1,5	63,0 ± 0,8	68,7 ± 2,0	50,2 ± 0,1	51,9 ± 0,1	46,1 ± 1,6	57,9 ± 0,4	54,5 ± 0,4
% 2+3-MeDBT	29,4 ± 0,9	27,4 ± 1,2	22,2 ± 2,0	32,9 ± 1,4	31,3 ± 0,6	29,9 ± 2,3	30,7 ± 0,4	31,9 ± 0,2
% 1-MeDBT	13,9 ± 0,7	9,52 ± 0,6	9,01 ± 0,8	16,8 ± 1,3	16,8 ± 0,7	24,1 ± 1,5	11,4 ± 0,0	13,5 ± 0,4
DBT/Ph	0,06 ± 0,0	0,09 ± 0,0	0,01 ± 0,0	0,06 ± 0,0	0,11 ± 0,0	0,11 ± 0,0	0,09 ± 0,0	0,06 ± 0,0

Idem Tabla 12.

Tabla 14. Relaciones de diagnóstico de las muestras de crudo D, E y F.

RDs	DB	DA	EB	EA	FI	FM	FS
P/F	1,63 ± 0,0	1,74 ± 0,1	2,74 ± 0,2	2,47 ± 0,1	1,86 ± 0,1	1,76 ± 0,0	1,94 ± 0,0
P/n-C₁₇	0,69 ± 0,0	0,70 ± 0,0	0,57 ± 0,0	0,78 ± 0,0	0,66 ± 0,0	0,67 ± 0,0	0,70 ± 0,0
F/n-C₁₈	0,46 ± 0,0	0,45 ± 0,0	0,25 ± 0,0	0,37 ± 0,0	0,40 ± 0,0	0,41 ± 0,0	0,39 ± 0,0
C₂₉/C₁₇	0,25 ± 0,0	0,24 ± 0,0	0,36 ± 0,0	0,38 ± 0,0	0,36 ± 0,0	0,38 ± 0,0	0,31 ± 0,0
H₂₉/H₃₀	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,81 ± 0,0	0,88 ± 0,0	0,44 ± 0,0	0,38 ± 0,0	0,35 ± 0,0
G₃₀/C₃₀	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,07 ± 0,0	0,08 ± 0,0	0,08 ± 0,0	0,09 ± 0,0	0,09 ± 0,0
M₃₀/H₃₀	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,34 ± 0,0	0,49 ± 0,0	0,80 ± 0,1	0,67 ± 0,0	0,67 ± 0,0
% S₂₇	59,8 ± 1,9	57,1 ± 1,2	50,8 ± 0,6	50,8 ± 0,3	52,7 ± 1,6	51,2 ± 1,7	48,2 ± 0,7
% S₂₈	20,7 ± 1,6	24,8 ± 1,1	22,1 ± 0,5	22,7 ± 0,2	21,5 ± 0,6	24,1 ± 0,4	24,7 ± 1,0
% S₂₉	19,5 ± 0,4	18,1 ± 0,3	27,1 ± 1,1	26,5 ± 0,2	25,8 ± 1,2	24,6 ± 1,4	27,1 ± 0,3
D₂₇/S₂₇	1,20 ± 0,0	1,34 ± 0,1	1,19 ± 0,0	1,30 ± 0,0	1,35 ± 0,1	1,50 ± 0,0	1,52 ± 0,0
IMP	1,21 ± 0,1	1,24 ± 0,1	0,69 ± 0,0	0,67 ± 0,0	0,99 ± 0,0	0,94 ± 0,0	1,00 ± 0,0
Rc	1,10 ± 0,0	1,12 ± 0,1	0,82 ± 0,0	0,81 ± 0,0	0,98 ± 0,0	0,96 ± 0,0	0,99 ± 0,0
4-MeDBT	58,9 ± 1,2	64,6 ± 1,9	57,0 ± 1,4	58,2 ± 0,7	57,6 ± 1,2	57,8 ± 1,9	57,2 ± 0,6
2-MeDBT	40,0 ± 1,2	34,4 ± 1,9	31,3 ± 0,8	28,4 ± 0,0	34,4 ± 1,6	36,1 ± 2,0	34,1 ± 0,1
1-MeDBT	1,05 ± 0,0	1,01 ± 0,1	11,7 ± 0,5	13,4 ± 0,6	7,96 ± 0,6	6,06 ± 0,1	8,73 ± 0,7
DBT/Ph	0,21 ± 0,0	0,14 ± 0,0	0,11 ± 0,0	0,20 ± 0,0	0,27 ± 0,0	0,28 ± 0,0	0,08 ± 0,0

Idem Tabla 12. * Se expresan sus fórmulas reducidas para una mejor visualización de la tabla.

3.1.1 Análisis multivariado.

Para evaluar las diferencias y similitudes entre las muestras de crudo se utilizaron los 16 parámetros geoquímicos presentados en las Tablas 13 y 14. Por un lado, se realizó un análisis de clúster clásico (Figura 11) en el cual se observó en primera instancia que los muestreos asociados a cada pozo permanecieron constantes a lo largo del estudio. En segundo lugar, cabe destacar que la distribución de los crudos se relacionó con la formación geológica a la cual pertenecen. Es decir, se formaron dos grandes grupos donde cada uno de ellos contuvo los crudos de la Fm Springhill y los de la Fm Magallanes Inferior bien diferenciados. Es importante destacar que las muestras extraídas del yacimiento Campo Indio (D) se distanciaron del resto de crudos de la Fm Springhill probablemente porque fueron los únicos que se obtuvieron a partir de un punzado de 3000 m de profundidad. Por último, es importante remarcar que las muestras del pozo petrolífero AN correspondiente al yacimiento Del Mosquito mostraron las mayores diferencias con relación al resto de hidrocarburos estudiados. Estudios de esta naturaleza han sido ampliamente utilizados para determinar familias de hidrocarburos. Rangel y col. (2017) trabajaron con el análisis jerárquico de conglomerados en muestras de crudo de origen colombiano para generar familias petroleras a partir de las relaciones de diagnóstico. Las distancias más cortas en el dendograma obtenido se asociaban con relaciones genéticas más estrechas. En este sentido Li y col. (2022) consideran que el análisis de conglomerados es un método eficaz para clasificar los tipos genéticos de petróleos provenientes de múltiples fuentes, y la clave es seleccionar parámetros eficaces de correlación petróleo-fuente, es decir, los índices de diagnóstico apropiados. En su estudio pudieron generar un clúster con dos grandes agrupamientos o familias de crudos provenientes de la cuenca de Junggar, en el noroeste de China. Además, determinaron eficazmente el origen de la materia orgánica de los mismos, el entorno del agua sedimentaria al que estuvieron expuestos y su grado de evolución térmica.

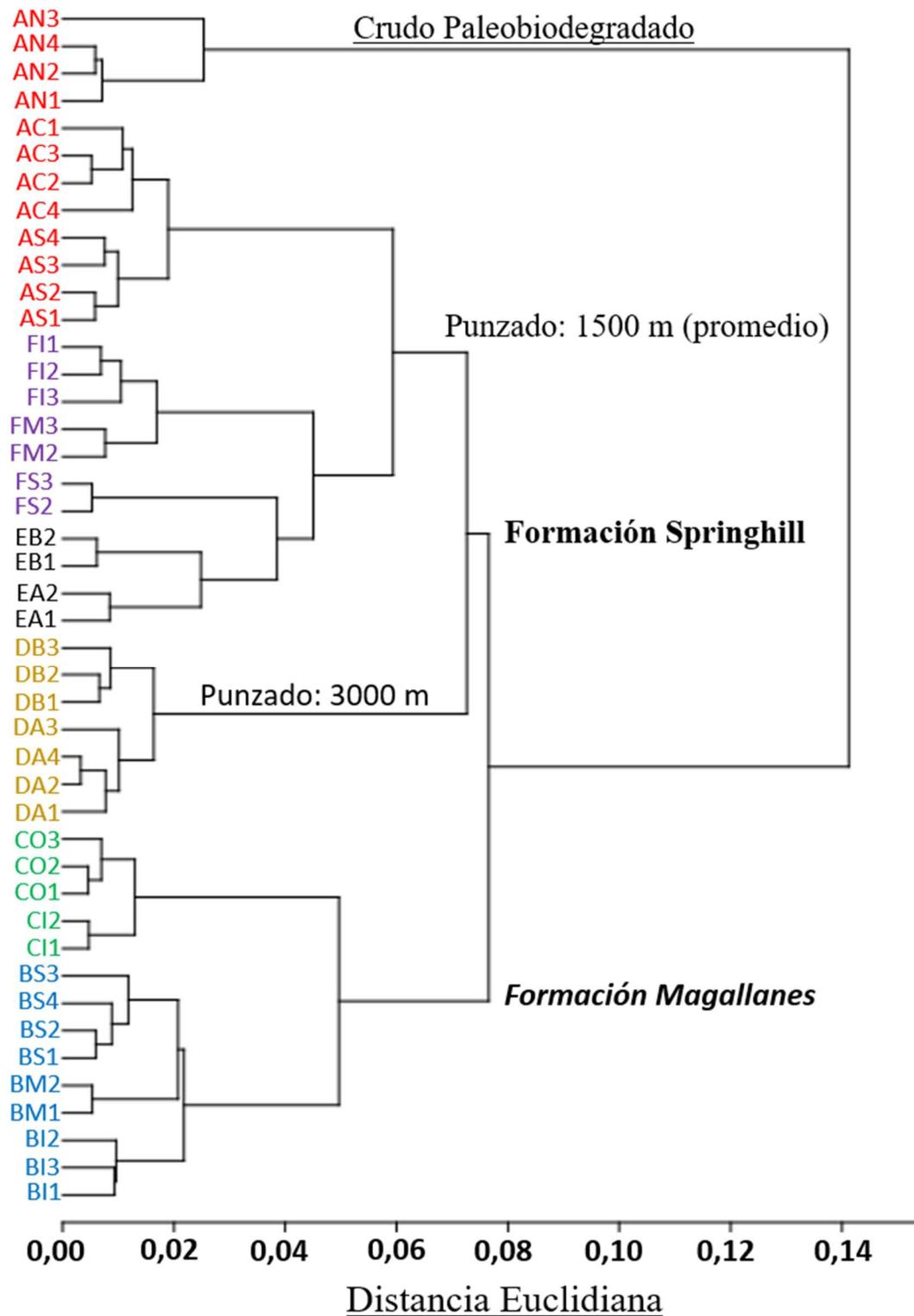


Figura 11. Dendrograma de las 15 muestras de crudo analizadas durante un año.

Para complementar los resultados presentados en el dendograma (Figura 11), se llevó a cabo un PCA en tres dimensiones (Figura 12). Este generó la separación de los yacimientos a lo largo de los octantes formados por la intersección de la componente principal (CP), secundaria (CS) y terciaria (CT). Es interesante destacar que la CS, la cual explica aproximadamente el 28 % del análisis es quien separó los crudos por formación. La CS (+) contuvo a las muestras que provienen de Springhill y la CS (-) a las de Magallanes Inferior. El análisis de clúster permitió observar un claro distanciamiento en los crudos del Yacimiento Campo Indio (D) y el resto de los petróleos de la Fm Springhill. Además, el PCA respaldó estas diferencias a partir de la CT, ya que las muestras de Campo Indio se ubicaron en el octante (CP+; CS+; CT-) muy separadas del resto de crudos pertenecientes a su formación geológica.

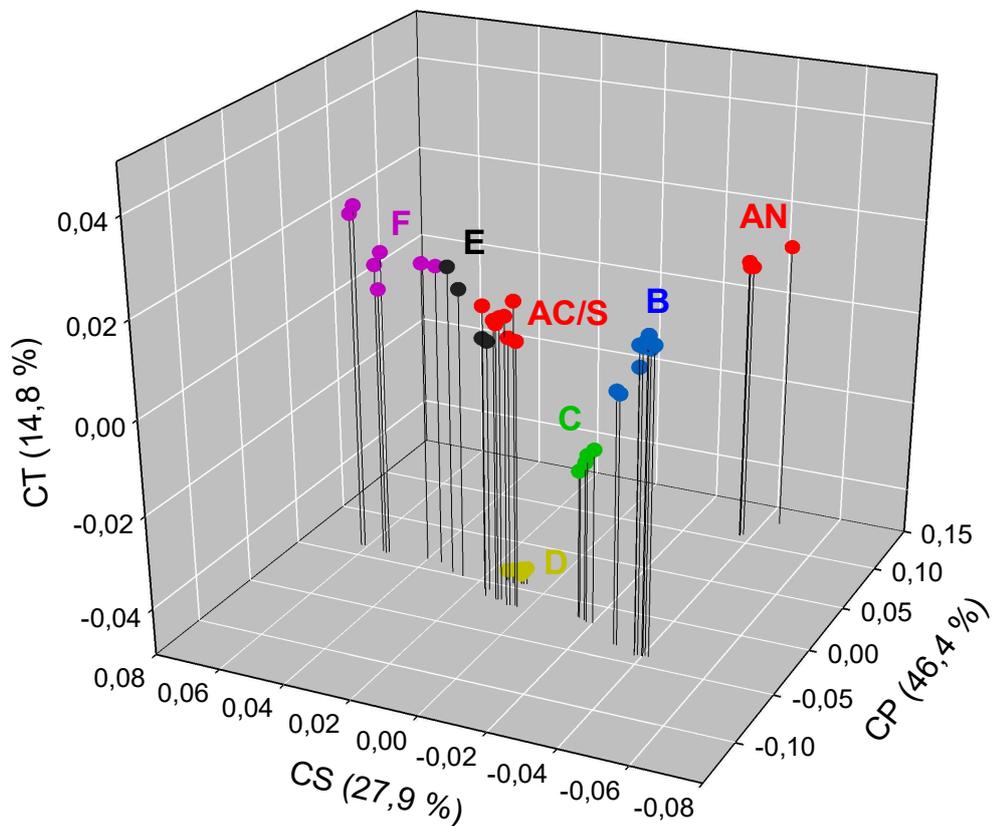


Figura 12. Análisis de Componentes Principales de las 15 muestras de crudo analizadas durante un año. A. Del Mosquito (rojo), B. Agua Fresca (azul), C. María Inés (verde), D. Campo Indio (amarillo), E. Cañadón Salto (negro), F. La Maggie (violeta).

3.2. Caracterización geoquímica.

3.2.1 Cromatogramas.

A partir de la fracción TIC definida en la sección 1.1.2, se determinaron por GC/MS los n-alcanos descritos en la Tabla 3 y, además, los isoprenoides acíclicos pristano y fitano para los 15 crudos de la Tabla 9 a través de los TICs correspondientes. A efectos prácticos de este trabajo en la Figura 13 solo se presentan los TICs de seis muestras de crudo provenientes de uno de los muestreos realizados. Cabe destacar que la distribución de los n-alcanos en las muestras de crudo AN, BS, CI, DB, EA y FI se caracterizaron por un patrón diferente en cada caso. En primer lugar, AN (Del Mosquito - Fm Springhill) presentó diferencias notables respecto al resto, ya que se observó una acusada pérdida de alcanos lineales y un prominente levantamiento de la línea de base. Por otra parte, BS (Agua Fresca - Fm Magallanes Inferior) exhibió un comportamiento regular decreciente de sus n-parafinas y EA (Cañadón Salto - Fm Springhill) se asemejó a este, sin embargo, a partir de n-C₁₈ el descenso de abundancia relativa no fue tan abrupto. Respecto a la muestra de crudo CI (María Inés - Fm Magallanes Inferior) se puede decir que la disminución de la abundancia de n-alcanos en función del aumento de la cadena carbonada no fue tan marcada como en los casos anteriormente descritos. Finalmente, tanto DB (Campo Indio - Fm Springhill) como FI (La Maggie - Fm Springhill) tuvieron una distribución unimodal de alcanos lineales con un máximo entre n-C₁₆ y n-C₁₇, para luego experimentar un marcado descenso de las moléculas de mayor peso molecular. Es importante añadir que los cromatogramas del resto de crudos que no se presentan (AC, AS, BM, BI, CO, DA, EB, FM y FS) tuvieron un perfil de n-alcanos semejantes a los crudos de los yacimientos petrolíferos a los cuales pertenecen. La única excepción fue la muestra AN que no sólo se distanció de AC y AS, sino que también lo hizo del resto de hidrocarburos analizados.

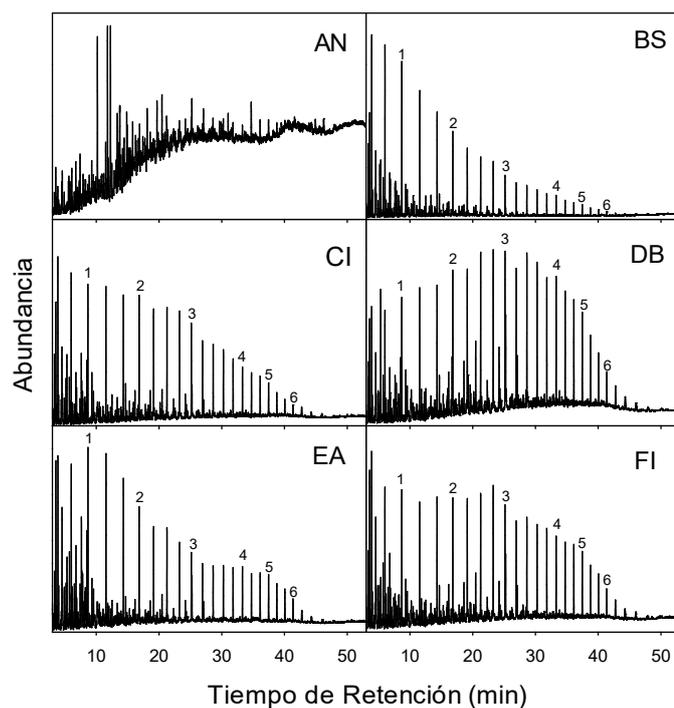


Figura 13. TICs de los crudos AN, BS, CI, DB, EA y FI. 1: decano (n-C₁₀), 2: tridecano (n-C₁₃), 3: heptadecano (n-C₁₇), 4: docosano (n-C₂₂), 5: pentacosano (n-C₂₅), 6: octacosano (n-C₂₈).

Los fragmentogramas asociados a la relación $m/z = 191$ se obtuvieron a partir de la fracción alifática y están representados en la Figura 14, donde se observan los terpanos tricíclicos a la izquierda y los pentacíclicos a la derecha (Tabla 4). A partir, de estos fragmentogramas se visualizó que el crudo AN (Del Mosquito - Fm Springhill) fue el único que presentó señales claras e intensas de estos biomarcadores con picos predominantes para los hopanos H₂₉ y H₃₀. Con respecto a las muestras EA (Cañadón Salto - Fm Springhill) y FI (La Maggie - Fm Springhill), en las mismas se observaron picos de baja intensidad tanto para los terpanos tricíclicos como para los pentacíclicos. Por otro lado, en los crudos BS (Agua Fresca - Fm Magallanes Inferior) y CI (María Inés - Fm Magallanes Inferior) fueron ligeramente perceptibles los hopanos H₂₉ y H₃₀. Por último, DB (Campo Indio - Fm Springhill) presentó los terpanos tricíclicos T₂₃, T₂₄ y T₂₆. Los fragmentogramas del ion $m/z = 191$ que no se presentaron (AC, AS, BM, BI, CO, DA, EB, FM y FS) exhibieron una similitud muy marcada entre crudos del mismo yacimiento a través del perfil de terpanos. En este caso el crudo AN se emparentó con AC y AS, y estos resultados preliminares muestran la capacidad potencial de los biomarcadores para ser utilizados como huellas químicas de hidrocarburos. Esto se debe a que el perfil de terpanos prácticamente no evidenció cambios significativos entre estos hidrocarburos extraídos del yacimiento Del Mosquito.

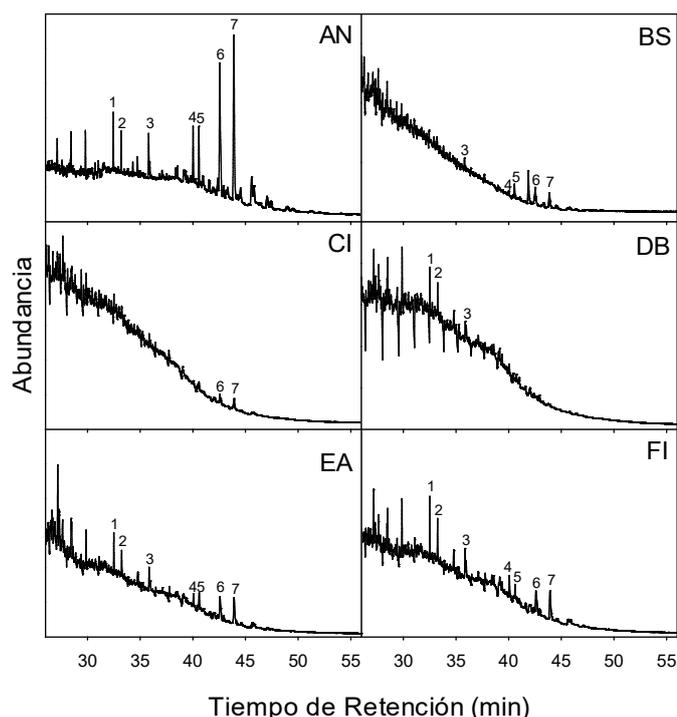


Figura 14. Fragmentogramas ($m/z = 191$) de los crudos AN, BS, CI, DB, EA y FI. 1: terpano tricíclico C_{23} (T_{23}), 2: terpano tricíclico C_{24} (T_{24}), 3: terpano tricíclico C_{26} (T_{26}), 4: trisnorneohopano (Ts), 5: trisnorhopano (Tm), 6: norhopano C_{29} (H_{29}), 7: hopano C_{30} (H_{30}).

A partir de la fracción de hidrocarburos saturados también se obtuvieron los fragmentogramas asociados a la relación $m/z = 217$, que corresponde a una familia de biomarcadores tetracíclicos sin aromaticidad (Figura 15). En consonancia con lo mencionado anteriormente para los terpanos, nuevamente el crudo AN fue la muestra que permitió una mejor visualización de estos biomarcadores derivados de organismos eucariotas. Además, se observó una distribución similar para los crudos de la Fm Springhill (AN, DB, EA y FI), los cuales se caracterizaron por una fuerte presencia de pregnanos (picos 1, 2 y 3), diasteranos C_{27} (4) y colestanos (5). Por el contrario, la muestra CI vinculada a la Fm Magallanes Inferior presentó con baja intensidad los biomarcadores mencionados para la Fm Springhill. Cabe destacar que en el crudo BS las diferencias fueron aún mayores debido a que se evidenciaron bajas abundancias de los diasteranos C_{27} (4), colestanos (5), ergostanos (6) y estigmastanos (7). A efectos prácticos los fragmentogramas del ion $m/z = 217$ para AC, AS, BM, BI, CO, DA, EB, FM y FS no se presentaron porque conservaron bien este perfil de biomarcadores entre crudos del mismo yacimiento. Los resultados de AN, AC y AS pueden extrapolarse perfectamente a lo mencionado para los terpanos lo que sugiere el gran potencial de estas moléculas para emparentar crudos que hayan sufrido paleobiodegradación en el yacimiento.

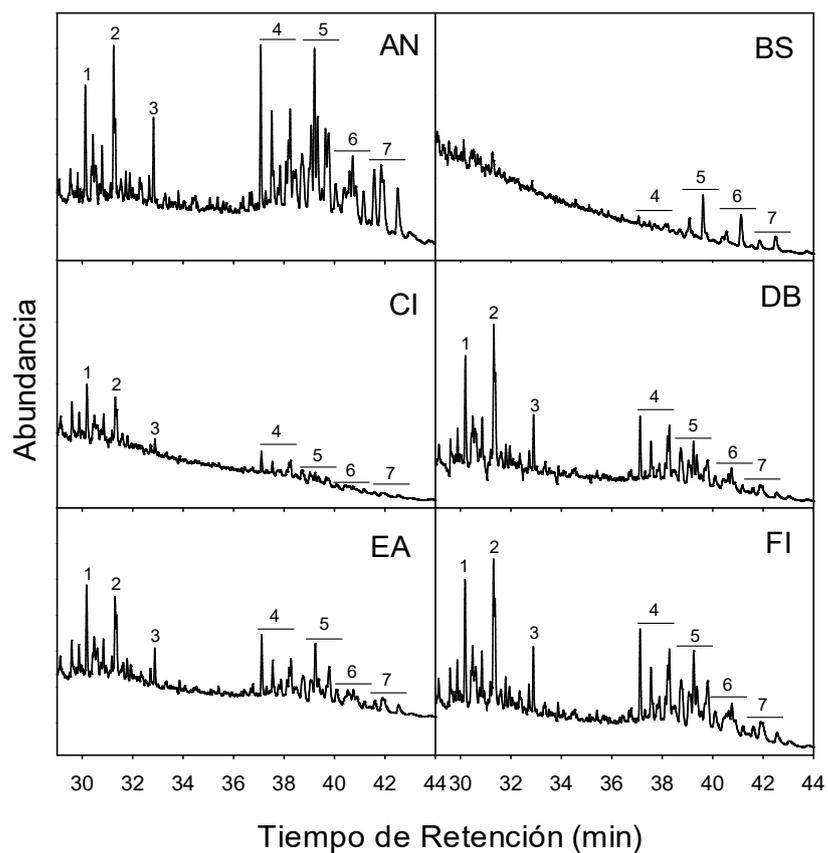


Figura 15. Fragmentogramas ($m/z = 217$) de los crudos AN, BS, CI, DB, EA y FI. 1: esterano C₂₀ (S₂₀), 2: esterano C₂₁ (S₂₁), 3: esterano C₂₂ (S₂₂), 4: diasteranos C₂₇ (D₂₇), 5: colestanos (S₂₇), 6: ergostanos (S₂₈), 7: estigmastanos (S₂₉).

3.2.2 Materia orgánica precursora.

Utilizando la relación $P/n-C_{17}$ en función de $F/n-C_{18}$ con los valores presentados en las Tablas 13 y 14 se graficó el Diagrama de Shanmugam (Figura 16) para evaluar la materia orgánica precursora de los crudos. La mayoría de las muestras se agruparon en el cuadrante izquierdo inferior cercanas entre sí, en la zona definida como materia orgánica mixta. Sin embargo, algunos crudos no presentaron este comportamiento y se alejaron en menor o mayor medida de lo descrito anteriormente. Por un lado, los hidrocarburos del yacimiento Agua Fresca - Fm Magallanes Inferior (azul) se posicionaron en la región mixta, pero apartados al extremo inferior izquierdo del gráfico en el que se destaca una elevada madurez térmica alcanzada por los crudos que se posicionan en esa parte del gráfico. Por el otro lado, las muestras del yacimiento María Inés - Fm Magallanes Inferior (amarillo) se ubicaron en el límite de la interfase terrígena-mixta. Finalmente, la diferencia más notoria la acusó el crudo AN, que se apartó a la zona superior derecha del diagrama de Shanmugam (Shanmugam 1985).

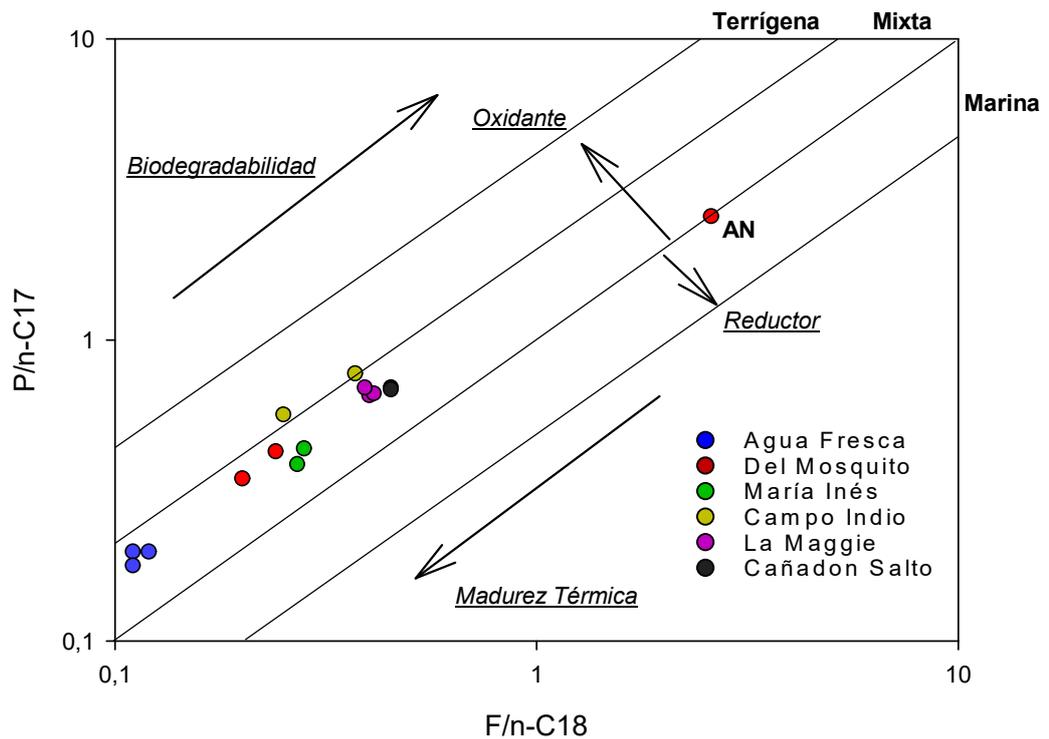


Figura 16. $P/n-C_{17}$ en función de $F/n-C_{18}$ para los crudos estudiados (Shanmugam 1985).

Otra forma de analizar la naturaleza de la materia orgánica que sedimentó y dio lugar a estos crudos por posteriores transformaciones biológicas, físicas y geoquímicas es a través de la relación $P/n-C_{17}$ en función de P/F (Figura 17), la cual permitió complementar los resultados presentados en el Diagrama de Shanmugam. En este caso todos los crudos se ubicaron en el intervalo definido para la materia de tipo mixta. Sin embargo, el crudo AN se distanció significativamente del resto a la parte superior del gráfico, lo cual está vinculado a alteraciones por paleobiodegradación como ya se observó en la Figura 16.

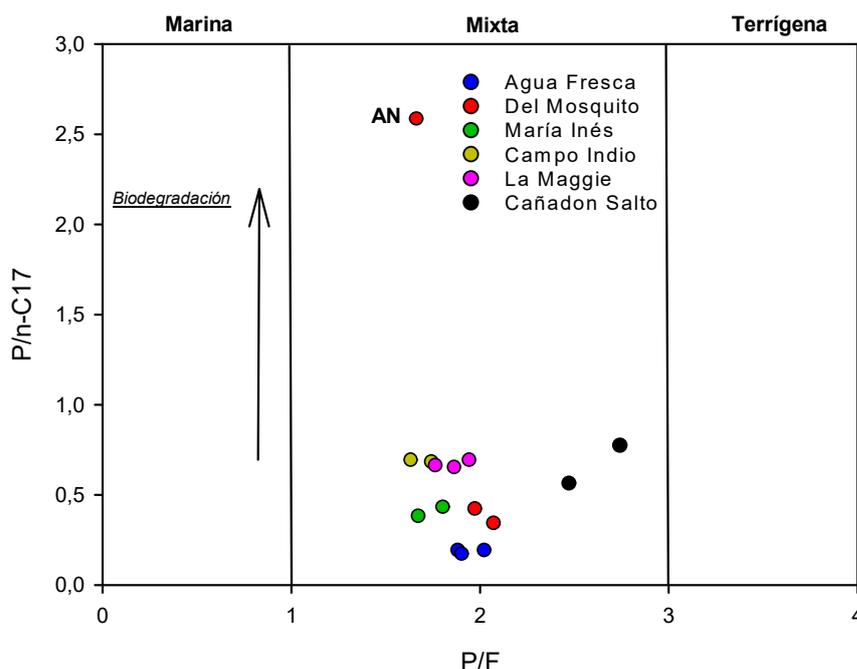


Figura 17. $P/n-C_{17}$ en función de P/F para los crudos estudiados (Peters *et al.* 2005).

3.2.3 Litología de la roca madre.

A partir de los porcentajes relativos de los isómeros metilados del dibenzotiofeno presentados en las Tablas 13 y 14 se pudo determinar la litología de las formaciones Palermo Aike y Margas Verdes (rocas generadoras) basados en la distribución de estos HAPs (Hughes *et al.* 1995). El comportamiento de estos compuestos aromáticos azufrados siguió un patrón tipo escalera, es decir, los porcentajes relativos fueron decreciendo desde el 4-MeDBT al 2+3-MeDBT hasta llegar al 1-MeDBT en todos los casos, característico de una litología siliclástica. Es importante aclarar que para una mejor visualización de las líneas de tendencia se tomó el promedio de los porcentajes relativos de cada pozo vinculado a su yacimiento respectivo debido a que la representación de las 15 muestras hacía poco claro el gráfico (Figura 18).

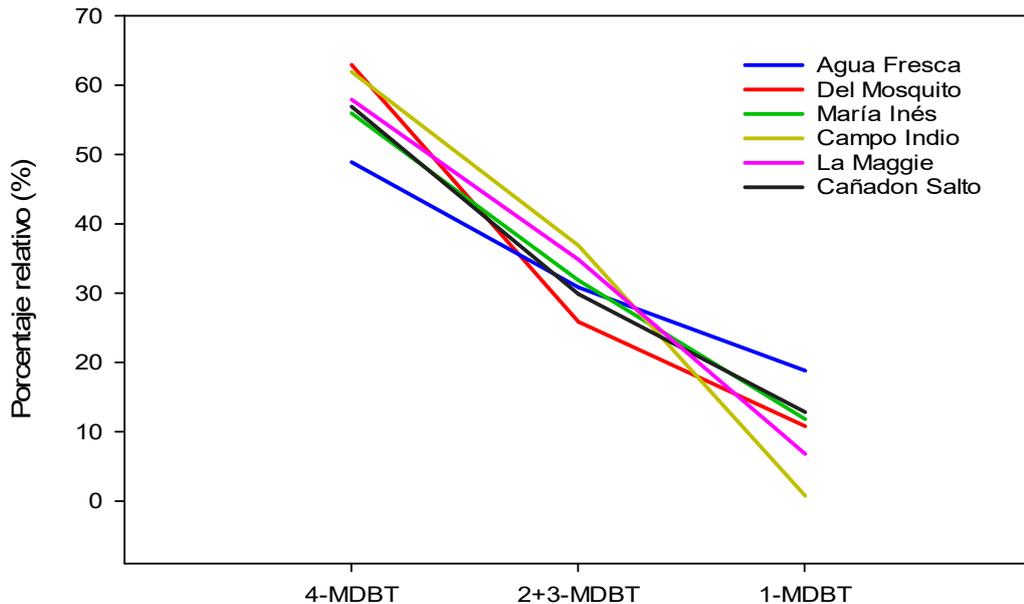


Figura 18. Porcentajes de los MeDBTs para cada uno de los yacimientos (Killops y Killops 2005).

En base a las proporciones de los esteranos S₂₇, S₂₈ y S₂₉ (Tablas 13 y 14) se graficó el diagrama ternario propuesto por Moldowan *et al.* (1985). El mismo permitió visualizar que las muestras fueron asociadas a una litología de tipo lutitas marinas, excepto en el caso de los crudos pertenecientes al yacimiento Del Mosquito (Figura 19). En estas muestras también se observó una naturaleza marina de tipo lutita, pero calcárea.

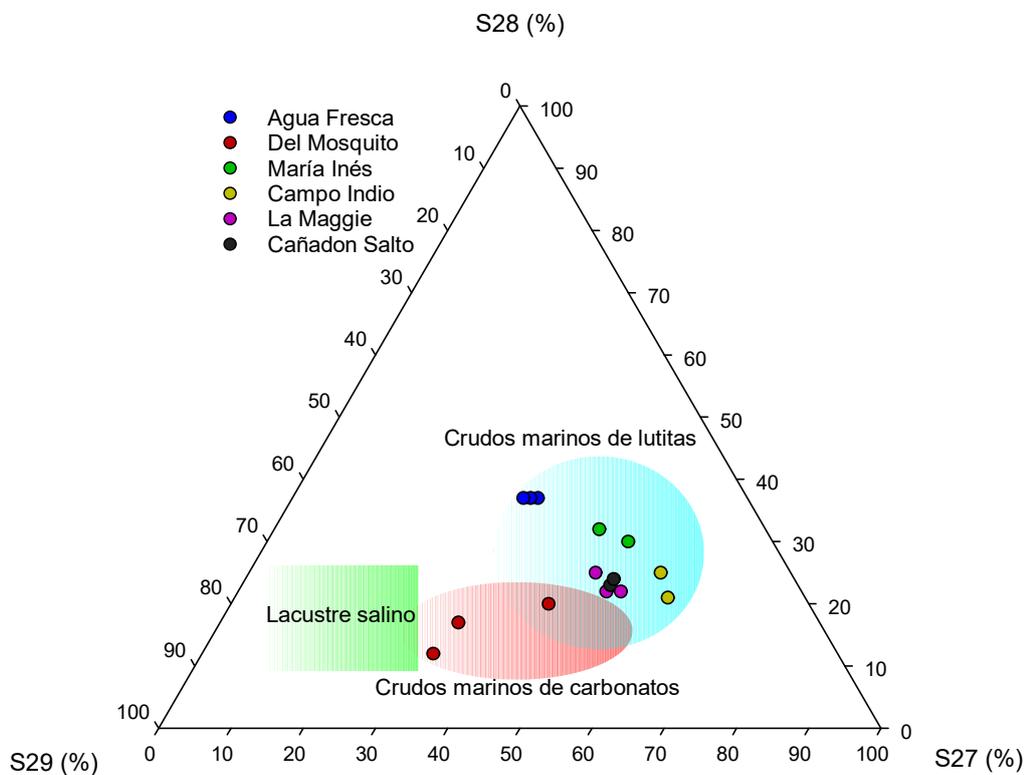


Figura 19. Diagrama ternario de esteranos para los crudos analizados. Modificado de Moldowan *et al.* 1985.

La litología presente durante la sedimentación de la materia orgánica constituye un aspecto clave en la formación del petróleo. Para conocerla se determinó la relación dibenzotiofeno/fenantreno (DBT/Ph) y se expuso en función de la relación P/F (Figura 19). Hughes *et al.* (1995) propusieron que el cociente DBT/Ph tiene la capacidad de evaluar la disponibilidad de azufre reducido que se incorpora en la materia orgánica. Además, es un buen indicador de rocas madre carbonáticas cuando la relación es mayor que uno y de rocas madre siliciclásticas si por el contrario ese valor es inferior a la unidad. Por otro lado, la relación P/F indica las condiciones oxidoreductoras del ambiente depositacional. En este sentido, los resultados permitieron inferir que la litología de la formaciones Palermo Aike y Margas Verdes (rocas madre) fue siliciclástica (lutita marina). Cabe destacar que la totalidad de los crudos se formaron a partir de materia orgánica que sedimentó en ambientes marinos, en los cuales las condiciones oxidoreductoras fueron subóxicas-disóxicas.

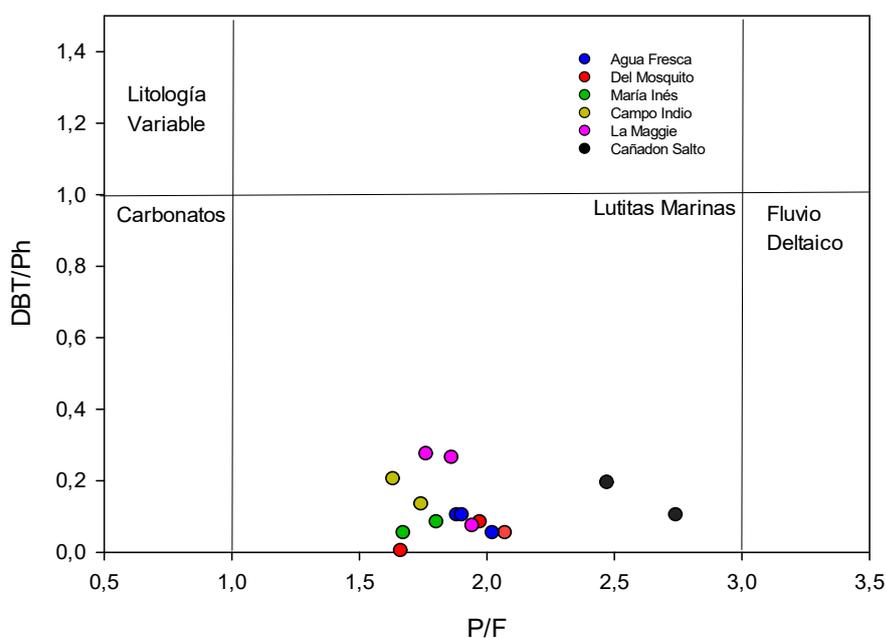


Figura 20. DBT/Ph vs P/F para los crudos estudiados (Hughes *et al.* 1985).

En resumen, los parámetros evaluados sugieren que la materia orgánica precursora de los 15 crudos estudiados fue de tipo mixta, es decir, marina con aporte continental. Además, los crudos no presentaron paleobiodegradación salvo en el caso de las muestras extraídas del pozo petrolífero AN. Por otro lado, la Fm Palermo Aike y la Fm Margas Verdes (rocas fuente) que generaron estos hidrocarburos tienen naturaleza marina siliciclástica (tipo lutita).

3.3 Estabilidad ambiental.

Visualizar los TICs constituye el punto de partida para determinar si existieron modificaciones en la composición de las muestras de crudo bajo las condiciones de laboratorio a las que estas fueron sometidas (Figura 21). Para las muestras de crudo extraídas de los sistemas con agua de mar en el tiempo cero (T0) se observó una distribución bimodal de los n-alcanos (Figura 21A), la cual comenzó con el nonano (n-C₉) y terminó con el triacontano (n-C₃₀). Entre la primer (T1) y segunda (T2) semana comenzó a manifestarse una disminución en los n-alcanos más ligeros caracterizado por una disminución total del n-C₉ (Figuras 21B-C) y, por otro lado, se produjo un levantamiento de la línea de base. Durante la tercera semana (T3) y el primer mes (T4) se hizo más marcado el aumento de la línea de base (Figuras 21D-E) y la distribución de n-alcanos se caracterizó por una disminución de la abundancia de los siguientes compuestos: n-C₁₀, n-C₁₁, n-C₁₂ y n-C₁₃. A los dos meses (T5) los n-alcanos hasta el tridecano (n-C₁₃) disminuyeron totalmente su abundancia y se incrementó la MCNR o joroba en el cromatograma, que es una típica evidencia de biodegradación (Figura 21F). Esta MCNR está formada por productos de biodegradación que no pueden separarse mediante cromatografía, por ende, constituyen una incógnita en el TIC (Choi *et al.* 2020). Durante T6, T7 y T8 (cuatros, seis y nueve meses, respectivamente) el crudo evidenció una pérdida de las moléculas n-C₁₄, n-C₁₅ y n-C₁₆, y se hizo más pronunciado aún el levantamiento de la línea de base (Figuras 21G-I). Finalmente, cuando la experiencia cumplió un año (T9) se visualizó en el TIC (Figura 21J) una disminución del n-C₁₇ y del P, que derivó en un fuerte descenso de la relación P/F.

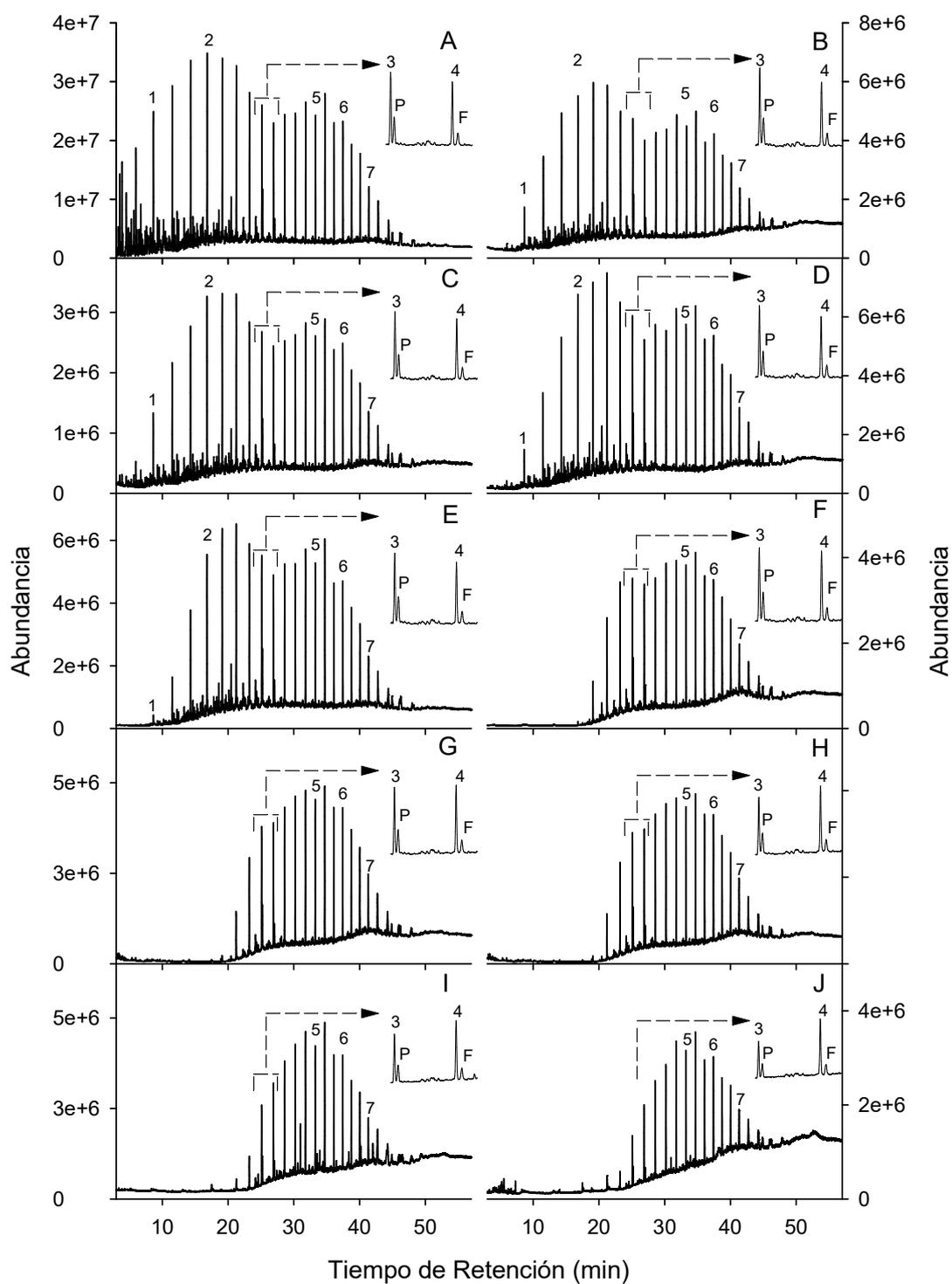


Figura 21. TICs del crudo AS extraído de agua de mar a los tiempos T0 (A) a T9 (J). 1: decano (n-C10), 2: tridecano (n-C13), 3: heptadecano (n-C17), 4: octadecano (n-C18), 5: docosano (n-C22), 6: pentacosano (n-C25), 7: octacosano (n-C28), P: pristano, F: fitano.

Las muestras de crudo que interactuaron con el suelo se caracterizaron por una distribución similar a la descrita para el ensayo en agua de mar. Sin embargo, inicialmente (T0) se evidenciaron menores abundancias de los n-alcenos comprendidos entre el n-C₉ y el n-C₁₂ y, además, el levantamiento de la línea de base se produjo desde el principio del ensayo (Figura 22A). Estas diferencias se debieron al proceso de manipulación del crudo, necesario para lograr una homogénea distribución del mismo en las muestras de suelo utilizadas en la experiencia. Durante el primer mes (T1 a T4) no acontecieron modificaciones de importancia en el patrón y la abundancia de los n-alcenos, pero sí tuvo lugar un acusado incremento de la línea de base (Figuras 22B-E). Al cabo de dos meses (T5) se evidenció la pérdida del n-C₁₁ y n-C₁₂ (Figura 22F) y, además, la elevación más pronunciada de la línea de base en este lapso derivó durante T6 (cuatro meses) en la aparición de una mezcla de compuestos no resueltos (MCNR). Esta MCNR (Figura 22G) se asocia a moléculas generadas por biodegradación que no pueden ser resueltas bajo las condiciones de análisis (Sutton *et al.* 2005). Por otro lado, tuvo lugar la desaparición de los n-alcenos hasta el tetradecano (n-C₁₄). La MCNR evolucionó a los seis meses del ensayo (T7) y se estabilizó entre los 9 (T8) y 12 meses (T9) sin afectar notoriamente la composición general de la muestra de crudo meteorizada (Figuras 22H-J).

Además, el fragmentograma correspondiente al ion $m/z = 191$ (Figuras 23A) permitió visualizar señales claras e intensas de los terpanos tricíclicos (C₂₃ y C₂₆), pentacíclicos (hopanos C₂₉ y C₃₀) y los hopanos extendidos (homohopanos C₃₁, C₃₂ y C₃₃). Cabe destacar que no se observó un decrecimiento en la señal vinculada a los homohopanos (C₃₁ a C₃₃). También se evidenció esto en las concentraciones relativas del resto de isoprenoides cíclicos a lo largo del año de estudio para la muestra de crudo sometida a meteorización artificial tanto en reactores con agua de mar (Figuras 23B-J), así como también en los reactores que contuvieron suelo. Es importante añadir que se visualizó un paulatino levantamiento de la línea de base a través de los fragmentogramas presentados en las Figuras 23A-J. Esto afectó en las últimas etapas del ensayo las alturas de los terpanos tricíclicos, pero no así las RDs de estos isoprenoides cíclicos presentadas en las Tabla 15 y 16. A efectos prácticos del trabajo los fragmentogramas para las muestras de crudo intemperizadas en suelo no se presentaron debido a una marcada similitud con las obtenidas para el ensayo en agua de mar.

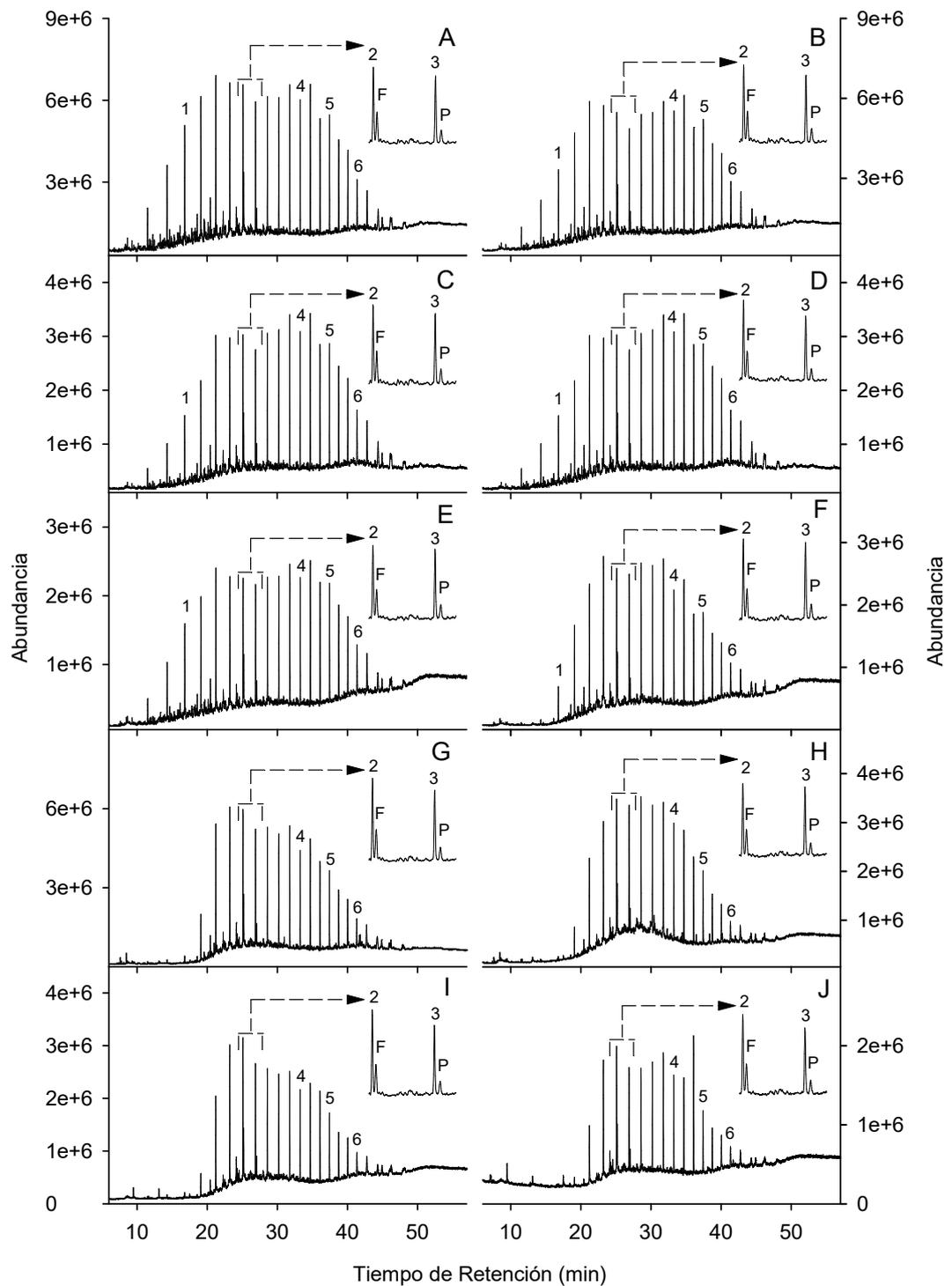


Figura 22. TICs del crudo AS extraído de suelo a los tiempos T0 (A) a T9 (J). 1: tridecano (n-C₁₃), 2: heptadecano (n-C₁₇), 3: octadecano (n-C₁₈), 4: docosano (n-C₂₂), 5: pentacosano (n-C₂₅), 6: octacosano (n-C₂₈), P: pristano, F: fitano.

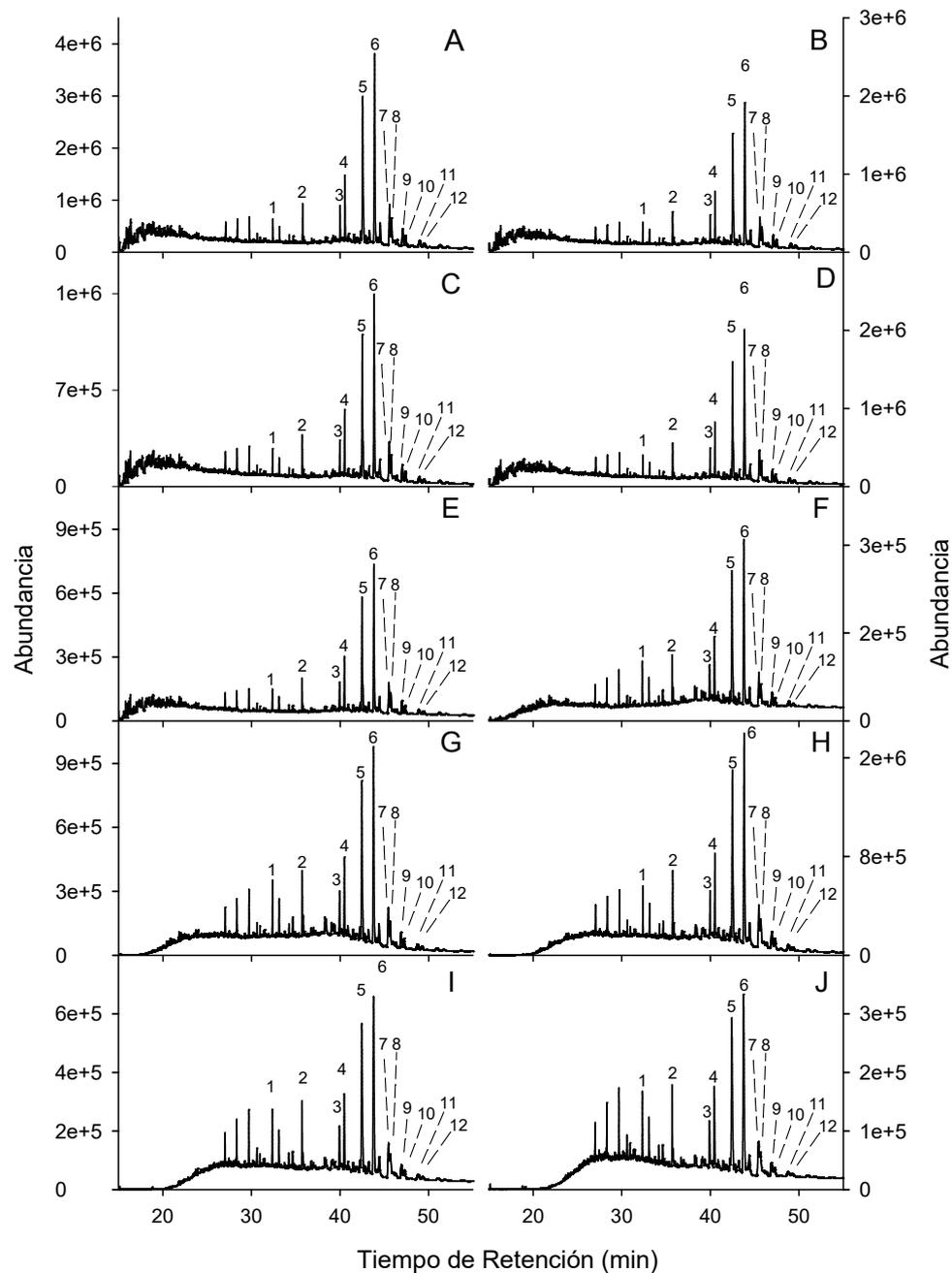


Figura 23. Fragmentogramas ($m/z = 191$) del crudo AS extraído de agua de mar a los tiempos T0 (A) a T9 (J). 1: terpano tricíclico C_{23} (T_{23}), 2: terpano tricíclico C_{26} (T_{26}), 3: trisnorneohopano (Ts), 4: trisnorhopano (Tm), 5: norhopano C_{29} (H_{29}), 6: hopano C_{30} (H_{30}), 7-8: homohopanos C_{31} (R y S), 9-10: homohopanos C_{32} (R y S), 11-12: homohopanos C_{33} (R y S).

Por último, en los fragmentogramas de masas para el ion $m/z = 217$, obtenidos a partir de las muestras de crudo expuestas a los reactores con agua de mar se observó un descenso de las abundancias relativas de los esteranos (C_{27} , C_{28} y C_{29}) y de los diasteranos C_{27} en función del pregnano C_{21} y homopregnano C_{22} . Sin embargo, no se alteró la intensidad relativa del patrón de distribución de los esteranos regulares (C_{27} , C_{28} , C_{29}) en el transcurso de la experiencia (Figuras 24A-J). Además, los esteranos no presentaron un

orden de alteración específico luego de los 365 días de meteorización, sin embargo, la intensidad de las señales entre C_{21} y C_{22} respecto a C_{27} , C_{28} y C_{29} , sugiere una posible alteración por biodegradación (López e Infante 2021).

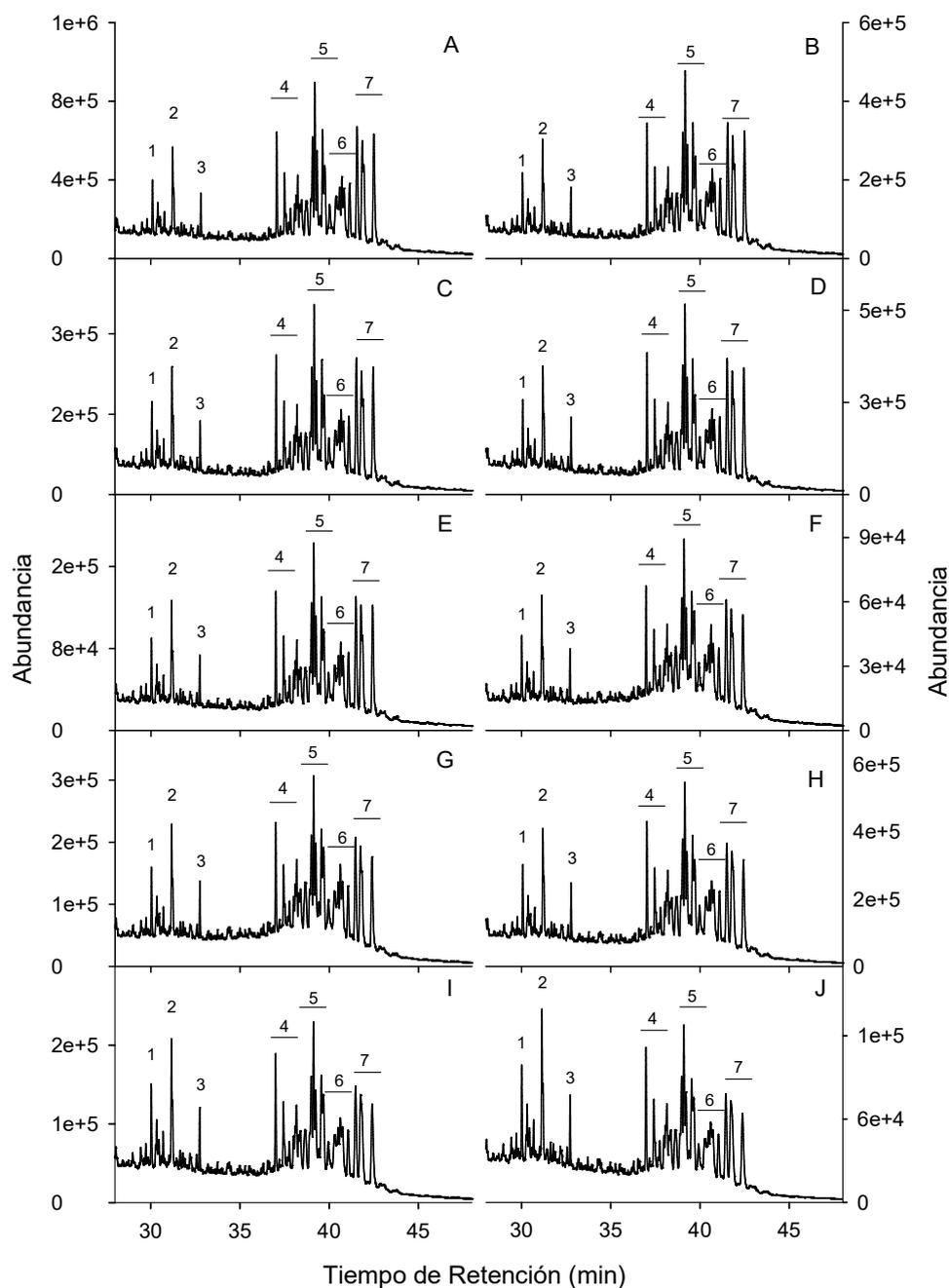


Figura 24. Fragmentogramas ($m/z = 217$) del crudo AS extraído de agua de mar a los tiempos T0 (A) a T9 (J). 1: esterano C_{20} (S_{20}), 2: esterano C_{21} (S_{21}), 3: esterano C_{22} (S_{22}), 4: diasteranos C_{27} (D_{27}). 5: colestanos (S_{27}), 6: ergostanos (S_{28}), 7: estigmastanos (S_{29}).

Finalmente, cabe destacar que estos fragmentogramas fueron prácticamente idénticos para los crudos expuestos a reactores con suelo, por lo tanto, solo se presentaron los resultados asociados a los hidrocarburos en sistemas acuosos.

3.3.1 Estabilidad ambiental de crudo en agua de mar.

Los promedios y las SDs de las RDs para el ensayo de crudo sometido a meteorización en agua de mar permitieron determinar en el intervalo de un año las RSDs para cada índice de diagnóstico (Tablas 15 y 16). El análisis derivado de esta matriz de datos mostró que los valores más bajos de las RSDs estuvieron vinculados a las RDs procedentes de los terpanos y esteranos. Además, por debajo del 5 % también se ubicaron los cocientes vinculados a los isoprenoides alicíclicos pristano y fitano con sus respectivos n-alcenos y a las moléculas aromáticos metiladas asociadas al fenantreno y al dibenzotiofeno. Por otro lado, solo tres relaciones tuvieron una RSD superior al 5 %: P/F, $(n-C_{13} + n-C_{14}) / (n-C_{25} + n-C_{26})$ y $(N_0 + N_1) / N_2$. Estas modificaciones se produjeron a largo del tiempo definido para el estudio que fue de un año. Resulta interesante destacar que a los dos meses (T5) de iniciada la experiencia tanto $(n-C_{13} + n-C_{14}) / (n-C_{25} + n-C_{26})$ como $(N_0 + N_1) / N_2$ disminuyeron sus valores sustancialmente. Por último, el cociente P/F lo hizo al cumplirse el año (T9) demostrando mayor estabilidad. Sin embargo, el uso de estas RDs no es adecuada para los análisis que se basen en la comparación de muestras sospechosas y ambientales para derrames acontecidos en agua de mar con tiempos de permanencia de 12 meses o superiores.

Tabla 15. Relaciones de diagnóstico para el crudo AS en agua de mar a los tiempos T0 – T5.

RDs	T0	T1	T2	T3	T4	T5
P/F	1,85 ± 0,2	1,86 ± 0,0	1,87 ± 0,2	1,88 ± 0,1	1,89 ± 0,1	1,89 ± 0,0
P/n-C ₁₇	0,41 ± 0,0	0,39 ± 0,0	0,43 ± 0,0	0,42 ± 0,0	0,43 ± 0,0	0,43 ± 0,0
F/n-C ₁₈	0,24 ± 0,0	0,23 ± 0,0	0,24 ± 0,0	0,24 ± 0,0	0,23 ± 0,0	0,24 ± 0,0
$(C_{13}+C_{14})/(C_{25}+C_{26})$	1,39 ± 0,0	1,29 ± 0,1	1,29 ± 0,0	1,25 ± 0,1	1,13 ± 0,1	0,15 ± 0,0
$(N_0 + N_1)/N_2$	0,54 ± 0,0	0,41 ± 0,0	0,40 ± 0,0	0,34 ± 0,0	0,31 ± 0,0	0,00 ± 0,0
2-MP/1-MP	1,54 ± 0,0	1,62 ± 0,1	1,54 ± 0,1	1,52 ± 0,0	1,53 ± 0,0	1,51 ± 0,1
4/1-MeDBT	6,03 ± 0,1	6,01 ± 0,1	6,01 ± 0,1	6,04 ± 0,3	6,04 ± 0,1	6,08 ± 0,4
2 + 3/1-MeDBT	2,94 ± 0,1	2,92 ± 0,2	2,91 ± 0,2	2,99 ± 0,3	2,88 ± 0,1	2,92 ± 0,2
T _s /H ₃₀	0,10 ± 0,0	0,11 ± 0,0	0,11 ± 0,0	0,11 ± 0,0	0,11 ± 0,0	0,12 ± 0,0
G ₃₀ /H ₃₀	0,03 ± 0,0	0,03 ± 0,0	0,03 ± 0,0	0,03 ± 0,0	0,03 ± 0,0	0,03 ± 0,0
M ₃₀ /H ₃₀	0,08 ± 0,0	0,08 ± 0,0	0,08 ± 0,0	0,08 ± 0,0	0,08 ± 0,0	0,08 ± 0,0
T _s /T _m	0,49 ± 0,0	0,50 ± 0,0	0,49 ± 0,0	0,49 ± 0,0	0,50 ± 0,0	0,51 ± 0,0
M ₃₀ /H ₂₉	0,18 ± 0,0	0,17 ± 0,0	0,16 ± 0,0	0,17 ± 0,0	0,17 ± 0,0	0,16 ± 0,0
H ₃₁ (R)/H ₃₁ (S)	0,57 ± 0,0	0,58 ± 0,0	0,58 ± 0,0	0,58 ± 0,0	0,57 ± 0,0	0,55 ± 0,0
D ₂₇ β _α (R)/H ₃₀	0,03 ± 0,0	0,03 ± 0,0	0,03 ± 0,0	0,04 ± 0,0	0,04 ± 0,0	0,04 ± 0,0
D ₂₇ β (S)/ D ₂₇ β (R)	2,34 ± 0,0	2,35 ± 0,1	2,33 ± 0,0	2,32 ± 0,0	2,36 ± 0,0	2,32 ± 0,1
S ₂₈ αββ (R + S)/H ₃₀	0,05 ± 0,0	0,06 ± 0,0	0,06 ± 0,0	0,06 ± 0,0	0,06 ± 0,0	0,07 ± 0,0
D ₂₇ β (R)/S ₂₉ α (S)	0,20 ± 0,0	0,21 ± 0,0	0,20 ± 0,0	0,22 ± 0,0	0,23 ± 0,0	0,24 ± 0,0
S ₂₉ ααα (S)/H ₃₀	0,14 ± 0,0	0,15 ± 0,0	0,16 ± 0,0	0,16 ± 0,0	0,15 ± 0,0	0,16 ± 0,0
S ₂₉ α(S)/S ₂₉ α(R+S)	2,30 ± 0,1	2,28 ± 0,2	2,30 ± 0,1	2,21 ± 0,1	2,24 ± 0,1	2,24 ± 0,1

Idem Tabla 16.

Tabla 16. Relaciones de diagnóstico para el crudo AS en agua de mar a los tiempos T6 – T9.

RDS	T6	T7	T8	T9	RSDs
P/F	1,84 ± 0,2	1,84 ± 0,1	1,83 ± 0,1	1,06 ± 0,0	14,3 %
P/n-C ₁₇	0,42 ± 0,0	0,43 ± 0,0	0,43 ± 0,0	0,44 ± 0,0	3,26 %
F/n-C ₁₈	0,22 ± 0,0	0,22 ± 0,0	0,22 ± 0,0	0,24 ± 0,0	3,97 %
(C ₁₃ +C ₁₄)/(C ₂₅ +C ₂₆)	0,01 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	99,9 %
(N ₀ + N ₁)/N ₂	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	99,9 %
2-MP/1-MP	1,50 ± 0,0	1,47 ± 0,0	1,46 ± 0,0	1,46 ± 0,0	3,11 %
4/1-MeDBT	6,10 ± 0,2	6,04 ± 0,2	6,04 ± 0,0	6,03 ± 0,1	0,47 %
2 + 3/1-MeDBT	2,94 ± 0,0	2,98 ± 0,1	3,00 ± 0,1	2,94 ± 0,2	1,30 %
Ts/H ₃₀	0,11 ± 0,0	0,11 ± 0,0	0,12 ± 0,0	0,12 ± 0,0	3,01 %
G ₃₀ /H ₃₀	0,02 ± 0,0	0,02 ± 0,0	0,02 ± 0,0	0,02 ± 0,0	4,46 %
M ₃₀ /H ₃₀	0,08 ± 0,0	0,08 ± 0,0	0,08 ± 0,0	0,08 ± 0,0	2,75 %
Ts/T _m	0,50 ± 0,0	0,50 ± 0,0	0,50 ± 0,0	0,52 ± 0,0	1,97 %
M ₃₀ /H ₂₉	0,16 ± 0,0	0,16 ± 0,0	0,16 ± 0,0	0,16 ± 0,0	4,10 %
H ₃₁ (R)/H ₃₁ (S)	0,55 ± 0,0	0,54 ± 0,0	0,57 ± 0,0	0,57 ± 0,0	2,35 %
D ₂₇ βα (R)/H ₃₀	0,04 ± 0,0	0,03 ± 0,0	0,03 ± 0,0	0,04 ± 0,0	4,20 %
D ₂₇ β (S)/ D ₂₇ β (R)	2,34 ± 0,0	2,30 ± 0,0	2,35 ± 0,1	2,32 ± 0,0	0,75 %
S ₂₈ αββ (R + S)/H ₃₀	0,07 ± 0,0	0,05 ± 0,0	0,04 ± 0,0	0,04 ± 0,0	4,55 %
D ₂₇ β (R)/S ₂₉ α (S)	0,24 ± 0,0	0,30 ± 0,0	0,28 ± 0,0	0,26 ± 0,0	4,63 %
S ₂₉ ααα (S)/H ₃₀	0,15 ± 0,0	0,14 ± 0,0	0,14 ± 0,0	0,16 ± 0,0	4,50 %
S ₂₉ α(S)/S ₂₉ α(R+S)	2,26 ± 0,2	2,24 ± 0,1	2,23 ± 0,1	2,20 ± 0,1	1,46 %

P/F = pristano/fitano, P/n-C₁₇ = pristano/heptadecano, F/n-C₁₈ = fitano/octadecano, (C₁₃ + C₁₄)/(C₂₅ + C₂₆) = (tridecano + tetradecano) / (pentadecano + hexadecano), (N₀ + N₁)/N₂ = (naftaleno + metilnaftaleno) / dimetilnaftaleno, 2-MP/1-MP = 2/1-metilfenantreno, 4/1-MeDBT = 4/1-metildibenzotiofeno, 2 + 3/1-MeDBT = 2 + 3/1-metildibenzotiofeno, Ts/H₃₀ = trisnorneohopano/hopano C₃₀, G₃₀/H₃₀ = gammacerano/hopano C₃₀, M₃₀/H₃₀ = moretano/hopano C₃₀, Ts/T_m = trisnorneohopano/trisnorhopano, M₃₀/H₂₉ = moretano/hopano C₂₉, H₃₁ (R)/H₃₁ (S) = homohopanos, D₂₇ βα (R)/H₃₀ = diasterano/hopano C₃₀, D₂₇ β (S)/ D₂₇ β (R) = diasteranos, S₂₈ αββ (R + S)/H₃₀ = ergostanos/hopano C₃₀, D₂₇ β (R)/S₂₉ α (S) = diasterano/estigmastano, S₂₉ ααα (S)/H₃₀ = estigmastano / hopano C₃₀, S₂₉α(S)/S₂₉α(R+S) = estigmastanos.

3.3.2 Estabilidad ambiental de crudo en suelo.

Los valores de las RSDs para el crudo diseminado en suelo permanecieron por debajo del 5 % para la mayoría de los casos (Tablas 17 y 18), sin embargo, las muestras se han meteorizado bajo las condiciones de laboratorio al cabo de un año. Esto se debe a que algunas relaciones superaron el límite permitido, lo cual es indicativo de procesos de desgaste sobre el crudo. Las RSDs exhibidas para los cocientes P/n-C₁₇, F/n-C₁₈, (n-C₁₃ + n-C₁₄) / (n-C₂₅ + n-C₂₆) tuvieron valores aproximados del 7, 8 y 60 %, respectivamente. Este comportamiento se debió a la pérdida de los alcanos livianos n-C₁₃, n-C₁₄, n-C₁₇ y n-C₁₈. Con respecto a la relación integrada por los naftalenos, la misma mostró un descenso paulatino de sus valores promedios y no una abrupta caída como su par desarrollado en el inciso 3.2.2. Por otra parte, el cociente P/F ha permanecido por debajo del límite permitido y puede considerarse junto al resto de las relaciones como una herramienta potencial para resolver problemáticas vinculadas al derrame accidental o intencional de crudos en suelo para intervalos temporales de 12 meses.

Tabla 17. Relaciones de diagnóstico para el crudo AS en suelo a los tiempos T0 – T5.

RDs	T0	T1	T2	T3	T4	T5
P/F	2,08 ± 0,0	2,03 ± 0,2	2,04 ± 0,1	2,05 ± 0,0	2,10 ± 0,2	2,01 ± 0,0
P/n-C₁₇	0,41 ± 0,0	0,41 ± 0,0	0,41 ± 0,0	0,41 ± 0,0	0,41 ± 0,0	0,43 ± 0,0
F/n-C₁₈	0,23 ± 0,0	0,23 ± 0,0	0,25 ± 0,0	0,23 ± 0,0	0,24 ± 0,0	0,23 ± 0,0
(C₁₃+C₁₄)/(C₂₅+C₂₆)	0,95 ± 0,1	0,81 ± 0,0	0,83 ± 0,1	0,83 ± 0,0	0,84 ± 0,0	0,82 ± 0,1
(N₀ + N₁)/N₂	0,20 ± 0,0	0,19 ± 0,0	0,18 ± 0,0	0,17 ± 0,0	0,16 ± 0,0	0,15 ± 0,0
2-MP/1-MP	1,58 ± 0,1	1,58 ± 0,0	1,62 ± 0,0	1,59 ± 0,0	1,58 ± 0,0	1,52 ± 0,0
4/1-MeDBT	6,10 ± 0,3	6,02 ± 0,1	6,02 ± 0,1	6,06 ± 0,1	6,08 ± 0,1	5,98 ± 0,1
2 + 3/1-MeDBT	2,73 ± 0,2	2,71 ± 0,2	2,70 ± 0,0	2,70 ± 0,1	2,70 ± 0,1	2,71 ± 0,2
T_s/H₃₀	0,11 ± 0,0	0,11 ± 0,0	0,10 ± 0,0	0,11 ± 0,0	0,11 ± 0,0	0,10 ± 0,0
G₃₀/H₃₀	0,03 ± 0,0	0,03 ± 0,0	0,03 ± 0,0	0,03 ± 0,0	0,02 ± 0,0	0,03 ± 0,0
M₃₀/H₃₀	0,08 ± 0,0	0,08 ± 0,0	0,09 ± 0,0	0,08 ± 0,0	0,08 ± 0,0	0,08 ± 0,0
T_s/T_m	0,49 ± 0,0	0,49 ± 0,0	0,49 ± 0,0	0,49 ± 0,0	0,48 ± 0,0	0,48 ± 0,0
M₃₀/H₂₉	0,17 ± 0,0	0,16 ± 0,0	0,16 ± 0,0	0,16 ± 0,0	0,15 ± 0,0	0,17 ± 0,0
H₃₁ (R)/H₃₁ (S)	0,58 ± 0,0	0,57 ± 0,0	0,56 ± 0,0	0,56 ± 0,0	0,54 ± 0,0	0,54 ± 0,0
D₂₇ βα (R)/H₃₀	0,03 ± 0,0	0,03 ± 0,0	0,03 ± 0,0	0,04 ± 0,0	0,04 ± 0,0	0,03 ± 0,0
D₂₇ β (S)/ D₂₇ β (R)	2,33 ± 0,1	2,41 ± 0,1	2,35 ± 0,1	2,39 ± 0,0	2,42 ± 0,1	2,33 ± 0,0
S₂₈ αββ (R + S)/H₃₀	0,06 ± 0,0	0,06 ± 0,0	0,06 ± 0,0	0,06 ± 0,0	0,06 ± 0,0	0,05 ± 0,0
D₂₇ β (R)/S₂₉ α (S)	0,22 ± 0,0	0,22 ± 0,0	0,22 ± 0,0	0,23 ± 0,0	0,24 ± 0,0	0,23 ± 0,0
S₂₉ ααα (S)/H₃₀	0,15 ± 0,0	0,15 ± 0,0	0,15 ± 0,0	0,16 ± 0,0	0,16 ± 0,0	0,14 ± 0,0
S₂₉α(S)/S₂₉α(R+S)	2,21 ± 0,1	2,22 ± 0,1	2,18 ± 0,1	2,27 ± 0,0	2,25 ± 0,1	2,23 ± 0,0

Idem Tabla 16.

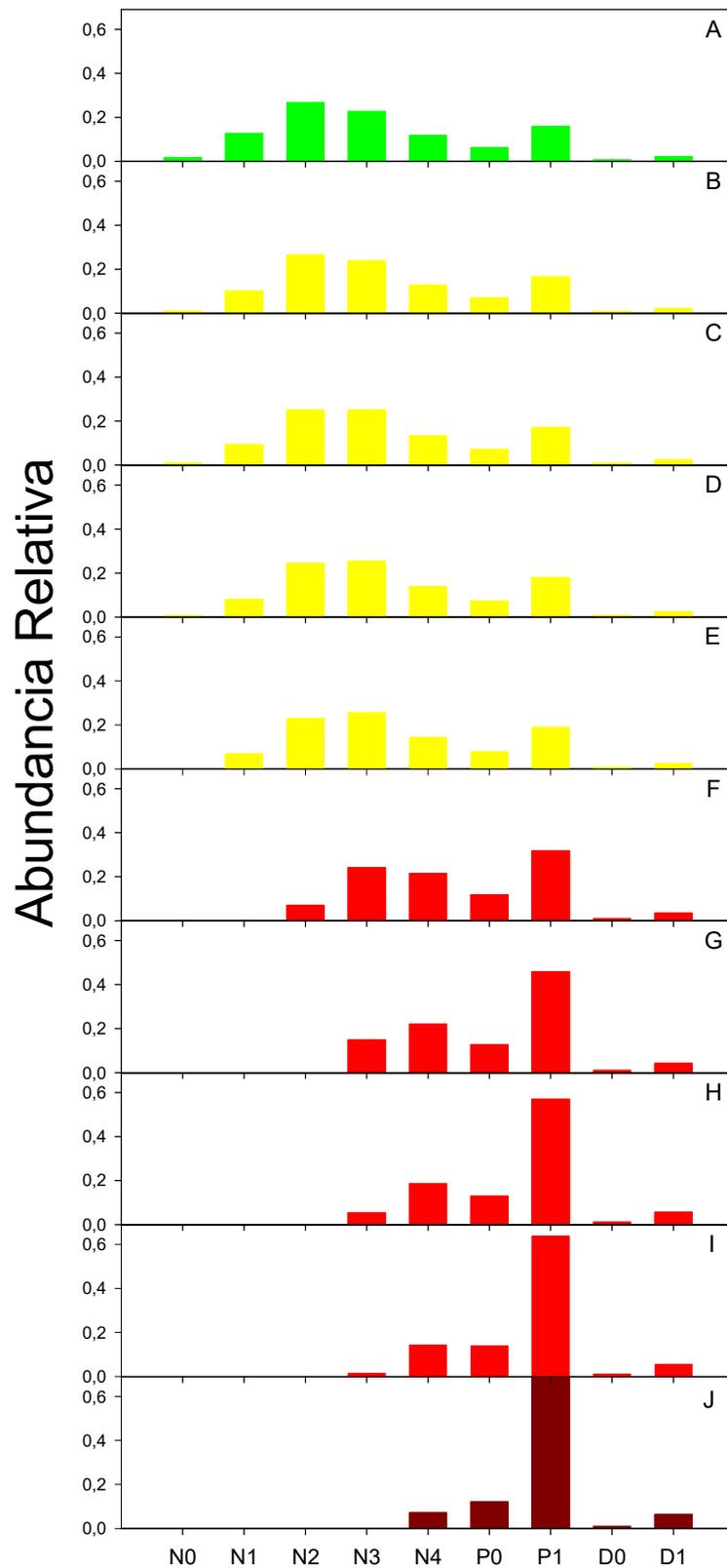
Tabla 18. Relaciones de diagnóstico para el crudo AS en suelo a los tiempos T6 – T9.

RDs	T6	T7	T8	T9	RSDs
P/F	2,11 ± 0,0	1,99 ± 0,1	2,06 ± 0,1	1,98 ± 0,0	2,07 %
P/n-C₁₇	0,46 ± 0,0	0,46 ± 0,0	0,48 ± 0,0	0,49 ± 0,0	7,61 %
F/n-C₁₈	0,22 ± 0,0	0,22 ± 0,0	0,28 ± 0,0	0,27 ± 0,0	8,24 %
(C₁₃+C₁₄)/(C₂₅+C₂₆)	0,40 ± 0,0	0,22 ± 0,0	0,09 ± 0,0	0,07 ± 0,0	59,6 %
(N₀ + N₁)/N₂	0,12 ± 0,1	0,09 ± 0,0	0,06 ± 0,1	0,05 ± 0,1	39,6 %
2-MP/1-MP	1,59 ± 0,1	1,61 ± 0,0	1,62 ± 0,1	1,64 ± 0,1	2,11 %
4/1-MeDBT	6,01 ± 0,1	6,02 ± 0,2	6,04 ± 0,0	6,00 ± 0,3	0,62 %
2 + 3/1-MeDBT	2,72 ± 0,0	2,70 ± 0,0	2,72 ± 0,1	2,78 ± 0,3	0,96 %
T_s/H₃₀	0,11 ± 0,0	0,11 ± 0,0	0,11 ± 0,0	0,11 ± 0,0	3,57 %
G₃₀/H₃₀	0,03 ± 0,0	0,02 ± 0,0	0,02 ± 0,0	0,02 ± 0,0	4,77 %
M₃₀/H₃₀	0,08 ± 0,0	0,08 ± 0,0	0,08 ± 0,0	0,08 ± 0,0	3,40 %
T_s/T_m	0,49 ± 0,0	0,49 ± 0,0	0,50 ± 0,0	0,52 ± 0,0	2,48 %
M₃₀/H₂₉	0,16 ± 0,0	0,17 ± 0,0	0,15 ± 0,0	0,15 ± 0,0	4,96 %
H₃₁ (R)/H₃₁ (S)	0,53 ± 0,0	0,56 ± 0,0	0,55 ± 0,0	0,52 ± 0,0	3,67 %
D₂₇ βα (R)/H₃₀	0,03 ± 0,0	0,03 ± 0,0	0,03 ± 0,0	0,03 ± 0,0	3,83 %
D₂₇ β (S)/ D₂₇ β (R)	2,31 ± 0,1	2,31 ± 0,1	2,35 ± 0,1	2,35 ± 0,1	1,64 %
S₂₈ αββ (R + S)/H₃₀	0,05 ± 0,0	0,05 ± 0,0	0,05 ± 0,0	0,05 ± 0,0	4,60 %
D₂₇ β (R)/S₂₉ α (S)	0,22 ± 0,0	0,23 ± 0,0	0,24 ± 0,0	0,22 ± 0,0	3,80 %
S₂₉ ααα (S)/H₃₀	0,15 ± 0,0	0,14 ± 0,0	0,14 ± 0,0	0,14 ± 0,0	3,68 %
S₂₉α(S)/S₂₉α(R+S)	2,24 ± 0,1	2,12 ± 0,0	2,23 ± 0,1	2,23 ± 0,1	1,85 %

Idem Tabla 16.

3.3.3 Histogramas de crudo en agua de mar.

Los porcentajes relativos de los HAPs a lo largo del tiempo definido para el estudio de crudo en agua de mar sufrieron variaciones (Figura 25). Inicialmente en el sistema acuoso T0 (Figura 25A) se observó la presencia de naftaleno (N_0) y sus metilderivados, fenantreno (P_0) y metilfenantrenos (P_1), dibenzotiofeno (D_0) y metildibenzotiofenos (D_1). Los compuestos mayoritarios fueron los dimetilnaftalenos (N_2) con una abundancia relativa inferior al 30 %. Entre T1 y T4 (Figuras 25B-E) se produjo una pérdida total del naftaleno y una disminución de los metilnaftalenos (N_1), además, los dimetilnaftalenos (N_2) fueron superados en proporción por los trimetilnaftalenos (N_3). Entre los dos y cuatro meses (T5 y T6) se evidenció en los histogramas (Figuras 25F-G), primero la desaparición de los metilnaftalenos, y luego la de los dimetilnaftalenos. También una acusada baja en los trimetilnaftalenos y un importante incremento en los tetrametilnaftalenos (N_4), en el fenantreno y principalmente en los metilfenantrenos para transformarse en los HAPs dominantes con porcentajes relativos superiores al 40 %. Luego de seis y nueve meses (T7 y T8) los cromatogramas permitieron observar un descenso de los tri y tetrametilnaftalenos y una marcada estabilidad del fenantreno y de los metilfenantrenos (P_1) como los más abundantes con porcentajes en torno al 60 % para este último grupo (Figuras 25H-I). Finalmente, luego de un año los tri- y tetrametilnaftalenos disminuyeron considerablemente, el fenantreno permaneció casi invariable y los metilfenantrenos siguieron su tendencia con valores por encima del 60 % (Figura 25J). Cabe destacar que el dibenzotiofeno (D_0) permaneció prácticamente inalterado a lo largo de los 12 meses con concentraciones relativas mínimas y que los metildibenzotiofenos (D_1) sufrieron un leve incremento en el mismo período.

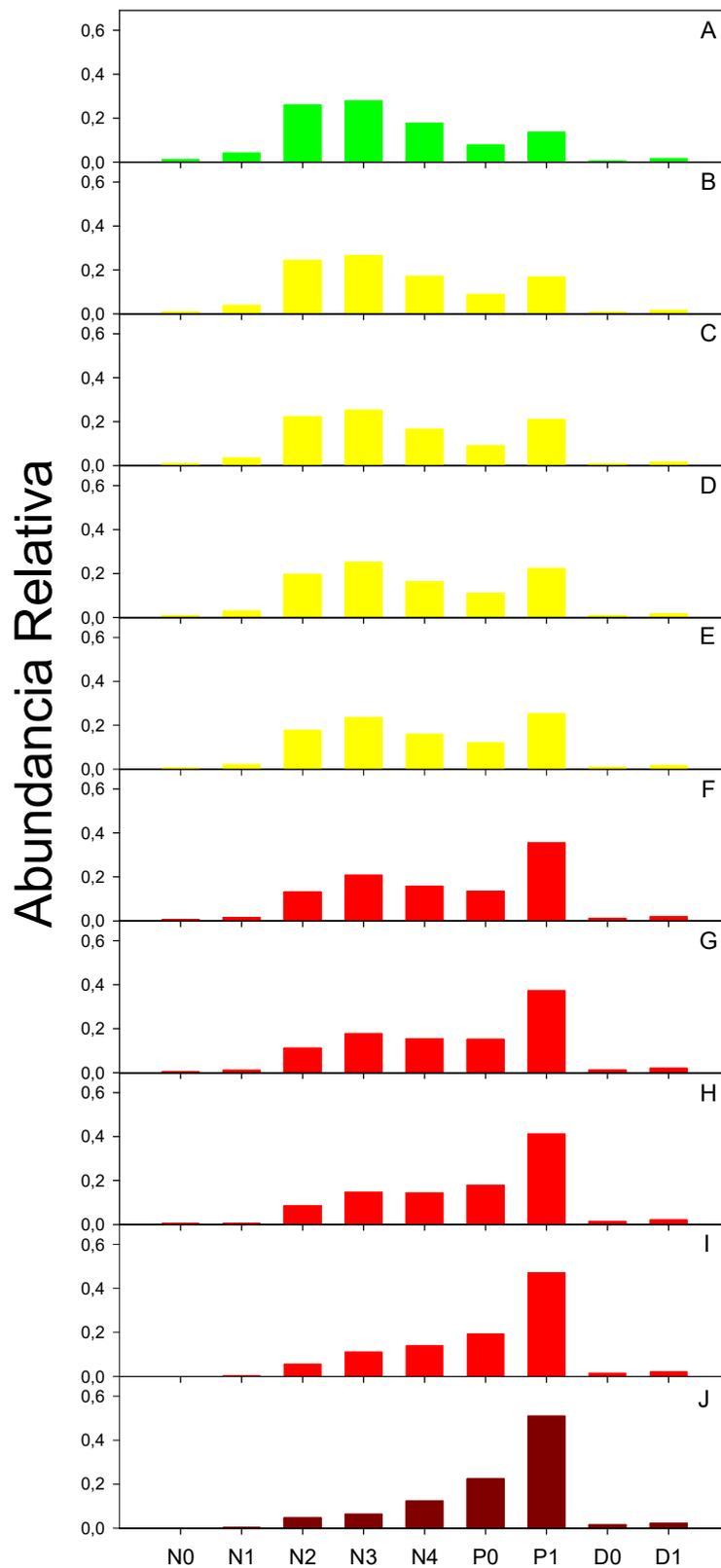


Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos

Figura 25. Histogramas de HAPs para los crudos extraídos de agua de mar a los tiempos T0 (A) a T9 (J). N_x: naftaleno y metilderivados, P_x: fenantreno y metilderivados, D_x: dibenzotiofeno y metilderivados.

3.3.4 Histogramas de crudo en suelo.

Los porcentajes relativos de los HAPs variaron en cada una de las etapas de este estudio (Figura 26). Inicialmente en los sistemas con suelo (Figura 26A) se observó la presencia de naftaleno (N_0) y sus metilderivados (N_1 , N_2 , N_3 , N_4), fenantreno (P_0) y metilfenantrenos (P_1), dibenzotiofeno (D_0) y metildibenzotiofenos (D_1). Los compuestos mayoritarios fueron los trimetilnaftalenos (N_3) con una abundancia relativa inferior al 30 %. Entre T1 y T4 (Figuras 26B-E) se produjo una sostenida pérdida del naftaleno y de sus metilderivados que pueden eliminarse de la superficie del suelo principalmente por evaporación, oxidación microbiana y desorción (An *et al.* 2005). Entre los dos y cuatro meses (T5 y T6) se evidenció en los histogramas (Figuras 26F-G), la constante disminución del naftaleno y sus derivados metilados. Además, tuvo lugar un importante incremento en el fenantreno y principalmente en los metilfenantrenos para convertirse en los HAPs mayoritarios con porcentajes relativos en torno al 40 %. Luego de seis y nueve meses (Figuras 26H-I) los histogramas permitieron observar la continua disminución del naftaleno y sus metilmoléculas, un crecimiento más prominente del fenantreno y la consolidación de los metilfenantrenos (P_1) como los más abundantes con porcentajes cercanos al 50 %. Finalmente, luego de un año (Figura 26J) el naftaleno estaba casi desaparecido, sus derivados metilados muy disminuidos en relación con el crudo original. El fenantreno y los metilfenantrenos siguieron aumentando sus abundancias relativas a valores próximos del 20 y 60 %, respectivamente. Con respecto a los HAPs azufrados, se puede mencionar que el dibenzotiofeno (D_0) permaneció prácticamente inalterado a lo largo de los 12 meses con una baja abundancia relativa. Los metildibenzotiofenos (D_1) sufrieron un paulatino descenso en el mismo lapso del 3 al 2 % (Figuras 26A-J).



Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos

Figura 26. Histogramas de HAPs para los crudos extraídos de suelo a los tiempos T0 (A) a T9 (J). N_x: naftaleno y metilderivados, P_x: fenantreno y metilderivados, D_x: dibenzotiofeno y metilderivados.

4. DISCUSIÓN

En esta sección se discuten los resultados obtenidos durante el transcurso de esta investigación. Inicialmente se evalúa la reproducibilidad de los 15 crudos a partir de muestras que fueron tomadas en el período de un año y, a continuación, se analiza el grado de emparentamiento existente entre ellas mediante estadística multivariada. Posteriormente, se lleva a cabo la caracterización química de estos hidrocarburos mediante sus perfiles de n-alcános, HAPs, biomarcadores y las RDs que derivan de estas moléculas. En la segunda parte, se estudia la estabilidad de los n-alcános, HAPs y biomarcadores a partir del crudo AS frente a la meteorización. Esta experiencia tiene lugar bajo condiciones de laboratorio por el lapso de 12 meses luego de que el mismo haya sido vertido, por un lado, sobre reactores con agua de mar y, por el otro, sobre reactores con suelo.

4.1. Estudio de los 15 crudos de la Cuenca Austral.

4.1.1 Reproducibilidad de los crudos.

Las RSDs obtenidas de cada molécula analizada (sección 3.1.2) y de las RDs derivadas de estas (sección 3.1.3) para los 15 crudos que integraron este estudio mostraron valores inferiores al 14 % en sus muestreos correspondientes. Por lo tanto, los resultados determinaron que las muestras de crudo extraídas tanto para los reservorios de la Fm Springhill como para la Fm Magallanes Inferior, se mantuvieron estables en el transcurso de un año. Cabe destacar, que este comportamiento era el esperado, ya que dentro de la escala geológica constituye un breve período de tiempo (Peters *et al.* 2005; López y Lo Mónaco 2017). En otras palabras, en el interior de los yacimientos, los hidrocarburos están sometidos a diversos procesos de naturaleza física, química y/o biológica que alteran su composición química cuando el tiempo geológico es significativo. Es decir, cuando el lapso temporal es tal que tienen lugar fenómenos tales como biodegradación, segregación gravitacional, lavado por aguas, alteración térmica, entre otros (Killops y Killops 2005; López *et al.* 2019). Por otra parte, que las RSDs hayan tenido porcentajes entre el 1 y el 13 % está dentro del sesgo asociado a la variabilidad analítica de las metodologías empleadas, a la naturaleza compleja de las muestras y a los diversos compartimentos con los que está en contacto desde el yacimiento hasta su captación (Zhang *et al.* 2015).

4.1.2 Análisis estadístico multivariado.

El análisis de clúster (sección 3.1.4) permitió visualizar una marcada distribución de las muestras de crudo por niveles. En primera instancia los hidrocarburos se agruparon en relación con el pozo petrolífero del que fueron extraídos. Es importante mencionar que hablamos de los mismos crudos y que, además, se correlaciona con los resultados obtenidos de estabilidad en función del tiempo desarrollado en la sección anterior. En segundo lugar, las muestras utilizadas durante este estudio se vincularon a sus yacimientos respectivos. Esto se asocia con los entornos geológicos contenidos que presentan estos depósitos petrolíferos y que generalmente permiten preservar la composición química de los hidrocarburos (Peters *et al.* 2005; Lorenzo *et al.* 2018). El tercer nivel estuvo determinado por la profundidad de punzado a partir de la cual se captaron cada uno de los petróleos. Este parámetro generó una separación de los hidrocarburos de la Fm Springhill en dos grupos. Por un lado, aquellos yacimientos con una profundidad de extracción de 1500 m (Del Mosquito, Cañadón Salto y La Maggie) y por el otro, solamente el yacimiento Campo Indio con perforaciones bajo la superficie de 3000 m. Además, el análisis de componentes principales respaldó estos resultados, ya que las muestras de Campo Indio se vincularon con la CT (-) y el resto de los hidrocarburos pertenecientes a su formación geológica se asociaron a la CT (+). Las mayores profundidades respecto a la superficie terrestre son acompañadas por incrementos de la temperatura, de acuerdo con el gradiente térmico de la cuenca. Este calor promueve una mayor madurez térmica sobre los petróleos localizados en regiones más profundas y permite explicar las diferencias encontradas (Hardebol *et al.* 2009; Han *et al.* 2019).

Dentro de una cuenca las formaciones geológicas representan el punto más diferencial al momento de contrastar crudos que provengan de ellas, ya que son cuerpos de rocas caracterizados por propiedades litológicas comunes que las diferencian de las adyacentes (Cunningham y Mann 2007). Partiendo de esta premisa es razonable entender porque el dendograma se separa en dos grandes grupos. El primero de ellos integrado por prácticamente todos los crudos pertenecientes a la Fm Springhill (AC, AS, DA, DB, EA, EB, FI, FM y FS) y el segundo conformado por los hidrocarburos que fueron extraídos de la Fm Magallanes Inferior (BI, BM, BS, CI y CO). En este sentido, es interesante destacar que en el análisis de componentes principales la CS fue

quien separó los crudos por formación, por un lado, la CS (+) contuvo a las muestras extraídas de Springhill y la CS (-) a las de Magallanes Inferior. Esta situación puede explicarse a partir de las rocas madre que generaron estos hidrocarburos. Numerosos trabajos han publicado la correlación que existe entre los petróleos de la Fm Palermo Aike y la unidad reservorio Springhill (Pittion y Gouadain 1992; Pittion y Arbe 1999; Rodríguez *et al.* 2008). Por otro lado, algunos petróleos de la roca yacimiento Magallanes Inferior podrían correlacionarse con la Fm Margas Verdes (Villar y Arbe 1993). Además, según Robbiano y Arbe (1996) petróleos de los yacimientos Campo Boleadoras y Maria Inés (Fm Magallanes Inferior) también son correlacionables con la Fm Margas Verdes. Esto significa que en la Cuenca Austral se han podido establecer correlaciones que permiten reconocer en forma general la relación entre las rocas madre y los hidrocarburos descubiertos. Sin embargo, frecuentemente las correlaciones presentan cierto grado de incertidumbre, dada la similitud entre las secciones generadoras de las formaciones Palermo Aike/Inoceramus Inferior, Margas Verdes, y equivalentes laterales (Rodríguez *et al.* 2008).

Finalmente, solo las muestras obtenidas de un solo pozo petrolífero no respondieron al comportamiento general antes mencionado. Para el caso del crudo AN se observó una marcada separación del resto de hidrocarburos analizados en este estudio tanto en el dendograma (Figura 17) como en el PCA (Figura 18). Respecto a este último, resulta interesante mencionar que todos los crudos se ubicaron en un rango acotado a lo largo de la CP con valores entre -0,05 a 0,05, sin embargo, AN se posicionó a valores de la CP superiores a 0,10. Esta situación podría explicarse a partir del análisis de su TIC (Figura 14), el cual presentó una acusada pérdida de los alcanos lineales y un prominente levantamiento de la línea de base que derivó en la formación de una Mezcla Compleja No Resuelta (MCNR). La MCNR o joroba en el cromatograma, es una típica evidencia de biodegradación y este proceso tiene lugar una vez que el crudo se almacena en el yacimiento (López e Infante 2021). El hidrocarburo AN inicialmente presentaba una composición semejante a sus pares AC y AS. No obstante, se desconocen las causas que propiciaron la actividad de los microorganismos para degradar sus componentes mayoritarios (n-alcanos) a partir de un fenómeno conocido como paleobiodegradación, que se desarrolló a lo largo de millones de años (López e Infante 2021). El perfil de n-alcanos, HAPs, biomarcadores y las RDs obtenidas en la sección 5.1.1 para cada uno de los 15 crudos constituyen en su conjunto una huella

dactilar de los mismos. Además, a partir de los resultados obtenidos en la sección 5.1.2 podemos afirmar que estos hidrocarburos son diferentes entre sí, por lo tanto, podemos identificarlos de manera inequívoca a través de su huella dactilar correspondiente. Entonces, si extrapolamos este análisis a todos los crudos extraídos de la Cuenca Austral actualmente, podríamos generar una base de datos que almacene la huella dactilar de cada uno de ellos.

4.1.3 Terpanos y esteranos.

Las distribuciones de terpanos obtenidas a partir del ion $m/z = 191$ (Figura 15) pusieron de manifiesto las bajas concentraciones de estos biomarcadores para los hidrocarburos provenientes de los yacimientos Agua Fresca y María Inés (Fm Magallanes), y Campo Indio, Cañadón Salto y La Maggie (Fm Springhill). Este comportamiento es característico de la fracción de hidrocarburos saturados de los condensados, cubriendo el intervalo de n-parafinas entre 7 y 11 átomos de carbono (Schwarzkopf y Leythaeuser 1988; Orea *et al.* 2021). Es decir, estas muestras se comportan como un corte de destilación atmosférica en el rango de las gasolinas, y las concentraciones de terpanos y esteranos muchas veces están por debajo del límite de detección del cromatógrafo de gases utilizado. Sin embargo, las propiedades físicas de los crudos bajo estudio (Agua Fresca, María Inés, Campo Indio, Cañadón Salto y La Maggie) no se corresponden con las de un condensado. Por otro lado, Rullkotter y Welte (1980) mencionan que este fenómeno no solamente se observa en condensados (Speight 2014). También lo exhiben crudos de alta madurez térmica que han sufrido maduración por altas temperaturas (120 - 150 °C) en su roca almacén, niveles equivalentes a valores de reflectancia de vitrinita (% Ro) de 1.6 (Dow 1977; Han *et al.* 2019), y los hidrocarburos tetra y pentacíclicos que han sufrido craqueo térmico. Pero en los crudos con la distribución de n-parafinas reportada en este estudio deberían observarse la presencia de los diterpanos tricíclicos en el fragmentograma para el ion $m/z = 191$. Excepto que una concentración elevada de n-parafinas y alcanos ramificados acíclicos en la fracción saturada haya enmascarado la presencia de estos biomarcadores en las muestras (Richardson y Miller 1982; Fang *et al.* 2019).

Independientemente de lo anterior, para los crudos de la Fm Magallanes Inferior (Agua Fresca y María Inés) se logró obtener la distribución de esteranos a partir del ion $m/z = 217$ (Figura 16), con una muy baja intensidad. En la misma sólo se observó la presencia de los esteranos regulares $\beta\beta$, los cuales son los que generalmente aparecen a mayor concentración (Seifert y Moldowan 1978; El-Sabagh *et al.* 2018). En estos casos, las señales son débiles, pero identificables atribuyendo este comportamiento a lo descrito en el párrafo anterior. Por otra parte, los hidrocarburos de Campo Indio, Cañadón Salto y La Maggie (Fm Springhill) mostraron un patrón de estos biomarcadores más notorio en el cuál destacaron a la izquierda de los fragmentogramas los pregnanos como los compuestos de mayor abundancia. Sin embargo, hubo una excepción en el perfil de terpanos y esteranos (Figura 15 y 16) que correspondió a las muestras AC, AN y AS (yacimiento Del Mosquito – Fm Springhill). Estos crudos evidenciaron una distribución clara y marcada de ambos grupos de biomarcadores que puede estar relacionado con su entorno geológico.

4.1.4 Tipo de Materia Orgánica.

La fuente orgánica de todos los crudos estudiados fue de tipo mixta principalmente marina, con un aporte continental minoritario (Tissot y Welte 1984; López y Lo Mónaco 2010). Esto se sugiere a partir de las relaciones $P/n-C_{17}$ y $F/n-C_{18}$ representadas en el Diagrama de Shanmugam (Figura 19). Esta idea se refuerza con las distribuciones de n -alcanos observadas en los TICs de la Figura 14 y los bajos valores de la relación $n-C_{29}/n-C_{17}$ (Tablas 13 y 14). Esta tendencia ya ha sido reportada en la Cuenca Austral, ya que estudios realizados sobre crudos extraídos de la Fm Springhill también manifestaron esa naturaleza del querógeno (Rodríguez *et al.* 2008; Tomas *et al.* 2020). Por otra parte, trabajos previos realizados por Villar y Arbe (1993) manifestaron que los crudos extraídos de la Fm Magallanes Inferior (zona centro - norte) y los extractos de roca madre de la Fm Margas Verdes eran querógeno tipo II/III (mixto). Estos resultados fueron inferidos según las observaciones microscópicas que se asociaron a un material algal - amorfo con una mezcla terrígena menor y a las huellas dactilares de los biomarcadores (similares a los fragmentogramas obtenidos). En este sentido, mediante un análisis de pirólisis Rock-Eval para las rocas, validaron la presencia de kerógeno tipo II/III maduro. Además, definieron a la Fm Margas Verdes como la roca generadora de los crudos extraídos de la Fm Magallanes Inferior

(Cagnolatti y Miller 2002). Además, se puede asegurar que ningún crudo fue producido en las pelitas intercaladas de la Serie Tobífera (roca madre lacustre), ya que el querógeno generado en esta facie es principalmente terrígeno (tipo III) y en baja proporción algal (tipo I; Legarreta y Villar 2011).

4.1.5 Paleobiodegradación.

Al analizar la composición de las muestras de crudo es importante tener en cuenta si sobre las mismas se han producido cambios asociados al fenómeno de paleobiodegradación. Esta degradación biológica de los hidrocarburos mediada por los microorganismos en el yacimiento a lo largo de millones de años tiene una incidencia directa sobre la composición de los mismos. Además, de manera indirecta sobre la caracterización del tipo de materia orgánica precursora (Peters *et al.* 2005; López e Infante 2021). De los 15 crudos incluidos en esta investigación, 14 de ellos se caracterizaron por la ausencia de desmetilhopanos en los fragmentogramas para el ion $m/z = 177$ (no se presentan en el trabajo). Asimismo, los valores de P/n-C₁₇ y F/n-C₁₈ por debajo de 0,8 (Tablas 13 y 14), el perfil de los n-alcános observados en la Figura 14 y la distribución de sus puntos en las Figuras 19 y 20 indican que estos hidrocarburos no han sido afectados por paleobiodegradación. El petróleo de la Cuenca Austral se ha originado en rocas del Cretácico inferior, específicamente a partir de aportes de materia orgánica principalmente marina, con aportes secundarios continentales. El análisis de los hidrocarburos acumulados en sus reservorios llevado a cabo por Cagnolatti *et al.* (1996), han indicado que procesos biodegradativos no se han producido sobre estos.

La única excepción estuvo vinculada al crudo AN perteneciente al Yacimiento Del Mosquito, el cuál presentó relaciones de P/n-C₁₇ y F/n-C₁₈ por encima de 2 (Tabla 13). También se caracterizó por un patrón de n-alcános irregular y muy disminuido (Figura 14) y un posicionamiento en la zona superior derecha del Diagrama de Shanmugam, muy alejado del resto de crudos (Figura 19) que infieren que un proceso de paleobiodegradación ha afectado a este hidrocarburo. Los procesos de alteración biológica no han sido documentados en la Cuenca Austral, pero sí han sido una constante en la historia de generación y acumulación de petróleos en la Cuenca del Golfo San Jorge. En mayor detalle, Villar *et al.* (1996) documentaron los fundamentos

de estos procesos de alteración en la Fm Bajo Barreal de la Cuenca del Golfo San Jorge, concluyendo que los hidrocarburos estudiados resultaron de procesos complejos de biodegradación a lo largo de extensos períodos del tiempo geológico.

4.1.6 Condiciones de sedimentación y litología de la roca madre.

Los isómeros 1, 2 + 3 y 4-Metildibenzotiofeno (MeDBT) aportan información sobre la litología de la roca madre (Killops y Killops 2005; Abdulazeez y Fantke 2017). El patrón tipo escalera de los porcentajes relativos de estos isómeros del MeDBT permitió proponer que la naturaleza de las rocas generadoras es siliciclástica (Figura 21). Esto se correlaciona con la bibliografía referida por un lado a la Fm Margas Verdes, la cual se describe como una roca fuente constituidas por lutitas y margas marinas (Rodríguez *et al.* 2008). Por otro lado, las rocas de la Fm Palermo Aike son lutitas negras marinas que están en contacto directo con los reservorios areniscosos de la Fm Springhill (Rodríguez *et al.* 2008).

Con respecto a la relación dibenzotiofeno/fenantreno (DBT/Ph) en función de pristano/fitano (P/F), la misma es utilizada como indicador de ambiente deposicional de rocas sedimentarias (Hughes *et al.* 1995; Rangel *et al.* 2017). Las muestras estudiadas para la Cuenca Austral se ubicaron dentro de la zona inferior intermedia en el diagrama de la Figura 22. Esto sugiere que las condiciones de sedimentación se asociaron a un paleoambiente de lutitas marinas, depositadas en condiciones de baja oxigenación dada por valores de P/F en torno a 2. En un estudio llevado a cabo sobre crudos extraídos del yacimiento Del Mosquito pertenecientes a la Fm Springhill de la Cuenca Austral se obtuvieron resultados semejantes que se asocian a condiciones de deposición marinas y subóxicas (Tomas *et al.* 2020). Además, Pittion y Goudaïan (1992) propusieron un modelo sedimentario en el cual las lutitas marinas de la Fm Palermo Aike (roca madre) se depositaron en una capa de agua con baja presencia de oxígeno. En ese ambiente de bajas condiciones de oxigenación la materia orgánica logró preservarse y permitió a esta secuencia sedimentaria desarrollar el potencial inicial para generar petróleo. Finalmente, Rodríguez *et al.* (2008) también propusieron que la deposición de Fm Palermo Aike se produjo en condiciones disaerobias a anaerobias.

4.2 Estabilidad ambiental del crudo AS.

4.2.1 Cromatogramas

Se observó una progresiva pérdida de n-alcenos livianos y el continuo levantamiento de la línea de base durante el primer mes en las muestras de crudo que permanecieron en los reactores con agua de mar (Figuras 21A-E). Esto puede explicarse a través de un efecto sinérgico entre la volatilización de los n-alcenos livianos y una biodegradación incipiente del mismo. Muestras de un crudo sometidas a meteorización por un período de 30 días en el laboratorio (Olson *et al.* 2017) utilizando agua de mar artificial (esterilizada) con el agregado de nutrientes y sin/con la presencia de un dispersante químico sufrieron una evaporación de sus n-alcenos livianos (n-C₁₀ a n-C₁₃). Sin embargo, el mismo crudo bajo las mismas condiciones, pero expuesto a agua de mar presentó como primer compuesto de su perfil de n-alcenos al n-C₁₇ sugiriendo a la biodegradación como proceso dominante (Olson *et al.* 2017). Al comparar estos resultados con los obtenidos para hidrocarburos en sistemas litósfericos se pueden describir ciertas diferencias (Figuras 22A-E). En primer lugar, los n-alcenos de bajo peso molecular permanecieron retenidos más tiempo en los sistemas de estudio probablemente adsorbidos a la matriz del suelo que se opone a la evaporación de los mismos (Peters *et al.* 2005). En segundo lugar, el nacimiento y evolución del levantamiento de la línea de base fue más marcado debido a la comunidad microbiana que alteró los hidrocarburos presentes (Sutton *et al.* 2005; Ali *et al.* 2020).

A los dos meses (T5) los n-alcenos hasta el tridecano (n-C₁₃) habían disminuido totalmente su abundancia en las muestras de crudo sobre agua de mar (Figura 21F), pero no así en los hidrocarburos extraídos del suelo. Para estos últimos se consideró a la biodegradación y a la evaporación (Figura 22F) como las responsables de la disminución total de los n-alcenos livianos undecano (n-C₁₁) y dodecano (n-C₁₂), y del tridecano (n-C₁₃) recién a los cuatro meses (T6). Además, se produjo la formación de una MCNR producto del aumento paulatino y progresivo de la línea de base. Su presencia es una típica evidencia de biodegradación (Figura 22G) y consiste en compuestos orgánicos que no pueden ser identificados en las condiciones de análisis utilizadas para la separación de los n-alcenos a través de los TICs (López e Infante 2021). Es decir, consta de compuestos biorresistentes como saturados cíclicos,

aromáticos, naftenoaromáticos, y compuestos polares que no pueden separarse mediante la técnica de cromatografía (Sutton *et al.* 2005; Lundberg 2019). Estos comportamientos se vieron reflejados en los resultados cuantitativos provenientes de simulaciones controladas en laboratorio de hidrocarburos sometidos a meteorización. En las mismas tuvieron lugar disminuciones relativas de las moléculas alifáticas de menor peso molecular (n-C₁₁ a n-C₁₅), pero no se observaron descensos significativos después de 15 semanas para los n-alcános > n-C₁₅ (Agüero-Manzano 2019).

Durante T6, T7 y T8 (cuatro, seis y nueve meses, respectivamente) el crudo en agua de mar evidenció una pérdida de las moléculas n-C₁₄, n-C₁₅ y n-C₁₆, y se hizo más pronunciado aún el levantamiento de la línea de base (Figuras 21G-I). Sin embargo, las muestras extraídas de suelo entre T7 y T8 solo presentaron la disminución del tetradecano (n-C₁₄), pero un incremento notorio de la MCNR (Figuras 22H-I). Los n-alcános de menor peso molecular son los primeros en desaparecer cuando los hidrocarburos son liberados en el ambiente. Esto se debe a la tensión de vapor que presentan y a una rápida metabolización de los microorganismos cuando obtienen energía a partir de estas moléculas (López e Infante 2021). Finalmente, cuando la experiencia cumplió un año (T9) se visualizó en el TIC (Figura 21J) una disminución del n-C₁₇ y del P, que derivó en un fuerte descenso de la relación P/F (Tabla 19). Estos resultados sugieren que la evaporación y la biodegradación han coexistido como fenómenos de alteración de las muestras de crudo sometidas a ensayo en agua de mar. Sin embargo, sobre la MCNR se observan, señales de alta intensidad para los n-alcános entre n-C₁₇ y n-C₃₀, y los isoprenoides acíclicos P y F, lo que indica en principio que estos compuestos no han sido biodegradados (López e Infante 2021). En el caso de las muestras contenidas en los reactores con suelo, a los 12 meses de la experiencia se observó un decrecimiento en las abundancias del heptadecano (n-C₁₇) y del octadecano (n-C₁₈) con respecto a los isoprenoides acíclicos pristano (P) y fitano (F), respectivamente (Figura 22J). Este comportamiento es característico de un proceso mediado por microorganismos que produce la degradación de los alcános lineales más fáciles de metabolizar que el P y el F que presentan una estructura ramificada (Peters *et al.* 2005; Lobao *et al.* 2022). Por otro lado, es importante añadir que por encima de la MCNR se observaron señales de alta intensidad para los n-alcános comprendidos entre el pentadecano (n-C₁₅) y el tridecano (n-C₃₀), lo que sugiere en primera instancia que estas moléculas no han sido biodegradadas (Stout y Wang 2016). Estos resultados

se pueden comparar con los obtenidos en otros estudios. Por ejemplo, en uno de ellos se evaluó la presencia y distribución de n-alcenos y biomarcadores alifáticos en muestras de suelo recogidas en Owaza, en el Delta del Níger (Nigeria) en el período de un año, expuso que la fracción alifática estaba dominada por los n-alcenos de n-C₁₉ a n-C₃₁ (Faboya *et al.* 2016). Otra investigación llevada a cabo en suelo del Amazonas vinculada al vertido de hidrocarburos provenientes de instalaciones en esa región evidenció un estado muy erosionado de los crudos. La distribución de n-alcenos se caracterizó por la ausencia de sus componentes ligeros y por el predominio de los compuestos de alto peso molecular luego de varios años de producido el siniestro (Rosell-Melé *et al.* 2018).

4.2.2 Fragmentogramas

Se visualizó un paulatino levantamiento de la línea de base en los fragmentogramas del ion $m/z = 191$. Esto no afectó el patrón de distribución presentado por los terpanos (Figura 23A-J), donde se detectaron terpanos tricíclicos (C_{23} y C_{26}), pentacíclicos (hopanos C_{29} y C_{30}) y los hopanos extendidos (homohopanos C_{31} , C_{32} y C_{33}). Cabe destacar que no se observó un decrecimiento en la señal vinculada a los homohopanos (C_{31} a C_{33}) ni en las concentraciones relativas del resto de isoprenoides cíclicos (Figura 23B-J). En los yacimientos petrolíferos, la biodegradación de estos biomarcadores tiene lugar por la pérdida de un grupo metilo, originándose los 25-norhopanos u hopanos desmetilados (López e Infante 2021), que pueden identificarse a través del fragmentograma de masas $m/z = 177$. Para las muestras de este estudio estos compuestos no fueron observados, lo que refuerza los resultados obtenidos para los homohopanos (datos no presentados). Por otra parte, en los fragmentogramas de masas para el ion $m/z = 217$, se observó un descenso de las abundancias relativas de los esteranos (C_{27} , C_{28} y C_{29}) y de los diasteranos C_{27} en función del pregnano C_{21} y homopregnano C_{22} . Sin embargo, no se alteró la intensidad relativa del patrón de distribución de los esteranos regulares (C_{27} , C_{28} , C_{29}) en el transcurso de la experiencia (Figura 24A-J). Los esteranos no presentaron un orden de alteración específico luego de los 365 días de meteorización, sin embargo, la intensidad de las señales entre C_{21} y C_{22} respecto a C_{27} , C_{28} y C_{29} , sugiere una posible alteración por biodegradación (López e Infante 2021).

Ensayos de meteorización sobre crudos llevados a cabo en el laboratorio han demostrado que tanto los terpanos como los esteranos no fueron afectados por el fenómeno de evaporación, ya que estos se concentraron proporcionalmente respecto al aumento de los porcentajes de los crudos degradados (Wang y Fingas 2003). Estos resultados muestran una relativa estabilidad de estos isoprenoides cíclicos bajo estas condiciones de ensayo. Además, la recalcitrancia a la meteorización de terpanos y esteranos ha sido documentada en numerosas investigaciones. Por ejemplo, un estudio de biodegradación llevado a cabo en el laboratorio demostró que no se produjeron señales de alteración en la composición de terpanos y esteranos. Los resultados se dieron independientemente del tipo de crudo (ligero, medio o pesado), tiempos de incubación (7, 14 y 28 días), condiciones de incubación (4, 10, 15, y 22 °C), y

presencia o no de nutrientes (Swannel *et al.* 1996; Wang *et al.* 1998; Yang *et al.* 2023). Otros estudios asociados a vertidos de crudo ligeros en agua de mar que fue enriquecida con nutrientes expusieron la pronunciada estabilidad del hopano H₃₀. Esta recalcitrancia fue exhibida frente a la biodegradación por periodos de seis meses a una temperatura media de 15 °C en el laboratorio (Prince *et al.* 1994; John *et al.* 2018) y 14 semanas en parcelas construidas en la playa (Venosa *et al.* 1997, Zhang *et al.* 2015). Además, no se observó fotooxidación en este biomarcador cuando las muestras se irradiaron con lámparas UV por 48 horas a una distancia de 15 cm en el laboratorio (Garrett *et al.* 1998; Yang *et al.* 2016). Su degradación biológica y la de otros biomarcadores se ha logrado en condiciones agresivas de laboratorio utilizando cultivos de enriquecimiento aeróbico (Douglas *et al.* 2012; John *et al.* 2018).

Por otro lado, un estudio llevado a cabo por Rosell-Melé *et al.* (2018) en el norte del Amazonas peruano permitió determinar los responsables de la contaminación petrolífera. Esto se debió a que las muestras de suelo analizadas mantenían los perfiles de terpanos y esteranos constantes luego de varios años de acontecido el vertido de hidrocarburos a partir de la ruptura de un oleoducto. Otra contingencia de esta naturaleza tuvo lugar en sistemas litosféricos de Nigeria y fue estudiada a partir de los 12 meses de producida la misma. En este caso se evidenció que el crudo responsable de la contaminación provenía de un yacimiento localizado en el Delta del Níger debido a la integridad que mantuvieron las distribuciones de estos biomarcadores (Faboya *et al.* 2016). La capacidad de los terpanos y esteranos para indicar la fuente responsable del petróleo derramado en la intemperie se debe a su naturaleza refractaria y su alta resistencia a la biodegradación (García *et al.* 2019). Además, el estudio de un derrame en el Golfo de México luego de un año y medio mostró un enriquecimiento relativo de estas moléculas respecto a los alcanos (Aeppli *et al.* 2012). Finalmente, la degradación biológica de estos biomarcadores se ha logrado en condiciones agresivas de laboratorio utilizando cultivos de enriquecimiento aeróbico (John *et al.* 2018). También se ha observado la alteración de estos compuestos en varios estudios de campo que involucraban periodos de tiempo superiores a los cinco años (Lobao *et al.* 2022). Por ejemplo, ocho años después de un experimento en el cual se derramó hidrocarburos en un manglar de Guadalupe (Antillas Menores), los esteranos y hopanos totales se redujeron en más de un 25 % (Reyes *et al.* 2014). Se hicieron observaciones similares 20 años después a partir de un vertido de crudo en la Antártida (Rodríguez *et al.* 2018).

4.2.3 RDs de alcanos e isoprenoides

Las RDs presentadas en las Tablas 17 y 18 correspondientes a las muestras de crudo extraídas de agua de mar y suelo, respectivamente presentaron valores de RSDs inferiores al 5 % en la mayoría de los casos. Por lo tanto, se considera que esas relaciones no han sido afectadas por las condiciones del ensayo según lo publicado por Zhang *et al.* (2015). A partir de las áreas se calcularon las relaciones P/n-C₁₇ y F/n-C₁₈ para ser utilizadas como índices de biodegradación, ya que comparan compuestos con diferentes grados de resistencia. En este sentido, el pristano y el fitano son más resistentes a la biodegradación respecto a n-C₁₇ y n-C₁₈ (López e Infante 2021). Estas relaciones P/n-C₁₇ y F/n-C₁₈ no sobrepasaron el 3 % de la RSD para los hidrocarburos en agua de mar. Esto indica que no se ha producido el agotamiento preferencial de las moléculas fácilmente degradables (n-C₁₇ y n-C₁₈) frente a los isoprenoides acíclicos P y F, lo que también se ha observado en otros estudios como los presentados por Yim *et al.* (2011) y Zhang *et al.* (2015). Por otro lado, si consideramos a la evaporación como el fenómeno de meteorización predominante durante el ensayo, puede explicarse mejor que los valores de P/n-C₁₇ y F/n-C₁₈ permanecieran relativamente constantes. Esto se debe a que los compuestos n-C₁₇, n-C₁₈, P y F tienen presiones de vapor semejantes y pasan al estado gaseoso con la misma tendencia (Turner *et al.* 2014; Orea *et al.* 2021). Sin embargo, para los sistemas litósfericos ambas relaciones (P/n-C₁₇ y F/n-C₁₈) superaron el 5 % de sus RSDs, indicio de que las muestras de crudo en suelo han sido biodegradadas. Este comportamiento también se ha observado en numerosos estudios como los presentados por Aeppli *et al.* (2012), Faboya *et al.* (2016) y Rosell-Melé *et al.* (2018). Por otro lado, la relación $(n-C_{13} + n-C_{14}) / (n-C_{25} + n-C_{26})$ asociada al proceso de evaporación exhibió un valor de RSD próximo al 60 % (Tabla 18). En detalle se observó una disminución progresiva en el valor de la RD a medida que el tiempo del ensayo transcurría. Esta situación puede explicarse por una mayor velocidad de evaporación de los alcanos n-C₁₃ y n-C₁₄ respecto a sus pares n-C₂₅ y n-C₂₆. Es importante añadir que esta situación también se reflejó para el petróleo ensayado en los reactores con agua de mar (Tabla 17), pero además el cociente P/F se ubicó por encima de límite permitido. Esto puede interpretarse a partir de las menores masas moleculares del F, n-C₁₃ y n-C₁₄, y por ende sus mayores tasas de evaporación respecto al P, n-C₂₅ y n-C₂₆, respectivamente, que generaron una disminución de sus RDs afectando a su vez sus valores de RSDs.

Las RDs determinadas para los terpanos y esteranos (Tablas 17 y 18) se situaron por debajo del 5 % de la RSD en todos los casos, por lo cual se sugiere que las mismas no han sido afectadas por la evaporación y la biodegradación incipiente que han tenido lugar durante el año de ensayo. Respecto a la primera, cuando la evaporación de un crudo tiene lugar, compuestos de elevada masa molecular como estos biomarcadores tienden a aumentar su concentración relativa en el crudo residual sin modificar sus RDs (Wang *et al.* 2006; López e Infante 2021). Por otro lado, la biodegradación no ha tenido el tiempo suficiente bajo las condiciones de ensayo para afectar pronunciadamente las abundancias relativas de terpanos y esteranos tanto en agua de mar como en suelo. La elevada estabilidad de estos isoprenoides cíclicos fue documentada en investigaciones asociadas a contaminaciones ambientales con crudo o simuladas en el laboratorio en intervalos cortos de tiempo (días) o períodos muy largos (varios años). Por ejemplo, un estudio publicado por Zhang *et al.* (2015) que evaluó las 12 RDs de terpanos y esteranos presentadas (Tablas 17 y 18), mostró que los cocientes no superaron el 5 % de la RSD luego de tres meses de monitoreo. Por otra parte, pudieron asignarse responsabilidades sobre la contaminación de suelos con hidrocarburos en el Delta del Níger a través de la determinación de parámetros tales como Ts/Tm que no se modificaron luego de un año de acontecidos los derrames (Faboya *et al.* 2016). Además, no se observó ningún cambio en la relación Ts/Tm luego de 24 años de producido un derrame en el Estrecho de Magallanes, y 25 años después del accidente ocurrido en Nipisi, los cocientes H₂₉/H₃₀ y Ts/Tm todavía permanecían estables (Song *et al.* 2016). Finalmente, se pudo determinar el alcance de la contaminación ambiental producida por el derrame de petróleo en el Golfo de México conocido como “*Deepwater Horizon*” a partir de muestras residuales. En las mismas, luego de 10 años todavía permanecían los mismos terpanos y esteranos que se encontraron inicialmente cuando aconteció el accidente (Arekhi *et al.* 2021).

4.2.4 RDs e histogramas de HAPs

Los HAPs se han empleado para conocer el origen y destino ambiental del crudo y sus derivados, ya que son moléculas relativamente estables. Por ejemplo, en numerosas investigaciones vinculadas al derrame de hidrocarburos del Exxon Valdez se han observado que algunas proporciones de los HAPs permanecen constantes en estadios tempranos e intermedios de meteorización (Douglas *et al.* 1996). Una de las RDs derivadas de los HAPs es $(N_0 + N_1) / N_2$ que relaciona las concentraciones entre el naftaleno y sus metilderivados, y en este trabajo sugiere que un proceso de evaporación afectó las muestras de crudo sometidas a meteorización. Para el ensayo en agua de mar desde T0 hasta los dos meses posteriores (T5) su valor fue decreciendo hasta llegar a cero (Tabla 17). En el caso de la experiencia en suelo, se observó en el transcurso del año una disminución ligera y constante de esta relación que derivó en una RSD cercana al 40 % (Tabla 18). Por lo tanto, esto indica en ambos casos que el naftaleno y los metilnaftalenos se han evaporado a una mayor velocidad que los dimetilnaftalenos asociándose este comportamiento con el menor peso molecular de los mismos (Zhang *et al.* 2015). Cabe resaltar que el resto de las relaciones vinculadas con los HAPs no experimentaron cambios sustanciales, es decir, que se mantuvieron por debajo del 5 % de su RSD. Por ejemplo, el cociente 2-MP/1-MP (metilfenantrenos) tiene la capacidad de indicar si los procesos fotooxidativos han afectado a los HAPs (Olson *et al.* 2017). La RSD de esta relación no superó el 5 % y considerando que los reactores del ensayo se colocaron durante todo el experimento fuera de la incidencia directa de luz, se sugiere que la luz no ha promovido cambios en la composición de las muestras de crudo sometidas a meteorización en agua de mar y suelo.

En esta misma línea se han utilizado otras RDs que provienen de los HAPs, tanto el 4-MeDBT como el 2 + 3-MeDBT (metildibenzotiofenos) son menos resistentes a la degradación biológica que el 1-MeDBT y se utilizan para indicar los efectos de la biodegradación (Wang y Fingas 2003; Kao *et al.* 2015). Las RSDs del 4-MeDBT/1-MeDBT y del 2 + 3-MeDBT/1-MeDBT fueron inferiores al 4 %, lo cual sugiere que estas relaciones aún no han sido afectadas por un proceso de biodegradación considerando el tiempo y condiciones del ensayo en ambos sistemas (Tablas 17 y 18). Además, es importante mencionar que no se estimuló la comunidad microbiana del suelo con el uso de nutrientes. En una investigación que empleó microorganismos

heterótrofos en un microambiente controlado de laboratorio para estudiar la biorremediación en suelos contaminados con crudo, mostró el mismo número de bacterias 55 días después de iniciado el ensayo (Mariano *et al.* 2007). Esto puede asociarse a una ralentización de la biodegradación vinculada a un cambio en la función microbiana, más que a una reducción de la población bacteriana (Greenwood *et al.* 2008; López e Infante 2021). Sin embargo, existen antecedentes de estudios que presentaron cambios importantes en las RDs de los HAPs. Por ejemplo, muestras tomadas en el curso de ocho meses luego del derrame del Hebei Spirit en Corea del Sur evidenciaron una progresiva disminución tanto de 4-MeDBT/1-MeDBT como de 2 + 3-MeDBT/1-MeDBT debido procesos degradativos mediados por microorganismos (Yim *et al.* 2011). En este sentido, en una simulación de meteorización natural de crudo llevada a cabo en China por Zhang *et al.* (2015), en la cual se excavó un estanque de 8 m³ a una distancia de 50 m del mar, se bombeó agua de mar, y luego se vertieron unos 50 L de crudo (temperatura media = 15 °C). Transcurridos 95 días de iniciado el ensayo las relaciones 4-MeDBT/1-MeDBT y 2-MP/1-MP superaban el 5 % de sus RSDs, indicio de que tanto la biodegradación como la fotólisis estaban actuando sobre los componentes del crudo. Finalmente, en un conjunto de vertidos crónicos ocurridos en agua de mar en el noreste de Brasil, se observó que las RDs descriptas en este párrafo no cumplían con los estándares establecidos por el CEN (2012). Estas contaminaciones que superaban el año de antigüedad, estuvieron expuestas a un clima cálido con presencia constante de luz solar que propició la degradación biológica y la ruptura fotolítica de los HAPs (Lobao *et al.* 2022).

Los porcentajes relativos de los HAPs experimentaron un comportamiento muy diferenciado entre las muestras de crudo expuestas en agua de mar y suelo a lo largo del ensayo propiciado por la naturaleza intrínseca de ambos sistemas (Figuras 25 y 26). Inicialmente (T₀) se observó la presencia de naftaleno (N₀) y sus metilderivados, fenantreno (P₀) y metilfenantrenos (P₁), dibenzotiofeno (D₀) y metildibenzotiofenos (D₁). Los compuestos mayoritarios fueron los dimetilnaftalenos (N₂) en el sistema acuoso (Figura 25A) y los trimetilnaftalenos (N₃) en el sistema litósferico (Figura 26A) con abundancias relativas inferiores al 30 % en ambos casos. Para las muestras de crudo en agua de mar se produjo entre T₁ y T₄ (Figuras 25B-E) una pérdida total del naftaleno y una disminución de los metilnaftalenos (N₁), además, los dimetilnaftalenos

(N₂) fueron superados en proporción por los trimetilnaftalenos (N₃). Por otro lado, para los crudos extraídos del suelo se produjo una sostenida disminución del naftaleno y de sus metilderivados que pueden evaporarse de la superficie del suelo u oxidarse por la acción de microorganismos (An *et al.* 2005; López e Infante 2021). Este agotamiento decreciente con la sustitución de grupos alquilo se asoció a un proceso de evaporación que se ha observado en otros estudios llevados a cabo en el laboratorio (Brakstad *et al.* 2014, Olson *et al.* 2017). También en accidentes como el caso de la plataforma petrolífera Deepwater Horizon, en las que la evaporación de alcanos ligeros e HAPs de bajo peso molecular se concluyó como el principal proceso de agotamiento del crudo superficial (Brown *et al.* 2011).

Entre los dos y cuatro meses (T5 y T6) se evidenció en los histogramas (Figuras 25F-G), primero una disminución de los metilnaftalenos, y luego la de los dimetilnaftalenos. Una acusada baja en los trimetilnaftalenos y un importante incremento en los tetrametilnaftalenos (N₄), en el fenantreno y principalmente en los metilfenantrenos para transformarse en los HAPs dominantes con porcentajes relativos superiores al 40 %. Es interesante remarcar como en otra investigación se determinó que los HAPs de baja masa molecular disminuyeron significativamente en muestras de crudo expuestas al agua de mar en el transcurso de 60 y 90 días. Yang *et al.* (2016) atribuyó este comportamiento a la volatilización de los naftalenos, pero no al resto de los HAPs. En el caso de las muestras contenidas en reactores con suelo se observó una reducción en los valores del naftaleno y sus derivados metilados y, además, un incremento en el fenantreno y en los metilfenantrenos (Figuras 26F-G). La adsorción de los HAPs al suelo ralentiza su volatilización, efecto que se incrementa cuando hay abundancia de materia orgánica en la matriz del sedimento. El suelo de la Patagonia utilizado en esta experiencia se caracteriza por tener un contenido de materia orgánica reducido que le confiere poca capacidad de sorción para los contaminantes orgánicos (Toledo *et al.* 2022). Además, la hidrofobicidad del naftaleno, fenantreno y sus metilcompuestos determina que su capacidad para adsorberse en las partículas del suelo sea lenta, por lo tanto, sus masas moleculares constituyen el principal aspecto que condiciona su comportamiento frente a la evaporación (An *et al.* 2005). En base a lo expuesto, los resultados exhiben un comportamiento esperado ya que los HAPs más pesados permanecen en el suelo por más tiempo debido a una estructura molecular más estable e hidrófoba (Abdulazeez y Fantke 2017).

Transcurridos los tiempos T7 y T8 (de seis y nueve meses) los histogramas permitieron observar un descenso de los tri y tetrametilnaftalenos. Además, una marcada estabilidad del fenantreno y de los metilfenantrenos (P₁) como los más abundantes con porcentajes en torno al 60 % para este último grupo en los sistemas de crudo y agua de mar (Figuras 25H-I). Por otra parte, la experiencia en suelo manifestó algunas diferencias ya que todavía el naftaleno y sus metilmoléculas permanecían en el sistema, pero disminuyendo en función del tiempo. Además, tuvo lugar un sostenido incremento del fenantreno y de los metilfenantrenos (P₁) con porcentajes cercanos al 20 y 50 %, respectivamente (Figuras 26H-I). En muchos casos, las proporciones relativas de naftalenos en relación con otras series de HAPs disminuyen de manera pronunciada por su marcada volatilidad (Kao *et al.* 2015). Finalmente, luego de un año (T9) los tri- y tetrametilnaftalenos disminuyeron considerablemente en las muestras con agua de mar, el fenantreno permaneció casi invariable y los metilfenantrenos siguieron su tendencia con valores por encima del 60 %. Cabe destacar que el dibenzotiofeno (D₀) permaneció prácticamente inalterado a lo largo de los 12 meses con concentraciones relativas mínimas y que los metildibenzotiofenos (D₁) sufrieron un leve incremento en el mismo período (Figura 25J). En lo que respecta a los hidrocarburos diseminados en suelo tanto el naftaleno como sus derivados metilados presentaron valores muy bajos en relación con las muestras de crudo iniciales (T0). Por otro lado, el fenantreno y los metilfenantrenos siguieron aumentando sus abundancias relativas (Figura 26J). Es interesante añadir que en la Figura 26 se observó un patrón tipo escalera desde el naftaleno a los metilfenantrenos. Este comportamiento fue reportado en un estudio sobre crudos derramados en la Antártida, en el cual se atribuyó que la volatilización había sido el principal mecanismo de eliminación de los hidrocarburos en las zonas afectadas (Aislabie *et al.* 1999; Rodríguez *et al.* 2018). Con respecto a los HAPs azufrados, se puede mencionar que el dibenzotiofeno (D₀) permaneció prácticamente inalterado en el tiempo de estudio con una baja abundancia relativa y que los metildibenzotiofenos (D₁) sufrieron un paulatino descenso en el mismo lapso del 3 al 2 %.

5. CONCLUSIONES:

A continuación, se detallan las principales conclusiones en base a los resultados obtenidos a lo largo de esta Tesis:

- A partir del dendograma se puede decir que todas las muestras de crudos se separaron por niveles de mayor a menor grado de emparentamiento según los siguientes criterios: yacimiento petrolífero < profundidad de punzado < formación geológica < paleobiodegradación.
- La distribución de los biomarcadores tetracíclicos en el fragmentograma del ion 217 permitió observar diferencias en las muestras estudiadas. A nivel de formación, los crudos provenientes de Springhill se caracterizaron por la preponderancia de pregnanos y por la presencia de diasteranos y esteranos. Con respecto a los hidrocarburos asociados a Magallanes Inferior, los mismos evidenciaron una concentración muy baja de estas moléculas.
- Los resultados obtenidos a partir de la caracterización del patrón de biomarcadores y sus relaciones de diagnóstico en las muestras estudiadas permiten sugerir que todos los crudos estudiados se generaron a partir de un querógeno tipo mixto. El mismo se caracterizó por materia orgánica marina y un aporte secundario proveniente del continente, depositadas en condiciones de baja oxigenación. Las formaciones Palermo Aike y Margas Verdes definidas como las rocas generadoras de los crudos presentes en Springhill y Magallanes Inferior respectivamente, se caracterizaron por una naturaleza marina siliciclástica. El crudo AN fue el único que presentó alteraciones asociadas con un proceso de paleobiodegradación

- Durante el ensayo de meteorización de las muestras de crudo en agua de mar y suelo a escala de laboratorio han coexistido dos procesos que han alterado la composición de los hidrocarburos. En primera instancia la evaporación ha promovido una disminución de los n-alcenos livianos, los cambios observados en las RDs de los compuestos analizados y la distribución de los HAPs en los histogramas a lo largo de la simulación. El otro proceso que generó cambios fue la biodegradación asociada a un levantamiento de la línea de base en los TICs que derivó en la formación de MCNR. Sin embargo, la mayoría de los biomarcadores permanecieron inalterados bajo las condiciones de ensayo a lo largo del tiempo de estudio.
- Si consideramos que estas condiciones en el tiempo de estudio empleado pueden ser extrapoladas a situaciones reales que involucren vertidos de crudo en agua de mar o suelo. Entonces el uso potencial de estos biomarcadores es adecuado para resolver las problemáticas antes mencionadas ya que, constituyen una firma química única y fiable conocida como huella dactilar que identifica a cada crudo.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Abdulazeez, T., Fantke, P. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons. A review. *Cogent Environmental Science*, 3(1).
2. Adedosu, T., Sonibare, O., Tuo, J., Ekundayo, O. (2012). Biomarkers, carbon isotopic composition and source rock potentials of Awgu coals, middle Benue trough, Nigeria. *Journal of African Earth Sciences*, 66 - 67, 13 - 21.
3. Aeppli, C., Carmichael, C., Nelson, R., Lemkau, K., Graham, W., Redmond, M., Valentine, D., Reddy, C. (2012). Oil Weathering after the Deepwater Horizon Disaster Led to the Formation of Oxygenated Residues. *Environmental Science & Technology*, 46(16), 8799 - 8807.
4. Agüero-Manzano, Y. (2019). Las relaciones isotópicas de compuestos específicos de hidrocarburos (CSIA) aplicada en las ciencias forenses ambientales asociadas a los derrames petroleros marinos. Tesis de Maestría. Área de Ingeniería, Universidad Católica Andrés Bello. Caracas, Venezuela, 158 p.
5. Aislabie, J., Balks, M., Astori, N., Stevenson, G., Symons, R. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in fuel-oil contaminated soils. *Antarctica*, 39(13), 0 - 2207.
6. Alberdi, M., Moldowan, J., Peters, K., Dahl J.E. (2001). Stereoselective biodegradation of tricyclic terpanes in heavy oils from the Bolívar Coastal Fields, Venezuela. *Organic Geochemistry*, 32, 181 - 191.
7. Ali, N., Dashti, N., Khanafer, M., Al-Awadhi, H., Radan, S. (2020). Bioremediation of soils saturated with spilled crude oil. *Science Report*, 10, 1116.
8. An, T., Chen, H., Zhan, H., Zhu, Z., Berndtsson, R. (2005). Sorption kinetics of naphthalene and phenanthrene in loess soils. *Environmental Geochemistry*, 47(4), 467 - 474.
9. API - American Petroleum Institute. (2016). Sunken Oil Detection and Recovery Operational Guide. Technical Report 1154 - 1 (126 p).
10. Aramendia, I., Ramos, M., Geuna, S., Cuitino, J., Ghiglione, M. (2018). A multidisciplinary study of the Lower Cretaceous marine to continental transition in the northern Austral-Magallanes basin and its geodynamic significance. *Journal of South American Earth Sciences*, 86, 54 - 69.
11. Arekhi, M., Terry, L., John, G., Prabhakar Clement, T. (2021). Environmental fate of petroleum biomarkers in Deepwater Horizon oil spill residues over the past 10 years. *Science of The Total Environment*, 148056.
12. Barberón, V., Ronda, G., Leal, P., Sue, C., Ghiglione, M. (2015). Lower Cretaceous provenance in the northern Austral basin of Patagonia from sedimentary petrography. *Journal of South American Earth Sciences*, 64(2), 498 - 510.
13. Belotti, H., Rodríguez, J., Conforto, G. (2014). La Formación Palermo Aike como reservorio no convencional en la Cuenca Austral, Provincia de Santa Cruz, Argentina. IX Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, Mendoza - Argentina.

14. Bost, F., Frontera-Suau, R., McDonald, J., Peters, K., Morris, P. (2001). Aerobic biodegradation of hopanes and norhopanes in Venezuelan crude oil. *Organic Geochemistry* 37, 105 - 114.
15. Brakstad, O., Daling, P., Faksness, L., Almas, I., Vang, S., Syslak, L., Leirvik, F. (2014). Depletion and biodegradation of hydrocarbons in dispersions and emulsions of the Macondo 252 oil generated in an oil-on-seawater mesocosm flume basin. *Marine Pollution Bulletin*, 84(1 - 2), 125 - 134.
16. Brown, J., Beckmann, D., Bruce, L., Cook, L., Mudge, S. (2011). PAH depletion ratios document the rapid weathering and attenuation of PAHs in oil samples collected after the Deepwater Horizon. In: *Proceedings of the 2011 International Oil Spill Conference*. Portland, Oregon.
17. Cai, M., Yao, J., Yang, H., Wang, R., Masakorala, K. (2013). Aerobic Biodegradation Process of Petroleum and Pathway of Main Compounds in Water Flooding Well of Dagang Oil Field. *Bioresource Technology*, 144, 100 - 106.
18. Cagnolatti, M., Curia., D. (1990). Secuencias transgresivas de la F. Springhill al sudeste de la provincia de Santa Cruz, Cuenca Austral, Argentina. III Reunión Argentina de Sedimentología, San Juan, Argentina, Resúmenes: 72 - 80.
19. Cagnolatti, M., Martins, R., Villar, H. (1996). La Formación Lemaire como probable generadora de hidrocarburos en el área Angostura, Provincia de Tierra del Fuego, Argentina, en Décimo Tercer Congreso Geológico Argentino y Tercer Congreso de Exploración de Hidrocarburos: Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina, Instituto Argentino del Petróleo y del Gas, 123 - 139.
20. Cagnolatti, M., Miller, M. (2002). Los reservorios de la Formación Magallanes, en Schiuma, M., Hinterwimmer, G., Vergani, G. eds., *Rocas Reservorio de las Cuencas Productivas de la Argentina*. Simposio del V Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, 91 - 114.
21. Calderón, M., Hervé, F., Fuentes, F., Fosdick, J., Sepúlveda, F., and Galaz, G. (2016). Tectonic evolution of Paleozoic and Mesozoic andean metamorphic complexes and the Rocas Verdes ophiolites in southern Patagonia. In: Ghigliione, M.C. (Ed.), *Geodynamic Evolution of the Southernmost Andes*. Springer, Cham, 7 - 36.
22. CEN - CENTER FOR EUROPEAN NORMS (2012). Oil spill identification. Waterborne petroleum and petroleum products. Analytical methodology and interpretation of results based on GC-FID and GC-MS low resolution analyses. CEN Technical Report 15522-2. Bruselas, Bélgica.
23. Chen, Z., Wang, T., Li, M., Yang, F., Cheng, B. (2018). Biomarker geochemistry of crude oils and Lower Paleozoic source rocks in the Tarim Basin, western China: An oil-source rock correlation study. *Marine and Petroleum Geology*, 96, 94 - 112.
24. Choi, B., Lee, S., Jho, E. (2020). Removal of TPH, UCM, PAHs, and Alk-PAHs in oil-contaminated soil by thermal desorption. *Applied Biological Chemistry*, 63(1), 1 - 6.
25. Cortes, J., Rincon, J., Jaramillo, J., Philp, R., Allen, J. (2010). Biomarkers and compound-specific stable carbon isotope of n-alkanes in crude oils from Eastern Llanos Basin, Colombia. *Journal of South American Earth Sciences*, 29, 198 - 213.

26. Costa de Sousa, A., da Sousa, E., Rodrigues de Sousa, G., Carbonezi, C., Durante, A., Silva, B., de Lima, S. (2022). An alternative method for the separation and analysis of acidic biomarkers from crude oil samples. *Journal of South American Earth Sciences*, 120, 104054.
27. Cuitiño, J., Varela, A., Ghiglione, M., Richiano, S., Poiré, D. (2019). The Austral-Magallanes Basin (southern Patagonia): asynthesis of its stratigraphy and evolution. *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis*, 26(2), 155 - 166.
28. Cunningham, W., Mann, P. (2007). Tectonics of strike-slip restraining and releasing bends. *Geological Society, London, Special Publications*, 290(1), 1 - 12.
29. Diraison, M., Cobbold, P., Gapais, D., Rossello, E., Le Corre, C. (2000). Cenozoic crustal thickening, wrenching and rifting in the foothills of the southernmost Andes. *Tectonophysics*, 316: 91 - 119.
30. Didyk, B., Simoneit, B., Brassell, S., Eglinton, G. (1978). Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, 272, 216 - 222.
31. Douglas, G., Bence, A., Prince, E., Roger, C., Mc Millen, S., Butler, E. (1996). Environmental Stability of Selected Petroleum Hydrocarbon Source and Weathering Ratios. *Environmental Science & Technology*, 30(7), 2332 – 2339.
32. Douglas, G., Hardenstine, J., Liu, B., Uhler, A. (2012). Laboratory and field verification of a method to estimate the extent of petroleum biodegradation in soil. *Environmental Science & Technology*, 46(15), 8279 - 8287.
33. Dow, W. (1977). Kerogen studies and geological interpretations. *Journal of Geochemical Exploration*, 7, 79 - 99.
34. Dowey, P., Osborne, M., Volk, H. (2020). About this title - Application of Analytical Techniques to Petroleum Systems. *Geological Society, London, Special Publications*, 484(1).
35. El-Sabagh, S., El-Naggar, A., El Nady, M., Ebiad, M., Rashad, A., Abdullah, E. (2018). Distribution of triterpanes and steranes biomarkers as indication of organic matters input and depositional environments of crude oils of oilfields in Gulf of Suez, Egypt. *Egyptian Journal of Petroleum*, 27, 969 - 977.
36. Escobar, M., Márquez, G., Azuaje, V., Da silva A., Tocco, R. (2012). Use of biomarkers, porphyrins, and trace elements to assess the origin, maturity, biodegradation, and migration of Alturitas oils in Venezuela. *Fuel*, 97, 186 - 196.
37. Faboya, O., Sojinu, S., Sonibare, O., Falodun, O., Liao, Z. (2016). Aliphatic biomarkers distribution in crude oil-impacted soils: An environmental pollution indicator. *Environmental Forensics*, 17(1), 27 - 35.
38. Fang, R., Littke, R., Zieger, L., Baniasad, A., Li, M., Schwarzbauer, J. (2019). Changes of composition and content of tricyclic terpane, hopane, sterane, and aromatic biomarkers throughout the oil window: A detailed study on maturity parameters of Lower Toarcian Posidonia Shale of the Hils Syncline, NW Germany. *Organic Geochemistry*, 138.

39. Fernández-Varela, R., Andrade, J., Muniategui, S., Prada, D. (2010). Selecting a reduced suite of diagnostic ratios calculated between petroleum biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons to characterize a set of crude oils. *Journal of Chromatography A*, 1217, 8279 -8289.
40. Figari, E., Strelkov, E., Cid de la Paz, M., Laffitte, G., Villar, H. (2002). Cuenca del Golfo San Jorge: síntesis estructural, estratigráfica y geoquímica. *Geología y Recursos Naturales de Santa Cruz. Relatorio del XV Congreso Geológico Argentino* (Ed: Haller, M.). El Calafate, AGA, 571 - 601p.
41. Gaines, S., Eglinton, G., Rullkötter, J. (2009). *Echoes of life: what fossil molecules reveal about earth history*. Reino Unido: Oxford University Press.
42. Gallardo, R. (2014). Seismic sequence stratigraphy of a foreland unit in the Magallanes- Austral Basin, Dorado Riquelme Block, Chile: implications for deep-marine reservoirs. *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis*, 21(1), 49 - 64.
43. Garcette-Lepecq, A., Derenne, S., Largeau, C., Bouloubassi, I., Saliot, A. (2000). Origin and formation pathways of kerogen like organic matter in recent sediments off the Danube Delta (northwestern Black Sea). *Organic Geochemistry*, 31, 1663 – 1683.
44. Garcia, M., Cattani, A., da Cunha Lana, P., Figueira, R., Martins, C. (2019). Petroleum biomarkers as tracers of low-level chronic oil contamination of coastal environments: A systematic approach in a subtropical mangrove. *Environmental Pollution*, 249, 1060 - 1070.
45. Garrett, R., Pickering, I., Haith, C., Prince, R. (1998). Photooxidation of crude oils. *Environmental Science & Technology*, 32(23), 3719 - 3723.
46. Giacosa, R., Fracchia, D., Heredia, N. (2012). Structure of the Southern Patagonian Andes at 49°S. *Geológica Acta*, 10: 265 - 282.
47. Greenwood, P., Wibrow, S., Suman, J., Tibbett, M. (2008). Sequential hydrocarbon biodegradation in a soil from arid coastal Australia treated with oil under laboratory-controlled conditions. *Organic Geochemistry*, 39(9), 0 - 1346.
48. Han, Y., Nambi, I., Clement, T. (2018). Environmental impacts of the Chennai oil spill accident—a case study. *Science of The Total Environment*, 626, 795 – 806.
49. Han, Y., John, G., Clement, T. (2019). Understanding the thermal degradation patterns of hopane biomarker compounds present in crude oil. *Science of The Total Environment*, 667, 792 - 798.
50. Hardebol, N., Callot, J., Bertotti, G., Faure, J. (2009). Burial and temperature evolution in thrust belt systems: Sedimentary and thrust sheet loading in the SE Canadian Cordillera. *Tectonics*, 28(3).
51. He, D., Simoneit, B., Cloutier, J., Jaffé, R. (2018). Early diagenesis of triterpenoids derived from mangroves in a subtropical estuary. *Organic Geochemistry*, 125, 196e211.

52. Hughes, W., Holba, A., Dzou, L. (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.
53. Inglis, G., Naafs, B., Zheng, Y., McClymont, E., Evershed, R., Pancost, R. (2018). Distributions of geohopanooids in peat: implications for the use of hopanoid-based proxies in natural archives. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 224, 249e261.
54. Jarvie, D., Hill, R., Ruble, T., Pollastro, R. (2007). Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment. *AAPG Bulletin*, 91(4), 475 - 499.
55. John, G., Han, Y., Clement, T. (2018). Fate of hopane biomarkers during in-situ burning of crude oil—a laboratory-scale study. *Marine Pollution Bulletin*, 133, 756 - 761.
56. Joo, C., Shim, W., Kim, G., Ha, S., Kim, M., An, J., Kim, E., Kim, B., Jung, S., Kim, Y., Yim, U. (2013). Mesocosm Study on Weathering Characteristics of Iranian Heavy Crude Oil with and without Dispersants. *Journal of Hazardous Materials*, 248, 37 - 46.
57. Kao, N., Su, M., Chang, C., Yen, C. (2018) Revealing minor terpane biomarkers in lubricants and soils using the customized cleanup method. *J Soils Sediments* 18, 136 - 147.
58. Kao, N., Su, M., Fan, J., Chung, Y. (2015). Identification and quantification of biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an aged mixed contaminated site: from source to soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(10), 7529 - 7546.
59. Kienhuis, P., Kraus, U., Kooistra, K. (2019). Oil identification. En Worsfold, P., Townshend, A., Poole, C., Miro, M. (Eds.). *Encyclopedia of Analytical Science*. Reino Unido: Academic Press.
60. Killops, S., Killops, V. (2005). *Introduction to Organic Geochemistry*. Reino Unido: Blackwell Publishing.
61. Kim, S., Stanford, L., Rodgers, R., Marshall, A., Walters, C., Kuangnan, Q., Wenger, L., Mankiewicz, P. (2005). Microbial alteration of the acidic and neutral polar NSO compounds revealed by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Organic Geochemistry*, 36, 1117 - 1134.
62. Khan, M., Biswas, B., Smith, E., Naidu, R., Megharaj, M. (2018). Toxicity assessment of fresh and weathered petroleum hydrocarbons in contaminated soil - a review. *Chemosphere*, 212, 755 - 767.
63. Klemt, W., Kay, M., Wiklund, J., Wolfe, B., Hall, R., (2020). Assessment of vanadium and nickel enrichment in lower Athabasca River floodplain lake sediment within the athabasca oil sands region (Canada). *Environmental Pollution*, 265.
64. Kujawinski, E., Freitas, M., Zang, X., Hatcher, P. (2002). The application of electrospray mass spectrometry (ESI MS) to the structural characterization of natural organic matter. *Organic Geochemistry*, 33, 171 - 180.

65. Kuppusamy, S., Maddela, N. R., Megharaj, M., & Venkateswarlu, K. (2020). Total petroleum hydrocarbons: environmental fate, toxicity, and remediation. Springer.
66. Legarreta, L., Villar, H. (2011). Geological and Geochemical Keys of the Potential Shale Resources, Argentina Basins. Unconventional Resources, Basics, Challenges, and Opportunities for New Frontier Plays, Buenos Aires - Argentina.
67. Lemkau, K., Peacock, E., Nelson, R., Ventura, G., Kovacs, J., Reddy, C. (2010). The M/V Cosco Busan spill: Source identification and short-term fate. *Marine Pollution Bulletin* 60(11), 2123 - 2129.
68. Li, Bocai., He, Daxiang., Li, Meijun., Chen, Lin., Yan, Kai., Tang, Youjun. (2022). Biomarkers and Carbon Isotope of Monomer Hydrocarbon in Application for Oil - Source Correlation and Migration in the Moxizhuang - Yongjin Block, Junggar Basin, NW China. *ACS Omega*, 7(50), 47317 - 47329.
69. Lobao, M., Thomazelli, F., Batista, E., Oliveira, R., Souza, M., Matos, N. (2022). Chronic oil spills revealed by the most important set of samples from the incident in northeastern Brazil, 2019. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 94, e20210492.
70. López, L., Lo Mónaco, S. (2010). Geoquímica de crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco, Cuenca Oriental de Venezuela. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 25(2), 41 - 50.
71. López, L., Lo Mónaco, S. (2017). Vanadium, nickel and sulfur in crude oils and source rocks and their relationship with biomarkers: Implications for the origin of crude oils in Venezuelan basins. *Organic Geochemistry*, 104, 53 - 68.
72. López, L., Infante C. (2021). Cambios en los biomarcadores de la fracción de hidrocarburos saturados en un ensayo de biorremediación con un crudo extrapesado. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 37, 119 - 131.
73. López, L., Lo Mónaco, S., Kalkreuth, W., Peralba, M. (2019). Assessment of the depositional environment and source rock potential of permian shales, siltstones and coal seams from the Santa Terezinha Coalfield, Paraná Basin, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 94, 102227.
74. Lorenzo, E., Roca-Beltrán, W., Martínez, M., Morato, A., Escandón-Panchana, P., Álvarez-Domínguez, C. (2018). Correlación geoquímica entre crudos y rocas del sistema petrolero de la península de Santa Elena y el golfo de Guayaquil. *Boletín de Geología*, 40(1), 31 - 42.
75. Lundberg, R. (2019). Validation of Biomarkers for the Revision of the CEN/TR 15522-2:2012. Method: A Statistical Study of Sampling, Discriminating Powers and Weathering of new Biomarkers for Comparative Analysis of Lighter Oils. Student thesis, Linköping University, Sweden.
76. Malmberg, J., Kooistra, K., Kraus, U., Kienhuis, P. (2020). Evaluation of light petroleum biomarkers for the 3rd edition of the European Committee for Standardization methodology for oil spill identification (EN15522-2). *Environmental Forensics*, 22(3 - 4), 325 - 339.
77. Mariano, A., Kataoka, A., Angelis, D., Bonotto, D. (2007). Laboratory study on the bioremediation of diesel oil contaminated soil from a petrol station. *Brazilian Journal of Microbiology*, 38, 346 - 353.

78. Moldowan, J., Seifert, W., Gallegos, E. (1985). Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *AAPG Bulletin*, 69(8), 1255 - 1268.
79. Mpodozis, C., Mella, P., Padva, D. (2011). Estratigrafía y megasecuencias sedimentarias en la cuenca Austral – Magallanes, Argentina y Chile, en Séptimo Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos: Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina, Instituto Argentino del Petróleo y del Gas, 97 - 137.
80. Oliveira, O., Queiroz, A., Cerqueira, J., Soares, S., García, K., Pavani Filho, A., Rosa, M., Suzart, C., Pinheiro, L., Moreira, I. (2020). Environmental disaster in the northeast coast of Brazil: Forensic geochemistry in the identification of the source of the oily material. *Marine Pollution Bulletin*, 160(111597), 1 - 7.
81. Olson, G., Gao, H., Meyer, B., Miles, M., Overton, E. (2017). Effect of Corexit 9500 A on Mississippi Canyon crude oil weathering patterns using artificial and natural seawater. *Heliyon*, 3(3), e00269.
82. Orea, M., López, L., Ranaudo, M., Faraco, A. (2021). Saturated biomarkers adsorbed and occluded by the asphaltenes of some Venezuelan crude oils: Limitations in geochemical assessment and interpretations. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 206, 109048.
83. Orta-Martínez, M., Rosell-Melé, A., Cartró-Sabaté, M., O’Callaghan-Gordo, C., Moraleda-Cibrián, N., Mayor, P. (2018). First evidences of Amazonian wildlife feeding on petroleum-contaminated soils: a new exposure route to petrogenic compounds? *Environmental Research*, 160, 514 - 517.
84. Peters, K., Walters, C., Moldowan, J. (2005). *The Biomarker Guide. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. Reino Unido: Cambridge University Press.
85. Pittion, J., Goudaian, J. (1992). Source-rocks and oil generation in the Austral basin. *XIII World Petroleum Congress*, Buenos Aires, 2, 113 - 120.
86. Pittion, J., Arbe, H., (1999). Sistema petrolero de la Cuenca Austral. *IV Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos*, IAPG, Actas I, 239 - 250.
87. Poiré, D., Franzese, J. (2010). Mesozoic clastic sequences from a Jurassic rift to Cretaceous foreland basin, Austral Basin, Patagonia, Argentina. In: del Papa, C. and R. Astini (Eds), *Field Excursion Guidebook*, 18 International Sedimentological Congress, Argentina. FE-C13, 53 pp.
88. Prince, R., Elmendorf, D., Lute, J., Hsu, C., Haith, C., Senius, J., Dechert, G., Douglas, G., Butler, E. (1994). 17- α (H)- 21- β (H)-Hopane as a conserved internal marker for estimating the biodegradation of crude oil. *Environmental Science & Technology* 28(1), 142 - 145.
89. Ramos, M., Suárez, R., Boixart, G., Ghiglione, M., Ramos, V. (2019). The structure of the northern Austral Basin: Tectonic inversion of Mesozoic normal faults. *Journal of South American Earth Sciences*, 94.

90. Rangel, A., Osorno, J., Ramirez, J., De Bedout, J., González, J., Pabón, J. (2017). Geochemical assessment of the Colombian oils based on bulk petroleum properties and biomarker parameters. *Marine and Petroleum Geology*, 86, 1291 - 1309.
91. Reyes, C., Moreira, I., Oliveira, D., Medeiros, N., Almeida, M., Wandega, F., Soares, S., Oliveira, O. (2014). Weathering of Petroleum Biomarkers: Review in Tropical Marine Environment Impacts. *Open Access Library Journal*, 1, 1 - 2.
92. Richardson, J., Miller, D. (1982). Identification of Dicyclic and Tricyclic Hydrocarbons in the Saturate Fraction of a Crude Oil by Gas Chromatography/Mass. *Analytical Chemistry*, 54, 765 - 768.
93. Richiano, S., Varela, A., Cereceda, A., Poiré, D. (2012). Evolución paleoambiental de la Formación Río Mayer, Cretácico Inferior, Cuenca Austral, Provincia de Santa Cruz, Argentina. *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis*, 19(1), 3 - 26.
94. Richiano, S., Varela, A., Poiré, D. (2016). Heterogeneous distribution of trace fossils across initial transgressive deposits in rift basins: an example from the Springhill Formation, Argentina. *Lethaia*, 49(4), 524 - 539.
95. Robbiano, J., Arbe, H., Gangui, A. (1996). Cuenca Austral Marina, en Ramos, V. y Turic., M., eds., *Geología y Recursos Naturales de la Plataforma Continental Argentina*, Relatorio del XIII Congreso Geológico Argentino y III Congreso de Exploración de Hidrocarburos, Buenos Aires, Argentina, 343 - 358.
96. Rodríguez, J., Miller, M., Cagnolatti, M. (2008). Sistemas Petroleros de Cuenca Austral, Argentina y Chile. En C. E. Cruz, J. F. Rodríguez, J. J. Hechem y H. J. Villar, eds., *Simposio: "Sistemas Petroleros de las Cuencas Andinas"*. Instituto Argentino del Petróleo y del Gas. Talleres Trama S.A., Buenos Aires.
97. Rodríguez, C., Iglesias, K., Bicego, M., Taniguchi, S., Sasaki, S., KandrataVICIUS, N., Venturini, N. (2018). Hydrocarbons in soil and meltwater stream sediments near Artigas Antarctic Research Station: origin, sources and levels. *Antarctic Science*, 30, 170 - 182.
98. Rodríguez, R., Hernández, A., Domínguez, Z., Nuñez Clemente, A., del Sol Ortega, O. (2020). Metodología analítica para el análisis de biomarcadores terpanos y esteranos en muestras de crudos mediante cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas. *Revista CENIC Ciencias Químicas*, 51(2), 209 - 223.
99. Ron, E., Rosenberg, E. (2014). Enhanced Bioremediation of Oil Spills in the Sea. *Current Opinion in Biotechnology*, 27, 191-194.
100. Rosell-Melé, A., Moraleda-Cibrián, N., Cartró-Sabaté, M., Colomer-Ventura, F., Mayor, P., Orta-Martínez, M. (2018). Oil pollution in soils and sediments from the Northern Peruvian Amazon. *Science of The Total Environment*, 1010 - 1019.
101. Rullkötter, J., Welte, D. (1980). Oil-oil and oilcondensate correlation by low eV GC-MS measurements of aromatic hydrocarbons, en Douglas, A., Maxwell, J. (eds). *Advances in Organic Geochemistry (1979)*. *Physics and Chemistry of the Earth*, 12, 93 - 102.

102. Salat, A., Eickmeyer, D., Kimpe, L., Hall, R., Wolfe, B., Mundy, L., Blais, J. (2020). Integrated analyses of petroleum biomarkers and polycyclic aromatic compounds in lake sediment cores from an oil sands region. *Environmental Pollution*, 116060.
103. Schito, A., Corrado, S. (2018). An automatic approach for characterization of the thermal maturity of dispersed organic matter Raman spectra at low diagenetic stages. Geological Society, London, Special Publications, SP484.5.
104. Schiuma, M., Hinterwimmer, G., Vergani, G. (2018). Rocas Reservorio de las Cuencas Productivas de la Argentina: Buenos Aires, Instituto Argentino del Petróleo y del Gas, 1006 p.
105. Schwarzkopf, T., Leythaeuser, D. (1988). Oil generation and migration in the Gifhorn Trough, NW-Germany: *Organic Geochemistry* 13(1 - 3), 245 - 253.
106. Seguel, C., Mudge, S., Salgado, C., Toledo, M. (2001). Tracing sewage in the marine environment: Altered signatures in Concepcion Bay, Chile. *Water Research*, 17, 4166 - 4174.
107. Seifert, W., Moldowan, J. (1978). Application of steranes, triterpane and monoaromatics to the maturation of crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 71 - 95.
108. Seifert, W., Moldowan, J., Demaison, G. (1984). Source correlation of biodegraded oils. *Organic Geochemistry*, 6, 633 - 643.
109. 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.
110. Sivan, P., Datta, G., Singh, R. (2008). Aromatic biomarkers as indicators of source, depositional environment, maturity, and secondary migration in the oils of Cambay Basin, India. *Organic Geochemistry*, 39(11), 1620 - 1630.
111. Song, X., Zhang, B., Chen, B. Cai, Q. (2016). Use of sesquiterpanes, steranes, and terpanes for forensic fingerprinting of chemically dispersed oil. *Water, Air and Soil Pollution*, 227(8), 281.
112. Speight, J. (2014). *The chemistry and technology of petroleum*. CRC press.
113. Stashenko, E., Martínez, J., Robles, M. (2014). Extracción selectiva y detección específica de biomarcadores saturados del petróleo. *Scientia Chromatographica* 6, 251 - 268.
114. Stout, S., Wang, Z. (2007). Chemical fingerprinting of spilled or discharged petroleum - methods and factors affecting petroleum fingerprints in the environment. In: Wang, Z., Stout, S., (Eds). *Oil Spill Environmental Forensics*. Reino Unido: Academic Press.
115. Stout, S., Wang, Z. (2016). Chemical fingerprinting methods and factors affecting petroleum fingerprints in the environment. In: Stout, S., Wang, Z. (Eds). *Standard Handbook Oil Spill Environmental Forensics Fingerprinting and Source Identification*. Reino Unido: Academic Press.
116. Summons, R., Lincoln, S. (2012). Biomarkers: informative molecules for studies in geobiology, en Knoll, A., Canfield, D., Konhauser, K. (eds). *Fundamentals of Geobiology*: Oxford, Wiley-Blackwell, 269-298.

117. Sutton, P., Lewis, C., Rowland, S. (2005). Isolation of individual hydrocarbons from the unresolved complex hydrocarbon mixture of a biodegraded crude oil using preparative capillary gas chromatography. *Organic Geochemistry*, 36, 963 - 970.
118. Swannel, R., Lee, K., McDonagh, M. (1996). Field evaluation of marine oil spill bioremediation. *Microbiological Reviews*, 60, 342 - 365.
119. Schwarz, E., Veiga, G., Spalletti, L., Massaferro, J. (2011). The transgressive infill of an inherited-valley system: The Springhill Formation (lower Cretaceous) in southern Austral Basin, Argentina. *Marine and Petroleum Geology*, 28: 1218 - 1241.
120. Tissot, B., Welte, D. (1984). *Petroleum formation and occurrence*. Berlín, Springer-Verlag, 666 p.
121. TNRCC (2000). TNRCC METHOD 1006. Characterization of Nc₆ to Nc₃₅ Petroleum Hydrocarbons in Environmental Samples. Texas Natural Resource Conservation Commission. Método. Estados Unidos, Texas, 21 p.
122. Toledo, S., Peri, P., Fontenla, S. (2022). Environmental Conditions and Grazing Exerted Effects on Arbuscular Mycorrhizal in Plants at Southern Patagonia Rangelands. *Rangeland Ecology & Management*, 81, 44 - 54.
123. Tomas, G., Vargas, W., Acuña, A. (2020). Evaluación geoquímica por biomarcadores del yacimiento del Mosquito de la Cuenca Austral de la Patagonia Argentina: *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 33(2), 31 - 40.
124. Tomas, G., Acuña, A. (2023). Estudio de biomarcadores del petróleo a partir de la meteorización de un crudo en agua de mar. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 39, 71 - 84.
125. Truskewycz, A., Gundry, T., Khudur, L., Kolobaric, A., Taha, M., Aburto-Medina, A., Ball, A., Shahsavari, E. (2019). Petroleum hydrocarbon contamination in terrestrial ecosystems - fate and microbial responses. *Molecules*, 24(18), 3400.
126. Turner, R., Overton, E., Meyer, B., Miles, M., Hooper-Bui, L., Engel, A., Swenson, E., Lee, J., Milan C., Gao, H. (2014). Distribution and recovery trajectory of Macondo (Mississippi Canyon 252) oil in Louisiana Coastal Wetlands. *Marine Pollution Bulletin*, 87(1 - 2), 57 - 67.
127. U.S. EPA. (2007). "Method 3545A (SW-846): Pressurized Fluid Extraction (PFE)," Revision 1. Washington, DC.
128. Vandenbroucke, M., Largeau, C. (2007). Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry*, 38(5), 719 - 833.
129. Vargas-Escudero, M., Ríos-Reyes, C., García-González, M., Ortiz-Orduz, A. (2021). Diagenesis and thermal maturity of the Cogollo Group sedimentary rocks in the ANH-CR-Montecarlo-1X well, Cesar-Ranchería Basin, Colombia. *Andean Geology* 48(3), 472 - 495.
130. Venosa, A., Suidan, M., King, D., Wrenn, B. (1997). Uso de hopano como biomarcador conservador para controlar la eficacia de la biorremediación del petróleo crudo que contamina una playa de arena. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 18(2 - 3), 131 - 139.

131. Villar, H., Arbe, H. (1993). Oil generation in the Esperanza area, Austral Basin, Argentina (resumen), en Mello M., Trindade L. (eds). Third Latin American Congress on Organic Geochemistry (1992), Manaus, Brasil, 150 - 153.
132. Villar, H., Sylwan, C., Gutiérrez Pleimling, A., Miller, M., Castaño, J., Dow, W. (1996). Formación de petróleos pesados a partir de procesos de biodegradación y mezcla en el sistema petrolero Pozo D-129-Cañadón Seco, Flanco Sur de la Cuenca del Golfo San Jorge, Provincia de Santa Cruz, Argentina. Actas I, XIII Congreso Geológico Argentino y III Congreso de Exploración de Hidrocarburos, AGA, IAPG, 45 - 60 p.
133. Walters, C., Wang, F., Higgins, M., Madincea, M. (2018). Universal Biomarker Analysis: Aromatic hydrocarbons. *Organic Geochemistry*, 124, 205 - 214.
134. Wang, Z., Fingas, M., Blenkinsopp, S., Sergy, G., Landriault, M., Sigouin, L., Foght, J., Semple, K., Westlake, D. (1998). Oil composition changes due to biodegradation and differentiation between these changes to those due to weathering. *Journal of Chromatography A*, 809, 89 - 107.
135. Wang, Z., Fingas, M., Sigouin, L. (2000). Characterization and source identification of an unknown spilled oil using fingerprinting techniques by GC-MS and GC-FID. *Lc-Gc North America*, 10, 1058 - 1067.
136. Wang, Z., Fingas, M., Owens, E., Sigouin, L., Brown, C. (2001). Long-term fate and persistence of the spilled Metula oil in a marine salt marsh environment - degradation of petroleum biomarkers. *Journal of Chromatography A*, 926(2), 275 - 290.
137. Wang, Z., Fingas, M. (2003). Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques. *Marine Pollution Bulletin*, 47 (9 - 12), 423 - 452.
138. Wang, Z., Stout, S., Fingas, M. (2006). Forensic fingerprinting of biomarkers for oil spill characterization and source identification. *Environmental Forensics*, 7, 105 - 146.
139. Wang, Z., Yang, C., Yang, Z., Brown, C. (2007). Petroleum biomarker fingerprinting for oil spill characterization and source identification. *Oil Spill Environmental Forensics* 3, 73 - 146.
140. Yang, Z., Hollebhone, B., Brown, C., Yang, C., Wang, Z., Zhang, G., Shah, K. (2016). The photolytic behavior of diluted bitumen in simulated seawater by exposed to the natural sunlight. *Fuel*, 186, 128 - 139.
141. Yang, Z., Shah, K., Courtemanche, C., Hollebhone, B., Yang, C., Beaulac, V. (2023). The fate and behavior of petroleum biomarkers in diluted bitumen and conventional crude oil exposed to natural sunlight in simulated seawater. *Chemosphere*, 320, 137906.
142. Yavari, S., Malakahmad, A., Sapari, N. (2015). A review on phytoremediation of crude oil spills. *Water, Air, and Soil Pollution*, 226(8).
143. Yim, U., Ha, S., An, J., Won, J., Han, G., Hong, S., Kim, M., Jung, J., Shim, W. (2011). Fingerprint and weathering characteristics of stranded oils after the Hebei Spirit oil spill. *Journal of Hazardous Materials*, 197, 60 - 69.

144. Zerfass, H., Ramos, V., Ghiglione, M., Naipauer, M., Belotti, H., Carmo, I. (2017). Folding, thrusting and development of push-up structures during the Miocene tectonic inversion of the Austral basin, southern patagonian Andes (50 °S). *Tectonophysics*, 699, 102 - 120.
145. Zhang, H., Yin, X., Zhou, H., Wang, J., Han, L. (2015). Weathering Characteristics of Crude Oils from Dalian Oil Spill Accident, China. *Aquatic Procedia*, 3, 238 - 244.

7. ANEXO 1

Tabla AN. Desviación estándar relativas obtenidas a partir de las abundancias relativas del crudo AN.

ARs	AN1	AN2	AN3	AN4	Promedios	SDs	% RSDs
n-C ₉	0,0392	0,0465	0,0343	0,0406	0,0402	0,0050	12,4
n-C ₁₀	0,0653	0,0658	0,0633	0,0599	0,0636	0,0027	4,2
n-C ₁₁	0,1810	0,1722	0,1450	0,1708	0,1673	0,0155	9,3
n-C ₁₂	0,1164	0,1133	0,1139	0,1146	0,1146	0,0013	1,2
n-C ₁₃	0,0403	0,0451	0,0492	0,0455	0,0450	0,0037	8,1
n-C ₁₄	0,0193	0,0245	0,0217	0,0189	0,0211	0,0026	12,1
n-C ₁₅	0,1162	0,1044	0,1007	0,1020	0,1058	0,0071	6,7
n-C ₁₆	0,0629	0,0722	0,0696	0,0689	0,0684	0,0039	5,8
n-C ₁₇	0,0639	0,0634	0,0652	0,0681	0,0652	0,0021	3,3
P	0,1599	0,1560	0,1907	0,1677	0,1686	0,0155	9,2
n-C ₁₈	0,0394	0,0387	0,0375	0,0410	0,0391	0,0015	3,8
F	0,0963	0,0979	0,1090	0,1017	0,1012	0,0057	5,6
n-C ₁₉	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0
n-C ₂₀	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0
n-C ₂₁	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0
n-C ₂₂	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0
n-C ₂₃	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0
n-C ₂₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0
n-C ₂₅	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0
n-C ₂₆	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0
n-C ₂₇	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0
n-C ₂₈	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0
n-C ₂₉	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0
n-C ₃₀	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0
T ₁₉	0,0171	0,0180	0,0149	0,0156	0,016	0,001	8,6
T ₂₀	0,0217	0,0216	0,0247	0,0205	0,022	0,002	8,1
T ₂₁	0,0324	0,0360	0,0391	0,0355	0,036	0,003	7,7
T ₂₃	0,0388	0,0393	0,0412	0,0397	0,040	0,001	2,7
T ₂₄	0,0295	0,0282	0,0260	0,0243	0,027	0,002	8,5
T ₂₅	0,0068	0,0081	0,0080	0,0079	0,008	0,001	8,1
T ₂₆ (R)	0,0387	0,0417	0,0394	0,0435	0,041	0,002	5,4
T ₂₆ (S)	0,0095	0,0103	0,0091	0,0094	0,010	0,000	5,1
T _s	0,0526	0,0505	0,0505	0,0437	0,049	0,004	7,9
T _m	0,0614	0,0505	0,0607	0,0543	0,057	0,005	9,3
H ₂₉	0,2232	0,2242	0,2238	0,2342	0,226	0,005	2,3
H ₃₀	0,2893	0,2820	0,2767	0,2740	0,280	0,007	2,4
M ₃₀	0,0181	0,0168	0,0165	0,0154	0,017	0,001	6,6
H ₃₁ (S)	0,0425	0,0476	0,0517	0,0544	0,049	0,005	10,5
H ₃₁ (R)	0,0359	0,0380	0,0330	0,0361	0,036	0,002	5,8
G ₃₀	0,0091	0,0088	0,0086	0,0091	0,009	0,000	2,9
H ₃₂ (S)	0,0291	0,0312	0,0312	0,0331	0,031	0,002	5,3
H ₃₂ (R)	0,0230	0,0230	0,0205	0,0268	0,023	0,003	11,1
H ₃₃ (S)	0,0115	0,0139	0,0149	0,0140	0,014	0,001	10,7
H ₃₃ (R)	0,0098	0,0103	0,0095	0,0083	0,009	0,001	9,0
S ₂₀	0,097	0,079	0,086	0,087	0,087	0,007	8,5
S ₂₁	0,077	0,077	0,081	0,070	0,076	0,005	6,0
S ₂₂	0,045	0,050	0,051	0,045	0,048	0,003	7,0
D ₂₇ (βs)	0,120	0,120	0,116	0,106	0,115	0,007	5,7
D ₂₇ (βr)	0,048	0,048	0,048	0,045	0,047	0,002	3,3
D ₂₇ (as)	0,019	0,025	0,024	0,022	0,022	0,003	12,9
D ₂₇ (ar)	0,019	0,022	0,020	0,018	0,020	0,002	9,4
S ₂₇ (as)	0,038	0,043	0,044	0,043	0,042	0,002	5,8
S ₂₇ (βr)	0,099	0,113	0,115	0,112	0,110	0,007	6,3
S ₂₇ (βs)	0,056	0,066	0,062	0,060	0,061	0,004	6,5
S ₂₇ (ar)	0,040	0,043	0,043	0,046	0,043	0,003	6,2
S ₂₈ (as)	0,004	0,004	0,003	0,003	0,004	0,000	8,0
S ₂₈ (βr)	0,046	0,039	0,040	0,040	0,041	0,003	7,4
S ₂₈ (βs)	0,023	0,023	0,023	0,024	0,023	0,001	2,3
S ₂₈ (ar)	0,052	0,045	0,044	0,049	0,047	0,004	7,8

S₂₉ (as)	0,084	0,083	0,082	0,093	0,085	0,005	6,0
S₂₉ (βr)	0,049	0,038	0,038	0,040	0,041	0,005	12,5
S₂₉ (βs)	0,016	0,014	0,014	0,017	0,015	0,002	9,9
S₂₉ (ar)	0,068	0,067	0,066	0,080	0,070	0,006	8,8
N	0,006	0,006	0,007	0,006	0,006	0,001	10,8
2-MN	0,023	0,025	0,025	0,023	0,024	0,001	3,6
1-MN	0,023	0,030	0,028	0,025	0,026	0,003	12,4
2-EN	0,005	0,006	0,007	0,006	0,006	0,001	12,4
1-EN	0,009	0,010	0,011	0,009	0,010	0,001	10,6
2,6 + 2,7 - DMN	0,019	0,020	0,024	0,021	0,021	0,002	10,1
1,3 + 1,7 - DMN	0,037	0,035	0,036	0,031	0,035	0,003	8,3
1,6 - DMN	0,014	0,017	0,015	0,014	0,015	0,002	10,1
1,4 + 2,3 - DMN	0,012	0,013	0,014	0,012	0,013	0,001	8,5
1,5 - DMN	0,007	0,008	0,009	0,008	0,008	0,001	7,5
1,2 - DMN	0,017	0,021	0,021	0,018	0,020	0,002	10,1
1,3,7 - TMN	0,081	0,093	0,094	0,082	0,087	0,007	8,0
1,3,6 - TMN	0,020	0,025	0,025	0,022	0,023	0,002	10,7
1,3,5 + 1,4,6 - TMN	0,029	0,035	0,037	0,031	0,033	0,004	11,2
2,3,6 - TMN	0,035	0,040	0,041	0,034	0,038	0,003	9,1
1,2,7 + 1,6,7 - TMN	0,016	0,019	0,020	0,017	0,018	0,002	11,5
1,2,6 - TMN	0,006	0,006	0,006	0,007	0,006	0,000	4,1
1,2,4 - TMN	0,010	0,011	0,013	0,012	0,011	0,001	9,2
1,2,5 - TMN	0,073	0,090	0,088	0,080	0,083	0,008	9,7
Ph	0,105	0,089	0,092	0,100	0,097	0,007	7,7
3-MP	0,102	0,088	0,084	0,096	0,093	0,008	8,6
2-MP	0,117	0,093	0,096	0,115	0,105	0,012	11,8
9-MP	0,117	0,104	0,095	0,106	0,106	0,009	8,6
1-MP	0,061	0,063	0,058	0,071	0,063	0,005	8,5
D	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	4,9
4-MDBT	0,039	0,035	0,034	0,037	0,036	0,002	5,8
2 + 3 - MDBT	0,011	0,011	0,012	0,012	0,012	0,001	8,3
1 - MDBT	0,005	0,005	0,005	0,004	0,005	0,000	8,9

Idem Tabla 11.

Tabla AN. Relaciones de diagnóstico (RDs) obtenidas del crudo AN.

RDs	AN1	AN2	AN3	AN4	Prom	SDs	% RSDs
P/F	1,661	1,594	1,750	1,649	1,664	0,065	3,9
P/n-C₁₇	2,502	2,462	2,925	2,462	2,588	0,226	8,7
F/n-C₁₈	2,446	2,529	2,909	2,480	2,591	0,215	8,3
n-C₂₉/n-C₁₇	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0
H₂₉/H₃₀	0,771	0,795	0,809	0,855	0,808	0,035	4,4
10 x G₃₀/G₃₀ x C₃₀	0,063	0,060	0,060	0,056	0,060	0,003	4,3
M₃₀/H₃₀	0,306	0,304	0,300	0,321	0,308	0,009	3,0
% S₂₇	40,59	45,85	45,91	43,07	43,86	2,548	5,8
% S₂₈	21,53	19,09	19,25	19,07	19,73	1,197	6,1
% S₂₉	37,87	35,04	34,82	37,85	36,39	1,692	4,6
D₂₇/S₂₇	0,878	0,811	0,790	0,730	0,802	0,061	7,6
IMP	1,158	1,063	1,099	1,141	1,115	0,043	3,8
Re	1,077	1,025	1,045	1,068	1,053	0,024	2,2
% 4-MeDBT	70,91	69,22	66,15	68,68	68,74	1,971	2,9
% 2+3-MeDBT	19,69	21,72	24,12	23,42	22,24	1,975	8,9
% 1-MeDBT	9,386	9,053	9,721	7,889	9,012	0,797	8,8
DBT/Ph	0,013	0,015	0,014	0,015	0,014	0,001	7,9

Idem Tabla 12.

Tabla AC. Desviación estándar relativas obtenidas a partir de las abundancias relativas del crudo AC.

ARs	AC1	AC2	AC3	AC4	Promedios	SDs	% RSDs
n-C ₉	0,033	0,033	0,034	0,038	0,034	0,002	6,4
n-C ₁₀	0,051	0,048	0,049	0,056	0,051	0,004	7,0
n-C ₁₁	0,069	0,060	0,068	0,062	0,064	0,004	6,8
n-C ₁₂	0,077	0,071	0,072	0,067	0,072	0,004	5,9
n-C ₁₃	0,071	0,072	0,072	0,065	0,070	0,003	4,6
n-C ₁₄	0,069	0,068	0,067	0,061	0,066	0,003	5,2
n-C ₁₅	0,066	0,062	0,076	0,066	0,067	0,006	8,6
n-C ₁₆	0,049	0,051	0,050	0,048	0,049	0,001	2,0
n-C ₁₇	0,043	0,044	0,042	0,040	0,042	0,002	3,7
P	0,016	0,016	0,015	0,013	0,015	0,001	8,9
n-C ₁₈	0,038	0,038	0,037	0,033	0,037	0,003	6,9
F	0,007	0,008	0,007	0,007	0,007	0,000	6,3
n-C ₁₉	0,039	0,040	0,039	0,036	0,038	0,001	3,8
n-C ₂₀	0,041	0,041	0,041	0,039	0,040	0,001	2,6
n-C ₂₁	0,046	0,047	0,045	0,047	0,046	0,001	2,3
n-C ₂₂	0,042	0,044	0,042	0,043	0,043	0,001	2,4
n-C ₂₃	0,048	0,049	0,048	0,050	0,049	0,001	1,9
n-C ₂₄	0,038	0,041	0,040	0,042	0,040	0,002	4,1
n-C ₂₅	0,040	0,040	0,040	0,042	0,040	0,001	3,1
n-C ₂₆	0,031	0,035	0,033	0,039	0,034	0,003	10,0
n-C ₂₇	0,030	0,032	0,027	0,036	0,031	0,004	12,6
n-C ₂₈	0,021	0,024	0,024	0,028	0,024	0,003	11,3
n-C ₂₉	0,019	0,022	0,020	0,023	0,021	0,002	9,4
n-C ₃₀	0,017	0,018	0,016	0,019	0,017	0,001	7,2
T ₁₉	0,013	0,016	0,016	0,016	0,015	0,002	10,5
T ₂₀	0,019	0,021	0,025	0,022	0,022	0,002	11,1
T ₂₁	0,015	0,018	0,015	0,014	0,016	0,002	10,9
T ₂₃	0,016	0,017	0,020	0,016	0,017	0,002	12,7
T ₂₄	0,011	0,013	0,014	0,011	0,012	0,001	10,2
T ₂₅	0,003	0,003	0,003	0,004	0,003	0,000	6,1
T ₂₆ (R)	0,037	0,038	0,037	0,034	0,037	0,002	4,5
T ₂₆ (S)	0,002	0,003	0,003	0,002	0,002	0,000	5,5
T _s	0,030	0,034	0,038	0,029	0,033	0,004	12,3
T _m	0,071	0,075	0,082	0,061	0,072	0,009	11,9
H ₂₉	0,291	0,266	0,244	0,256	0,264	0,020	7,6
H ₃₀	0,293	0,310	0,308	0,320	0,308	0,011	3,7
M ₃₀	0,026	0,023	0,023	0,028	0,025	0,003	10,5
H ₃₁ (S)	0,054	0,052	0,055	0,063	0,056	0,005	8,6
H ₃₁ (R)	0,029	0,030	0,030	0,033	0,030	0,002	6,0
G ₃₀	0,009	0,007	0,008	0,008	0,008	0,001	10,0
H ₃₂ (S)	0,036	0,034	0,033	0,039	0,036	0,003	7,7
H ₃₂ (R)	0,019	0,016	0,020	0,019	0,018	0,001	7,7
H ₃₃ (S)	0,014	0,012	0,016	0,014	0,014	0,001	10,4
H ₃₃ (R)	0,011	0,009	0,010	0,008	0,010	0,001	12,8
S ₂₀	0,026	0,032	0,032	0,029	0,030	0,003	10,4
S ₂₁	0,038	0,042	0,044	0,035	0,040	0,004	10,0
S ₂₂	0,029	0,033	0,030	0,026	0,030	0,003	9,9
D ₂₇ (βs)	0,082	0,088	0,092	0,084	0,087	0,005	5,4
D ₂₇ (βr)	0,045	0,040	0,042	0,039	0,041	0,002	5,7
D ₂₇ (as)	0,011	0,009	0,012	0,011	0,011	0,001	12,0
D ₂₇ (ar)	0,012	0,009	0,011	0,010	0,011	0,001	12,3
S ₂₇ (as)	0,058	0,052	0,064	0,054	0,057	0,005	9,2
S ₂₇ (βr)	0,083	0,073	0,087	0,085	0,082	0,006	7,6
S ₂₇ (βs)	0,045	0,051	0,055	0,052	0,051	0,004	8,0
S ₂₇ (ar)	0,054	0,070	0,064	0,056	0,061	0,007	11,5
S ₂₈ (as)	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	11,7
S ₂₈ (βr)	0,021	0,026	0,028	0,024	0,025	0,003	11,4
S ₂₈ (βs)	0,029	0,034	0,032	0,030	0,031	0,002	7,8
S ₂₈ (ar)	0,070	0,070	0,064	0,067	0,068	0,003	4,1
S ₂₉ (as)	0,157	0,140	0,142	0,153	0,148	0,008	5,4
S ₂₉ (βr)	0,062	0,064	0,053	0,059	0,059	0,005	8,4

S₂₉ (βs)	0,017	0,017	0,017	0,020	0,018	0,001	8,1
S₂₉ (ar)	0,161	0,148	0,130	0,164	0,151	0,016	10,3
N	0,356	0,290	0,307	0,312	0,316	0,028	8,9
2-MN	0,078	0,089	0,086	0,086	0,085	0,005	5,4
1-MN	0,058	0,056	0,054	0,051	0,055	0,003	5,5
2-EN	0,012	0,014	0,014	0,012	0,013	0,001	7,6
1-EN	0,008	0,010	0,009	0,009	0,009	0,001	11,1
2,6 + 2,7 - DMN	0,066	0,067	0,065	0,064	0,066	0,001	1,9
1,3 + 1,7 - DMN	0,077	0,072	0,070	0,068	0,072	0,004	5,8
1,6 - DMN	0,037	0,044	0,043	0,041	0,041	0,003	7,5
1,4 + 2,3 - DMN	0,020	0,025	0,024	0,022	0,023	0,002	10,2
1,5 - DMN	0,010	0,011	0,011	0,010	0,011	0,001	5,6
1,2 - DMN	0,018	0,022	0,021	0,021	0,020	0,001	7,1
1,3,7 - TMN	0,028	0,032	0,031	0,029	0,030	0,002	6,0
1,3,6 - TMN	0,033	0,042	0,041	0,040	0,039	0,004	10,2
1,3,5 + 1,4,6 - TMN	0,024	0,031	0,030	0,032	0,029	0,004	12,2
2,3,6 - TMN	0,010	0,011	0,011	0,011	0,011	0,001	4,6
1,2,7 + 1,6,7 - TMN	0,013	0,017	0,016	0,014	0,015	0,002	12,3
1,2,6 - TMN	0,003	0,003	0,003	0,004	0,003	0,000	13,3
1,2,4 - TMN	0,006	0,007	0,007	0,007	0,007	0,001	12,9
1,2,5 - TMN	0,034	0,041	0,040	0,042	0,039	0,004	9,2
Ph	0,028	0,034	0,033	0,033	0,032	0,003	9,0
3-MP	0,015	0,016	0,016	0,018	0,016	0,001	7,6
2-MP	0,017	0,018	0,018	0,022	0,019	0,002	12,1
9-MP	0,027	0,024	0,024	0,026	0,025	0,002	7,0
1-MP	0,013	0,014	0,014	0,016	0,015	0,001	9,0
D	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,000	9,7
4-MDBT	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,000	3,1
2 + 3 - MDBT	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,000	5,8
1 - MDBT	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	9,1

Idem Tabla 11.

Tabla AC. Relaciones de diagnóstico obtenidas del crudo AC.

RDs	AC1	AC2	AC3	AC4	Prom	SDs	% RSDs
P/F	2,201	2,047	2,228	1,815	2,073	0,189	9,1
P/n-C₁₇	0,379	0,356	0,350	0,329	0,353	0,021	5,9
F/n-C₁₈	0,192	0,198	0,179	0,220	0,197	0,017	8,6
n-C₂₉/n-C₁₇	0,442	0,500	0,486	0,587	0,503	0,061	12,1
H₂₉/H₃₀	0,994	0,858	0,793	0,798	0,861	0,094	10,9
10 x G₃₀/G₃₀ x C₃₀	0,087	0,074	0,074	0,089	0,081	0,008	10,0
M₃₀/H₃₀	0,290	0,219	0,247	0,257	0,253	0,029	11,5
% S₂₇	31,70	32,98	36,61	32,31	33,40	2,204	6,6
% S₂₈	15,92	17,71	17,00	16,05	16,67	0,843	5,1
% S₂₉	52,38	49,31	46,39	51,64	49,93	2,697	5,4
D₂₇/S₂₇	0,623	0,590	0,583	0,583	0,595	0,019	3,2
IMP	0,690	0,723	0,733	0,784	0,732	0,039	5,3
Rc	0,820	0,837	0,843	0,871	0,843	0,021	2,5
% 4-MeDBT	55,05	58,14	57,76	55,83	56,70	1,492	2,6
% 2+3-MeDBT	30,73	28,68	28,80	29,43	29,41	0,937	3,2
% 1-MeDBT	14,22	13,18	13,44	14,75	13,89	0,721	5,2
DBT/Ph	0,061	0,062	0,062	0,061	0,062	0,001	0,9

Idem Tabla 12.

Tabla BI. Desviación estándar relativas obtenidas a partir de las abundancias relativas del crudo BI.

ARs	BI1	BI2	BI3	BI4	Promedios	SDs	% RSDs
n-C ₉	0,056	0,053	0,057	-	0,055	0,002	3,2
n-C ₁₀	0,092	0,086	0,076	-	0,084	0,008	9,6
n-C ₁₁	0,102	0,096	0,084	-	0,094	0,009	10,0
n-C ₁₂	0,094	0,086	0,097	-	0,092	0,006	6,3
n-C ₁₃	0,085	0,083	0,094	-	0,087	0,006	7,0
n-C ₁₄	0,077	0,077	0,083	-	0,079	0,004	4,6
n-C ₁₅	0,068	0,070	0,074	-	0,071	0,003	3,9
n-C ₁₆	0,062	0,063	0,067	-	0,064	0,002	3,5
n-C ₁₇	0,054	0,055	0,056	-	0,055	0,001	1,7
P	0,011	0,011	0,011	-	0,011	0,000	2,9
n-C ₁₈	0,045	0,049	0,050	-	0,048	0,002	5,1
F	0,005	0,005	0,006	-	0,005	0,000	1,6
n-C ₁₉	0,041	0,043	0,043	-	0,042	0,001	3,0
n-C ₂₀	0,036	0,039	0,037	-	0,037	0,002	4,1
n-C ₂₁	0,031	0,033	0,033	-	0,032	0,001	3,6
n-C ₂₂	0,029	0,031	0,028	-	0,029	0,001	4,5
n-C ₂₃	0,023	0,025	0,023	-	0,024	0,001	4,1
n-C ₂₄	0,021	0,023	0,020	-	0,021	0,001	6,3
n-C ₂₅	0,017	0,019	0,015	-	0,017	0,002	10,3
n-C ₂₆	0,014	0,016	0,013	-	0,014	0,001	9,9
n-C ₂₇	0,011	0,012	0,009	-	0,011	0,001	13,0
n-C ₂₈	0,010	0,012	0,010	-	0,011	0,001	8,9
n-C ₂₉	0,009	0,009	0,008	-	0,008	0,001	7,9
n-C ₃₀	0,005	0,005	0,005	-	0,005	0,000	4,8
T ₁₉	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
T ₂₀	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
T ₂₁	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
T ₂₃	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
T ₂₄	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
T ₂₅	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
T ₂₆ (R)	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
T ₂₆ (S)	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
T _s	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
T _m	0,225	0,210	0,193	-	0,210	0,016	7,5
H ₂₉	0,403	0,379	0,391	-	0,391	0,012	3,1
H ₃₀	0,241	0,268	0,257	-	0,255	0,014	5,4
M ₃₀	0,054	0,056	0,061	-	0,057	0,004	6,9
H ₃₁ (S)	0,033	0,039	0,043	-	0,038	0,005	12,4
H ₃₁ (R)	0,045	0,047	0,055	-	0,049	0,005	10,9
G ₃₀	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
H ₃₂ (S)	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
H ₃₂ (R)	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
H ₃₃ (S)	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
H ₃₃ (R)	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
S ₂₀	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
S ₂₁	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
S ₂₂	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
D ₂₇ (βs)	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
D ₂₇ (βr)	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
D ₂₇ (as)	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
D ₂₇ (ar)	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
S ₂₇ (as)	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
S ₂₇ (βr)	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
S ₂₇ (βs)	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
S ₂₇ (ar)	0,340	0,325	0,319	-	0,328	0,011	3,2
S ₂₈ (as)	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
S ₂₈ (βr)	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
S ₂₈ (βs)	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
S ₂₈ (ar)	0,377	0,362	0,377	-	0,372	0,009	2,3
S ₂₉ (as)	0,121	0,136	0,130	-	0,129	0,008	6,1
S ₂₉ (βr)	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-

S₂₉ (βs)	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
S₂₉ (ar)	0,162	0,177	0,174	-	0,171	0,008	4,4
N	0,144	0,146	0,124	-	0,138	0,012	8,8
2-MN	0,159	0,151	0,164	-	0,158	0,007	4,3
1-MN	0,111	0,109	0,107	-	0,109	0,002	1,7
2-EN	0,016	0,016	0,017	-	0,016	0,001	5,1
1-EN	0,010	0,012	0,011	-	0,011	0,001	8,6
2,6 + 2,7 - DMN	0,064	0,069	0,073	-	0,069	0,005	6,8
1,3 + 1,7 - DMN	0,058	0,053	0,058	-	0,057	0,003	5,0
1,6 - DMN	0,050	0,046	0,053	-	0,049	0,004	7,4
1,4 + 2,3 - DMN	0,038	0,038	0,044	-	0,040	0,004	9,1
1,5 - DMN	0,012	0,013	0,015	-	0,014	0,001	9,0
1,2 - DMN	0,025	0,028	0,028	-	0,027	0,002	6,7
1,3,7 - TMN	0,020	0,023	0,024	-	0,023	0,002	9,9
1,3,6 - TMN	0,040	0,040	0,039	-	0,040	0,000	1,1
1,3,5 + 1,4,6 - TMN	0,017	0,021	0,020	-	0,019	0,002	10,6
2,3,6 - TMN	0,011	0,010	0,013	-	0,011	0,001	10,6
1,2,7 + 1,6,7 - TMN	0,015	0,014	0,015	-	0,015	0,000	2,7
1,2,6 - TMN	0,006	0,006	0,007	-	0,006	0,000	7,9
1,2,4 - TMN	0,004	0,004	0,003	-	0,004	0,001	14,2
1,2,5 - TMN	0,038	0,035	0,037	-	0,037	0,002	5,2
Ph	0,063	0,061	0,050	-	0,058	0,007	12,1
3-MP	0,024	0,029	0,029	-	0,028	0,003	10,1
2-MP	0,034	0,035	0,029	-	0,033	0,003	9,4
9-MP	0,019	0,017	0,020	-	0,019	0,001	7,4
1-MP	0,013	0,012	0,011	-	0,012	0,001	9,0
D	0,004	0,004	0,003	-	0,004	0,000	10,2
4-MDBT	0,003	0,003	0,003	-	0,003	0,000	3,5
2 + 3 - MDBT	0,002	0,002	0,002	-	0,002	0,000	4,6
1 - MDBT	0,001	0,001	0,001	-	0,001	0,000	9,9

Idem Tabla 11.

Tabla BI. Relaciones de diagnóstico obtenidas del crudo BI.

RDs	B11	B12	B13	B14	Prom	SDs	% RSDs
P/F	1,955	2,056	2,043	-	2,018	0,055	2,7
P/n-C₁₇	0,195	0,198	0,200	-	0,198	0,002	1,3
F/n-C₁₈	0,120	0,109	0,110	-	0,113	0,006	5,3
n-C₂₉/n-C₁₇	0,160	0,164	0,138	-	0,154	0,014	9,1
H₂₉/H₃₀	1,674	1,414	1,523	-	1,537	0,131	8,5
10 x G₃₀/G₃₀ x C₃₀	0,223	0,210	0,239	-	0,224	0,015	6,5
M₃₀/H₃₀	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	#iDIV/0!
% S₂₇	33,96	32,46	31,92	-	32,78	1,056	3,2
% S₂₈	37,74	36,25	37,74	-	37,24	0,861	2,3
% S₂₉	28,30	31,29	30,35	-	29,98	1,529	5,1
D₂₇/S₂₇	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	#iDIV/0!
IMP	0,913	1,069	1,080	-	1,021	0,094	9,2
Rc	0,942	1,028	1,034	-	1,001	0,052	5,1
% 4-MeDBT	50,24	50,12	50,36	-	50,24	0,119	0,2
% 2+3-MeDBT	33,73	33,88	31,31	-	32,97	1,440	4,4
% 1-MeDBT	16,04	16,00	18,33	-	16,79	1,335	8,0
DBT/Ph	0,060	0,063	0,063	-	0,062	0,002	3,0

Idem Tabla 12.

Tabla BM. Desviación estándar relativas obtenidas a partir de las abundancias relativas del crudo BM.

ARs	BM1	BM2	BM3	BM4	Promedios	SDs	% RSDs
n-C ₉	0,121	0,112	-	-	0,117	0,007	5,9
n-C ₁₀	0,118	0,104	-	-	0,111	0,010	8,7
n-C ₁₁	0,108	0,102	-	-	0,105	0,004	3,8
n-C ₁₂	0,091	0,089	-	-	0,090	0,001	1,5
n-C ₁₃	0,078	0,079	-	-	0,078	0,001	0,9
n-C ₁₄	0,068	0,069	-	-	0,068	0,000	0,3
n-C ₁₅	0,058	0,061	-	-	0,060	0,002	3,9
n-C ₁₆	0,053	0,055	-	-	0,054	0,002	3,0
n-C ₁₇	0,045	0,048	-	-	0,047	0,002	3,8
P	0,009	0,009	-	-	0,009	0,000	2,3
n-C ₁₈	0,039	0,042	-	-	0,040	0,002	5,5
F	0,005	0,005	-	-	0,005	0,000	0,1
n-C ₁₉	0,034	0,037	-	-	0,035	0,002	6,4
n-C ₂₀	0,031	0,034	-	-	0,032	0,002	6,6
n-C ₂₁	0,028	0,029	-	-	0,028	0,001	4,8
n-C ₂₂	0,024	0,027	-	-	0,025	0,002	6,4
n-C ₂₃	0,020	0,022	-	-	0,021	0,001	7,0
n-C ₂₄	0,017	0,020	-	-	0,018	0,002	10,9
n-C ₂₅	0,015	0,016	-	-	0,016	0,000	1,8
n-C ₂₆	0,012	0,013	-	-	0,012	0,001	6,8
n-C ₂₇	0,008	0,008	-	-	0,008	0,000	0,3
n-C ₂₈	0,007	0,008	-	-	0,008	0,001	9,9
n-C ₂₉	0,006	0,006	-	-	0,006	0,000	0,7
n-C ₃₀	0,005	0,005	-	-	0,005	0,000	0,6
T ₁₉	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
T ₂₀	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
T ₂₁	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
T ₂₃	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
T ₂₄	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
T ₂₅	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
T ₂₆ (R)	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
T ₂₆ (S)	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
T _s	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
T _m	0,244	0,237	-	-	0,240	0,005	2,0
H ₂₉	0,326	0,320	-	-	0,323	0,004	1,4
H ₃₀	0,291	0,292	-	-	0,291	0,000	0,1
M ₃₀	0,048	0,052	-	-	0,050	0,003	5,1
H ₃₁ (S)	0,044	0,050	-	-	0,047	0,005	9,9
H ₃₁ (R)	0,047	0,049	-	-	0,048	0,002	3,7
G ₃₀	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
H ₃₂ (S)	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
H ₃₂ (R)	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
H ₃₃ (S)	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
H ₃₃ (R)	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
S ₂₀	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
S ₂₁	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
S ₂₂	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
D ₂₇ (βs)	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
D ₂₇ (βr)	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
D ₂₇ (as)	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
D ₂₇ (ar)	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
S ₂₇ (as)	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
S ₂₇ (βr)	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
S ₂₇ (βs)	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
S ₂₇ (ar)	0,314	0,338	-	-	0,326	0,017	-
S ₂₈ (as)	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
S ₂₈ (βr)	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
S ₂₈ (βs)	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
S ₂₈ (ar)	0,368	0,369	-	-	0,368	0,001	0,2
S ₂₉ (as)	0,133	0,121	-	-	0,127	0,009	7,0
S ₂₉ (βr)	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-

S₂₉ (βs)	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
S₂₉ (ar)	0,185	0,173	-	-	0,179	0,009	4,9
N	0,154	0,149	-	-	0,151	0,004	2,4
2-MN	0,163	0,163	-	-	0,163	0,000	0,1
1-MN	0,123	0,122	-	-	0,122	0,001	0,7
2-EN	0,016	0,017	-	-	0,016	0,000	3,0
1-EN	0,011	0,011	-	-	0,011	0,000	1,5
2,6 + 2,7 - DMN	0,081	0,083	-	-	0,082	0,002	1,9
1,3 + 1,7 - DMN	0,070	0,071	-	-	0,070	0,001	1,0
1,6 - DMN	0,055	0,056	-	-	0,055	0,001	1,7
1,4 + 2,3 - DMN	0,039	0,040	-	-	0,040	0,000	0,7
1,5 - DMN	0,013	0,013	-	-	0,013	0,000	1,8
1,2 - DMN	0,028	0,028	-	-	0,028	0,000	0,5
1,3,7 - TMN	0,023	0,024	-	-	0,023	0,001	3,3
1,3,6 - TMN	0,045	0,047	-	-	0,046	0,001	2,1
1,3,5 + 1,4,6 - TMN	0,023	0,023	-	-	0,023	0,000	1,4
2,3,6 - TMN	0,011	0,011	-	-	0,011	0,000	0,7
1,2,7 + 1,6,7 - TMN	0,017	0,017	-	-	0,017	0,000	1,1
1,2,6 - TMN	0,008	0,008	-	-	0,008	0,000	5,3
1,2,4 - TMN	0,005	0,006	-	-	0,006	0,000	1,5
1,2,5 - TMN	0,045	0,045	-	-	0,045	0,000	0,0
Ph	0,027	0,027	-	-	0,027	0,000	0,3
3-MP	0,010	0,009	-	-	0,010	0,001	5,5
2-MP	0,012	0,012	-	-	0,012	0,000	1,0
9-MP	0,009	0,008	-	-	0,008	0,001	11,7
1-MP	0,005	0,005	-	-	0,005	0,000	5,2
D	0,003	0,003	-	-	0,003	0,000	10,8
4-MDBT	0,002	0,002	-	-	0,002	0,000	4,7
2 + 3 - MDBT	0,001	0,001	-	-	0,001	0,000	2,9
1 - MDBT	0,001	0,001	-	-	0,001	0,000	8,8

Idem Tabla 11.

Tabla BM. Relaciones de diagnóstico obtenidas del crudo BM.

RDs	BM1	BM2	BM3	BM4	Prom	SDs	% RSDs
P/F	1,848	1,905	-	-	1,877	0,040	2,1
P/n-C₁₇	0,200	0,196	-	-	0,198	0,003	1,6
F/n-C₁₈	0,127	0,117	-	-	0,122	0,007	5,4
n-C₂₉/n-C₁₇	0,136	0,127	-	-	0,132	0,006	4,6
H₂₉/H₃₀	1,121	1,098	-	-	1,109	0,016	1,5
10 x G₃₀/G₃₀ x C₃₀	0,165	0,177	-	-	0,171	0,009	5,0
M₃₀/H₃₀	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
% S₂₇	31,36	33,77	-	-	32,56	1,702	5,2
% S₂₈	36,80	36,90	-	-	36,85	0,065	0,2
% S₂₉	31,84	29,34	-	-	30,59	1,766	5,8
D₂₇/S₂₇	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
IMP	0,803	0,819	-	-	0,811	0,012	1,4
Rc	0,882	0,891	-	-	0,886	0,006	0,7
% 4-MeDBT	51,83	51,94	-	-	51,89	0,075	0,1
% 2+3-MeDBT	30,85	31,69	-	-	31,27	0,600	1,9
% 1-MeDBT	17,32	16,37	-	-	16,84	0,675	4,0
DBT/Ph	0,119	0,103	-	-	0,111	0,012	10,5

Idem Tabla 12.

Tabla BS. Desviación estándar relativas obtenidas a partir de las abundancias relativas del crudo BS.

ARs	BS1	BS2	BS3	BS4	Promedios	SDs	% RSDs
n-C ₉	0,148	0,136	0,166	0,132	0,145	0,015	10,4
n-C ₁₀	0,145	0,137	0,141	0,127	0,138	0,008	5,8
n-C ₁₁	0,129	0,123	0,110	0,117	0,120	0,008	6,8
n-C ₁₂	0,098	0,097	0,089	0,096	0,095	0,004	4,2
n-C ₁₃	0,078	0,077	0,076	0,081	0,078	0,002	2,9
n-C ₁₄	0,060	0,062	0,061	0,066	0,063	0,003	4,2
n-C ₁₅	0,051	0,054	0,052	0,059	0,054	0,003	6,1
n-C ₁₆	0,048	0,046	0,048	0,051	0,048	0,002	3,8
n-C ₁₇	0,036	0,040	0,040	0,044	0,040	0,004	8,9
P	0,006	0,007	0,007	0,008	0,007	0,000	6,8
n-C ₁₈	0,031	0,035	0,034	0,037	0,034	0,003	7,9
F	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,000	7,1
n-C ₁₉	0,028	0,031	0,029	0,031	0,030	0,001	4,9
n-C ₂₀	0,025	0,028	0,026	0,029	0,027	0,002	6,5
n-C ₂₁	0,022	0,024	0,023	0,025	0,024	0,001	5,8
n-C ₂₂	0,020	0,022	0,020	0,021	0,020	0,001	4,3
n-C ₂₃	0,016	0,018	0,015	0,018	0,017	0,002	9,9
n-C ₂₄	0,014	0,016	0,016	0,015	0,015	0,001	7,1
n-C ₂₅	0,012	0,012	0,013	0,012	0,012	0,001	5,3
n-C ₂₆	0,009	0,010	0,010	0,008	0,009	0,001	8,7
n-C ₂₇	0,007	0,007	0,006	0,005	0,006	0,001	9,2
n-C ₂₈	0,006	0,006	0,006	0,005	0,005	0,000	7,7
n-C ₂₉	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,000	5,4
n-C ₃₀	0,005	0,005	0,004	0,004	0,004	0,000	8,9
T ₁₉	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
T ₂₀	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
T ₂₁	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
T ₂₃	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
T ₂₄	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
T ₂₅	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
T ₂₆ (R)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
T ₂₆ (S)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
T _s	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
T _m	0,161	0,150	0,147	0,150	0,152	0,006	4,1
H ₂₉	0,425	0,449	0,408	0,413	0,424	0,018	4,3
H ₃₀	0,286	0,274	0,308	0,300	0,292	0,015	5,1
M ₃₀	0,056	0,053	0,065	0,061	0,059	0,006	9,4
H ₃₁ (S)	0,034	0,035	0,037	0,041	0,037	0,003	7,9
H ₃₁ (R)	0,038	0,039	0,034	0,035	0,036	0,002	6,0
G ₃₀	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
H ₃₂ (S)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
H ₃₂ (R)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
H ₃₃ (S)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
H ₃₃ (R)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
S ₂₀	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
S ₂₁	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
S ₂₂	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
D ₂₇ (βs)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
D ₂₇ (βr)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
D ₂₇ (as)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
D ₂₇ (ar)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
S ₂₇ (as)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
S ₂₇ (βr)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
S ₂₇ (βs)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
S ₂₇ (ar)	0,328	0,330	0,306	0,309	0,318	0,013	4,0
S ₂₈ (as)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
S ₂₈ (βr)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
S ₂₈ (βs)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
S ₂₈ (ar)	0,376	0,356	0,369	0,384	0,371	0,012	3,2
S ₂₉ (as)	0,120	0,132	0,134	0,123	0,127	0,007	5,4
S ₂₉ (βr)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-

S₂₉ (βs)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
S₂₉ (ar)	0,176	0,182	0,192	0,185	0,184	0,007	3,5
N	0,166	0,181	0,163	0,167	0,169	0,008	4,7
2-MN	0,174	0,173	0,155	0,157	0,165	0,010	6,2
1-MN	0,132	0,133	0,114	0,125	0,126	0,009	7,2
2-EN	0,016	0,015	0,015	0,013	0,015	0,001	7,2
1-EN	0,012	0,011	0,013	0,011	0,012	0,001	6,1
2,6 + 2,7 - DMN	0,075	0,074	0,085	0,074	0,077	0,006	7,3
1,3 + 1,7 - DMN	0,065	0,064	0,070	0,067	0,066	0,003	3,8
1,6 - DMN	0,053	0,053	0,062	0,057	0,056	0,004	7,3
1,4 + 2,3 - DMN	0,036	0,035	0,037	0,038	0,037	0,001	2,8
1,5 - DMN	0,012	0,012	0,013	0,014	0,013	0,001	6,9
1,2 - DMN	0,027	0,026	0,028	0,030	0,028	0,002	6,4
1,3,7 - TMN	0,017	0,017	0,018	0,019	0,018	0,001	4,2
1,3,6 - TMN	0,042	0,038	0,048	0,046	0,044	0,004	10,3
1,3,5 + 1,4,6 - TMN	0,020	0,019	0,022	0,023	0,021	0,002	8,4
2,3,6 - TMN	0,010	0,011	0,011	0,011	0,011	0,000	4,6
1,2,7 + 1,6,7 - TMN	0,017	0,018	0,018	0,020	0,018	0,001	6,0
1,2,6 - TMN	0,009	0,009	0,010	0,011	0,010	0,001	9,1
1,2,4 - TMN	0,005	0,005	0,004	0,006	0,005	0,001	10,2
1,2,5 - TMN	0,044	0,041	0,041	0,048	0,044	0,003	8,0
Ph	0,026	0,023	0,029	0,025	0,026	0,002	9,5
3-MP	0,011	0,009	0,009	0,011	0,010	0,001	9,6
2-MP	0,012	0,013	0,012	0,010	0,012	0,001	8,7
9-MP	0,008	0,009	0,010	0,009	0,009	0,001	7,7
1-MP	0,005	0,006	0,006	0,006	0,006	0,000	7,7
D	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,000	8,1
4-MDBT	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	4,5
2 + 3 - MDBT	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	7,0
1 - MDBT	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	6,3

Idem Tabla 11.

Tabla BS. Relaciones de diagnóstico obtenidas del crudo BS.

RDs	BS1	BS2	BS3	BS4	Prom	SDs	% RSDs
P/F	1,761	1,746	2,065	2,044	1,904	0,174	9,1
P/n-C₁₇	0,181	0,180	0,185	0,171	0,179	0,006	3,3
F/n-C₁₈	0,119	0,119	0,103	0,099	0,110	0,010	9,4
n-C₂₉/n-C₁₇	0,111	0,101	0,112	0,098	0,106	0,007	7,0
H₂₉/H₃₀	1,485	1,639	1,328	1,378	1,458	0,138	9,5
10 x G₃₀/G₃₀ x C₃₀	0,197	0,192	0,213	0,203	0,201	0,009	4,4
M₃₀/H₃₀	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
% S₂₇	32,79	33,02	30,58	30,88	31,82	1,263	4,0
% S₂₈	37,64	35,59	36,90	38,37	37,12	1,188	3,2
% S₂₉	29,57	31,40	32,52	30,75	31,06	1,235	4,0
D₂₇/S₂₇	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
IMP	0,873	0,844	0,713	0,784	0,804	0,071	8,8
Rc	0,920	0,904	0,832	0,871	0,882	0,039	4,4
% 4-MeDBT	47,51	46,75	46,17	43,89	46,08	1,559	3,4
% 2+3-MeDBT	27,15	28,80	31,89	31,63	29,86	2,289	7,7
% 1-MeDBT	25,34	24,46	21,95	24,48	24,06	1,465	6,1
DBT/Ph	0,114	0,119	0,095	0,130	0,115	0,015	12,8

Idem Tabla 12.

Tabla CI. Desviación estándar relativas obtenidas a partir de las abundancias relativas del crudo CI.

ARs	CI1	CI2	CI3	CI4	Promedios	SDs	% RSDs
n-C ₉	0,081	0,075	-	-	0,078	0,005	5,9
n-C ₁₀	0,084	0,080	-	-	0,082	0,003	3,4
n-C ₁₁	0,081	0,078	-	-	0,079	0,002	2,3
n-C ₁₂	0,082	0,076	-	-	0,079	0,004	5,2
n-C ₁₃	0,074	0,071	-	-	0,072	0,002	2,7
n-C ₁₄	0,066	0,066	-	-	0,066	0,000	0,2
n-C ₁₅	0,063	0,063	-	-	0,063	0,000	0,2
n-C ₁₆	0,058	0,059	-	-	0,058	0,001	1,4
n-C ₁₇	0,053	0,054	-	-	0,054	0,000	0,9
P	0,024	0,023	-	-	0,024	0,000	1,7
n-C ₁₈	0,046	0,047	-	-	0,047	0,001	1,6
F	0,013	0,014	-	-	0,013	0,001	4,6
n-C ₁₉	0,041	0,045	-	-	0,043	0,002	5,8
n-C ₂₀	0,038	0,041	-	-	0,040	0,002	4,6
n-C ₂₁	0,037	0,037	-	-	0,037	0,000	1,1
n-C ₂₂	0,031	0,034	-	-	0,033	0,002	6,0
n-C ₂₃	0,026	0,029	-	-	0,027	0,002	8,7
n-C ₂₄	0,025	0,027	-	-	0,026	0,001	4,3
n-C ₂₅	0,021	0,022	-	-	0,022	0,001	3,8
n-C ₂₆	0,015	0,018	-	-	0,017	0,002	10,3
n-C ₂₇	0,012	0,012	-	-	0,012	0,000	1,8
n-C ₂₈	0,011	0,012	-	-	0,012	0,001	6,3
n-C ₂₉	0,009	0,010	-	-	0,009	0,000	2,8
n-C ₃₀	0,008	0,007	-	-	0,008	0,001	8,9
T ₁₉	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
T ₂₀	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
T ₂₁	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
T ₂₃	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
T ₂₄	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
T ₂₅	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
T ₂₆ (R)	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
T ₂₆ (S)	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
T _s	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
T _m	0,185	0,188	-	-	0,186	0,002	0,9
H ₂₉	0,323	0,308	-	-	0,316	0,011	3,4
H ₃₀	0,340	0,339	-	-	0,339	0,001	0,3
M ₃₀	0,041	0,045	-	-	0,043	0,003	6,2
H ₃₁ (S)	0,070	0,074	-	-	0,072	0,003	3,6
H ₃₁ (R)	0,040	0,047	-	-	0,044	0,005	10,8
G ₃₀	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
H ₃₂ (S)	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
H ₃₂ (R)	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
H ₃₃ (S)	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
H ₃₃ (R)	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
S ₂₀	0,281	0,283	-	-	0,282	0,002	0,7
S ₂₁	0,111	0,109	-	-	0,110	0,001	1,3
S ₂₂	0,057	0,057	-	-	0,057	0,000	0,5
D ₂₇ (βs)	0,117	0,115	-	-	0,116	0,001	1,1
D ₂₇ (βr)	0,063	0,060	-	-	0,062	0,002	3,9
D ₂₇ (αs)	0,028	0,025	-	-	0,027	0,002	8,0
D ₂₇ (αr)	0,017	0,018	-	-	0,017	0,001	3,3
S ₂₇ (αs)	0,033	0,029	-	-	0,031	0,003	10,6
S ₂₇ (βr)	0,053	0,058	-	-	0,056	0,004	6,7
S ₂₇ (βs)	0,044	0,049	-	-	0,047	0,003	6,8
S ₂₇ (αr)	0,033	0,033	-	-	0,033	0,000	0,2
S ₂₈ (αs)	0,024	0,024	-	-	0,024	0,000	0,6
S ₂₈ (βr)	0,018	0,020	-	-	0,019	0,001	7,6
S ₂₈ (βs)	0,012	0,012	-	-	0,012	0,000	3,2
S ₂₈ (αr)	0,043	0,045	-	-	0,044	0,001	2,7
S ₂₉ (αs)	0,022	0,020	-	-	0,021	0,001	6,7
S ₂₉ (βr)	0,007	0,006	-	-	0,006	0,001	9,4

S₂₉ (βs)	0,010	0,010	-	-	0,010	0,000	1,5
S₂₉ (ar)	0,027	0,027	-	-	0,027	0,000	0,4
N	0,156	0,145	-	-	0,150	0,008	5,3
2-MN	0,115	0,109	-	-	0,112	0,004	3,8
1-MN	0,090	0,085	-	-	0,087	0,003	3,6
2-EN	0,024	0,028	-	-	0,026	0,002	8,4
1-EN	0,010	0,011	-	-	0,010	0,001	7,5
2,6 + 2,7 - DMN	0,102	0,098	-	-	0,100	0,003	2,7
1,3 + 1,7 - DMN	0,057	0,053	-	-	0,055	0,003	6,0
1,6 - DMN	0,039	0,038	-	-	0,038	0,001	3,1
1,4 + 2,3 - DMN	0,034	0,039	-	-	0,036	0,004	9,9
1,5 - DMN	0,008	0,009	-	-	0,008	0,001	9,5
1,2 - DMN	0,020	0,023	-	-	0,022	0,002	9,4
1,3,7 - TMN	0,022	0,023	-	-	0,022	0,001	6,1
1,3,6 - TMN	0,032	0,035	-	-	0,034	0,002	6,7
1,3,5 + 1,4,6 - TMN	0,023	0,027	-	-	0,025	0,002	9,3
2,3,6 - TMN	0,013	0,013	-	-	0,013	0,000	1,9
1,2,7 + 1,6,7 - TMN	0,012	0,012	-	-	0,012	0,000	2,7
1,2,6 - TMN	0,009	0,009	-	-	0,009	0,000	1,2
1,2,4 - TMN	0,003	0,003	-	-	0,003	0,000	7,8
1,2,5 - TMN	0,018	0,021	-	-	0,019	0,002	8,9
Ph	0,072	0,070	-	-	0,071	0,001	1,3
3-MP	0,044	0,046	-	-	0,045	0,002	3,8
2-MP	0,049	0,052	-	-	0,051	0,002	3,2
9-MP	0,019	0,021	-	-	0,020	0,001	6,4
1-MP	0,014	0,015	-	-	0,014	0,001	5,8
D	0,007	0,007	-	-	0,007	0,000	3,4
4-MDBT	0,004	0,005	-	-	0,005	0,000	6,9
2 + 3 - MDBT	0,002	0,003	-	-	0,002	0,000	8,7
1 - MDBT	0,001	0,001	-	-	0,001	0,000	7,3

Idem Tabla 11.

Tabla CI. Relaciones de diagnóstico obtenidas del crudo CI.

RDs	CI1	CI2	CI3	CI4	Prom	SDs	% RSDs
P/F	1,877	1,718	-	-	1,797	0,112	6,2
P/n-C₁₇	0,448	0,432	-	-	0,440	0,011	2,6
F/n-C₁₈	0,275	0,287	-	-	0,281	0,008	2,9
n-C₂₉/n-C₁₇	0,173	0,177	-	-	0,175	0,003	1,9
H₂₉/H₃₀	0,952	0,910	-	-	0,931	0,029	3,2
10 x G₃₀/G₃₀ x C₃₀	0,122	0,134	-	-	0,128	0,008	6,4
M₃₀/H₃₀	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
% S₂₇	50,17	50,74	-	-	50,46	0,405	0,8
% S₂₈	29,58	30,37	-	-	29,97	0,555	1,9
% S₂₉	20,25	18,89	-	-	19,57	0,960	4,9
D₂₇/S₂₇	1,373	1,288	-	-	1,330	0,060	4,5
IMP	1,332	1,377	-	-	1,355	0,032	2,4
Rc	1,173	1,197	-	-	1,185	0,018	1,5
% 4-MeDBT	58,15	57,64	-	-	57,89	0,356	0,6
% 2+3-MeDBT	30,48	31,01	-	-	30,75	0,373	1,2
% 1-MeDBT	11,37	11,35	-	-	11,36	0,018	0,2
DBT/Ph	0,091	0,098	-	-	0,095	0,004	4,7

Idem Tabla 12.

Tabla CO. Desviación estándar relativas obtenidas a partir de las abundancias relativas del crudo CO.

ARs	CO1	CO2	CO3	CO4	Promedios	SDs	% RSDs
n-C ₉	0,079	0,072	0,066	-	0,072	0,007	9,6
n-C ₁₀	0,081	0,079	0,071	-	0,077	0,006	7,2
n-C ₁₁	0,086	0,083	0,077	-	0,082	0,005	5,6
n-C ₁₂	0,077	0,078	0,084	-	0,080	0,003	4,3
n-C ₁₃	0,073	0,072	0,076	-	0,073	0,002	3,1
n-C ₁₄	0,064	0,065	0,066	-	0,065	0,001	1,3
n-C ₁₅	0,061	0,064	0,064	-	0,063	0,001	2,2
n-C ₁₆	0,061	0,058	0,059	-	0,059	0,001	2,5
n-C ₁₇	0,054	0,054	0,054	-	0,054	0,000	0,3
P	0,021	0,022	0,021	-	0,021	0,001	3,4
n-C ₁₈	0,045	0,047	0,048	-	0,047	0,002	3,9
F	0,012	0,013	0,014	-	0,013	0,001	9,1
n-C ₁₉	0,044	0,044	0,044	-	0,044	0,000	0,9
n-C ₂₀	0,040	0,041	0,040	-	0,040	0,001	1,3
n-C ₂₁	0,035	0,037	0,038	-	0,037	0,001	3,1
n-C ₂₂	0,032	0,034	0,035	-	0,034	0,002	5,3
n-C ₂₃	0,028	0,028	0,031	-	0,029	0,001	4,7
n-C ₂₄	0,027	0,027	0,027	-	0,027	0,000	1,3
n-C ₂₅	0,022	0,023	0,024	-	0,023	0,001	4,8
n-C ₂₆	0,016	0,018	0,018	-	0,017	0,001	6,9
n-C ₂₇	0,012	0,012	0,013	-	0,012	0,001	4,1
n-C ₂₈	0,012	0,013	0,013	-	0,013	0,000	3,6
n-C ₂₉	0,010	0,010	0,010	-	0,010	0,000	1,0
n-C ₃₀	0,007	0,007	0,008	-	0,007	0,000	6,4
T ₁₉	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
T ₂₀	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
T ₂₁	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
T ₂₃	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
T ₂₄	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
T ₂₅	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
T ₂₆ (R)	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
T ₂₆ (S)	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
T _s	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
T _m	0,161	0,182	0,153	-	0,165	0,015	9,1
H ₂₉	0,323	0,289	0,293	-	0,302	0,019	6,2
H ₃₀	0,363	0,373	0,364	-	0,367	0,005	1,5
M ₃₀	0,054	0,051	0,059	-	0,055	0,004	7,7
H ₃₁ (S)	0,056	0,064	0,084	-	0,068	0,015	21,5
H ₃₁ (R)	0,044	0,041	0,047	-	0,044	0,003	6,9
G ₃₀	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
H ₃₂ (S)	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
H ₃₂ (R)	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
H ₃₃ (S)	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
H ₃₃ (R)	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
S ₂₀	0,321	0,306	0,302	-	0,310	0,010	3,2
S ₂₁	0,099	0,110	0,098	-	0,102	0,007	6,4
S ₂₂	0,044	0,047	0,053	-	0,048	0,005	9,7
D ₂₇ (βs)	0,098	0,105	0,097	-	0,100	0,004	4,2
D ₂₇ (βr)	0,072	0,067	0,063	-	0,067	0,004	6,7
D ₂₇ (as)	0,015	0,015	0,015	-	0,015	0,000	1,6
D ₂₇ (ar)	0,023	0,021	0,022	-	0,022	0,001	5,1
S ₂₇ (as)	0,038	0,036	0,032	-	0,036	0,003	9,3
S ₂₇ (βr)	0,042	0,045	0,050	-	0,046	0,004	7,9
S ₂₇ (βs)	0,039	0,039	0,044	-	0,041	0,003	7,1
S ₂₇ (ar)	0,027	0,028	0,029	-	0,028	0,001	3,4
S ₂₈ (as)	0,029	0,025	0,024	-	0,026	0,002	8,6
S ₂₈ (βr)	0,021	0,022	0,025	-	0,023	0,002	8,2
S ₂₈ (βs)	0,014	0,012	0,012	-	0,013	0,001	7,6
S ₂₈ (ar)	0,042	0,045	0,051	-	0,046	0,005	10,9
S ₂₉ (as)	0,025	0,026	0,029	-	0,027	0,002	8,2
S ₂₉ (βr)	0,007	0,008	0,008	-	0,007	0,001	9,0

S₂₉ (βs)	0,014	0,013	0,016	-	0,014	0,001	10,2
S₂₉ (ar)	0,031	0,030	0,030	-	0,030	0,001	2,5
N	0,156	0,151	0,150	-	0,152	0,004	2,3
2-MN	0,117	0,113	0,123	-	0,118	0,005	3,9
1-MN	0,089	0,085	0,104	-	0,093	0,010	10,5
2-EN	0,023	0,022	0,025	-	0,023	0,002	6,9
1-EN	0,010	0,010	0,012	-	0,011	0,001	10,6
2,6 + 2,7 - DMN	0,094	0,089	0,080	-	0,088	0,007	8,1
1,3 + 1,7 - DMN	0,055	0,052	0,060	-	0,056	0,004	7,4
1,6 - DMN	0,038	0,037	0,042	-	0,039	0,003	7,1
1,4 + 2,3 - DMN	0,032	0,031	0,033	-	0,032	0,001	4,5
1,5 - DMN	0,006	0,006	0,005	-	0,006	0,001	9,9
1,2 - DMN	0,019	0,018	0,018	-	0,018	0,001	2,9
1,3,7 - TMN	0,016	0,015	0,014	-	0,015	0,001	5,6
1,3,6 - TMN	0,028	0,027	0,029	-	0,028	0,001	4,2
1,3,5 + 1,4,6 - TMN	0,010	0,009	0,009	-	0,009	0,000	3,3
2,3,6 - TMN	0,010	0,010	0,011	-	0,010	0,001	6,0
1,2,7 + 1,6,7 - TMN	0,011	0,011	0,012	-	0,011	0,000	3,5
1,2,6 - TMN	0,001	0,001	0,002	-	0,001	0,000	8,7
1,2,4 - TMN	0,003	0,003	0,002	-	0,003	0,000	10,7
1,2,5 - TMN	0,019	0,019	0,016	-	0,018	0,002	10,9
Ph	0,091	0,108	0,090	-	0,097	0,010	10,5
3-MPh	0,054	0,057	0,051	-	0,054	0,003	5,7
2-MPh	0,058	0,066	0,059	-	0,061	0,004	7,1
9-MPh	0,029	0,028	0,025	-	0,027	0,002	7,4
1-MPh	0,019	0,019	0,017	-	0,018	0,001	5,6
D	0,005	0,006	0,005	-	0,005	0,001	9,4
4-MDBT	0,003	0,004	0,003	-	0,004	0,000	8,4
2 + 3 - MDBT	0,002	0,002	0,002	-	0,002	0,000	9,3
1 - MDBT	0,001	0,001	0,001	-	0,001	0,000	8,6

Idem Tabla 11.

Tabla CO. Relaciones de diagnóstico obtenidas del crudo CO.

RDs	CO1	CO2	CO3	CO4	Prom	SDs	% RSDs
P/F	1,778	1,704	1,524	-	1,669	0,131	7,8
P/n-C₁₇	0,380	0,405	0,388	-	0,391	0,013	3,3
F/n-C₁₈	0,259	0,276	0,287	-	0,274	0,014	5,2
n-C₂₉/n-C₁₇	0,193	0,190	0,188	-	0,191	0,002	1,3
H₂₉/H₃₀	0,890	0,776	0,804	-	0,823	0,059	7,2
10 x G₃₀/G₃₀ x C₃₀	0,148	0,137	0,163	-	0,149	0,013	8,7
M₃₀/H₃₀	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
% S₂₇	44,50	45,11	44,08	-	44,56	0,518	1,2
% S₂₈	32,06	31,73	32,23	-	32,01	0,255	0,8
% S₂₉	23,44	23,16	23,69	-	23,43	0,264	1,1
D₂₇/S₂₇	1,420	1,396	1,281	-	1,366	0,074	5,4
IMP	1,207	1,194	1,245	-	1,215	0,026	2,2
Rc	1,104	1,097	1,125	-	1,108	0,015	1,3
% 4-MeDBT	55,00	54,38	54,17	-	54,52	0,431	0,8
% 2+3-MeDBT	31,82	32,20	31,92	-	31,98	0,196	0,6
% 1-MeDBT	13,18	13,42	13,91	-	13,50	0,369	2,7
DBT/Ph	0,055	0,055	0,058	-	0,056	0,001	2,5

Idem Tabla 12.

Tabla DA. Desviación estándar relativas obtenidas a partir de las abundancias relativas del crudo DA.

ARs	DA1	DA2	DA3	DA4	Promedios	SDs	% RSDs
n-C ₉	0,044	0,046	0,040	0,049	0,045	0,004	8,9
n-C ₁₀	0,055	0,055	0,060	0,064	0,058	0,004	7,0
n-C ₁₁	0,058	0,056	0,063	0,052	0,057	0,005	8,4
n-C ₁₂	0,061	0,061	0,068	0,069	0,065	0,004	6,8
n-C ₁₃	0,053	0,056	0,057	0,054	0,055	0,002	3,9
n-C ₁₄	0,052	0,055	0,058	0,058	0,055	0,003	5,5
n-C ₁₅	0,061	0,056	0,061	0,060	0,060	0,002	3,9
n-C ₁₆	0,055	0,055	0,055	0,058	0,056	0,002	2,9
n-C ₁₇	0,051	0,056	0,055	0,057	0,055	0,002	4,3
P	0,039	0,038	0,039	0,038	0,039	0,000	1,1
n-C ₁₈	0,049	0,049	0,050	0,049	0,049	0,000	0,7
F	0,021	0,023	0,022	0,024	0,022	0,001	6,3
n-C ₁₉	0,051	0,054	0,051	0,051	0,052	0,001	2,8
n-C ₂₀	0,045	0,048	0,046	0,046	0,046	0,001	2,1
n-C ₂₁	0,051	0,046	0,045	0,046	0,047	0,003	5,7
n-C ₂₂	0,043	0,044	0,042	0,043	0,043	0,001	2,2
n-C ₂₃	0,043	0,041	0,037	0,036	0,039	0,003	8,0
n-C ₂₄	0,039	0,039	0,035	0,032	0,036	0,003	9,4
n-C ₂₅	0,036	0,036	0,030	0,030	0,033	0,004	10,6
n-C ₂₆	0,032	0,028	0,028	0,027	0,029	0,002	7,5
n-C ₂₇	0,023	0,020	0,019	0,020	0,021	0,002	8,8
n-C ₂₈	0,018	0,016	0,017	0,015	0,017	0,002	9,6
n-C ₂₉	0,013	0,012	0,015	0,012	0,013	0,001	9,9
n-C ₃₀	0,008	0,008	0,008	0,010	0,009	0,001	8,8
T ₁₉	0,094	0,090	0,097	0,085	0,092	0,005	5,7
T ₂₀	0,141	0,150	0,127	0,138	0,139	0,009	6,8
T ₂₁	0,268	0,280	0,259	0,280	0,272	0,010	3,6
T ₂₃	0,217	0,195	0,205	0,214	0,208	0,010	4,8
T ₂₄	0,156	0,159	0,175	0,159	0,162	0,009	5,3
T ₂₅	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
T ₂₆ (R)	0,077	0,076	0,084	0,068	0,076	0,007	8,6
T ₂₆ (S)	0,045	0,050	0,053	0,057	0,051	0,005	9,1
T _s	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
T _m	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
H ₂₉	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
H ₃₀	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
M ₃₀	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
H ₃₁ (S)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
H ₃₁ (R)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
G ₃₀	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
H ₃₂ (S)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
H ₃₂ (R)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
H ₃₃ (S)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
H ₃₃ (R)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
S ₂₀	0,254	0,250	0,213	0,233	0,237	0,019	7,9
S ₂₁	0,138	0,138	0,141	0,142	0,140	0,002	1,6
S ₂₂	0,109	0,105	0,113	0,104	0,108	0,004	4,0
D ₂₇ (βs)	0,134	0,132	0,147	0,132	0,136	0,007	5,1
D ₂₇ (βr)	0,054	0,055	0,057	0,052	0,054	0,002	4,0
D ₂₇ (as)	0,018	0,017	0,018	0,016	0,017	0,001	6,8
D ₂₇ (ar)	0,014	0,015	0,016	0,018	0,016	0,002	11,6
S ₂₇ (as)	0,018	0,020	0,018	0,019	0,019	0,001	3,3
S ₂₇ (βr)	0,073	0,079	0,072	0,080	0,076	0,004	5,6
S ₂₇ (βs)	0,055	0,055	0,058	0,059	0,057	0,002	4,0
S ₂₇ (ar)	0,016	0,014	0,015	0,016	0,015	0,001	5,7
S ₂₈ (as)	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,000	9,2
S ₂₈ (βr)	0,033	0,037	0,041	0,037	0,037	0,003	8,6
S ₂₈ (βs)	0,008	0,009	0,010	0,008	0,009	0,001	11,4
S ₂₈ (ar)	0,024	0,022	0,025	0,028	0,025	0,002	9,5
S ₂₉ (as)	0,017	0,018	0,019	0,017	0,018	0,001	4,4
S ₂₉ (βr)	0,010	0,010	0,011	0,013	0,011	0,001	11,7

S₂₉ (βs)	0,008	0,007	0,007	0,006	0,007	0,001	12,0
S₂₉ (ar)	0,017	0,017	0,017	0,019	0,017	0,001	5,0
N	0,090	0,086	0,076	0,095	0,087	0,008	9,5
2-MN	0,119	0,108	0,101	0,121	0,112	0,009	8,1
1-MN	0,065	0,057	0,059	0,071	0,063	0,006	10,2
2-EN	0,017	0,018	0,019	0,021	0,019	0,002	8,8
1-EN	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	8,1
2,6 + 2,7 - DMN	0,119	0,112	0,137	0,130	0,125	0,011	8,9
1,3 + 1,7 - DMN	0,036	0,042	0,047	0,043	0,042	0,005	11,0
1,6 - DMN	0,032	0,031	0,030	0,030	0,031	0,001	2,9
1,4 + 2,3 - DMN	0,042	0,042	0,038	0,039	0,040	0,002	4,5
1,5 - DMN	0,004	0,004	0,005	0,004	0,004	0,000	11,2
1,2 - DMN	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,000	2,5
1,3,7 - TMN	0,042	0,037	0,037	0,038	0,038	0,002	6,1
1,3,6 - TMN	0,048	0,046	0,046	0,043	0,046	0,002	4,7
1,3,5 + 1,4,6 - TMN	0,004	0,004	0,004	0,003	0,004	0,000	7,1
2,3,6 - TMN	0,037	0,042	0,036	0,036	0,038	0,003	8,0
1,2,7 + 1,6,7 - TMN	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
1,2,6 - TMN	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-
1,2,4 - TMN	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	11,3
1,2,5 - TMN	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	11,2
Ph	0,084	0,083	0,085	0,070	0,080	0,007	8,5
3-MPh	0,067	0,072	0,081	0,060	0,070	0,009	12,6
2-MPh	0,064	0,069	0,073	0,056	0,065	0,008	11,6
9-MPh	0,043	0,049	0,042	0,045	0,045	0,003	7,2
1-MPh	0,037	0,043	0,034	0,040	0,039	0,004	10,5
D	0,011	0,013	0,011	0,011	0,011	0,001	6,9
4-MDBT	0,025	0,025	0,022	0,026	0,025	0,002	8,0
2 + 3 - MDBT	0,012	0,014	0,012	0,014	0,013	0,001	8,7
1 - MDBT	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	8,7

Idem Tabla 11.

Tabla DA. Relaciones de diagnóstico obtenidas del crudo DA.

RDs	DA1	DA2	DA3	DA4	Prom	SDs	% RSDs
P/F	1,903	1,678	1,758	1,607	1,737	0,127	7,3
P/n-C₁₇	0,760	0,677	0,704	0,677	0,704	0,039	5,6
F/n-C₁₈	0,417	0,461	0,440	0,484	0,451	0,029	6,4
n-C₂₉/n-C₁₇	0,253	0,212	0,268	0,212	0,236	0,028	12,0
H₂₉/H₃₀	-	-	-	-	-	-	-
10 x G₃₀/G₃₀ x C₃₀	-	-	-	-	-	-	-
M₃₀/H₃₀	-	-	-	-	-	-	-
% S₂₇	57,71	57,90	55,29	57,35	57,06	1,207	2,1
% S₂₈	23,89	24,33	26,40	24,76	24,85	1,094	4,4
% S₂₉	18,40	17,76	18,32	17,88	18,09	0,315	1,7
D₂₇/S₂₇	1,363	1,312	1,452	1,257	1,346	0,083	6,2
IMP	1,204	1,205	1,432	1,113	1,238	0,136	11,0
Rc	1,102	1,103	1,228	1,052	1,121	0,075	6,7
% 4-MeDBT	67,24	63,75	62,89	64,49	64,59	1,883	2,9
% 2+3-MeDBT	31,71	35,33	36,10	34,46	34,40	1,916	5,6
% 1-MeDBT	1,050	0,923	1,008	1,054	1,009	0,061	6,0
DBT/Ph	0,136	0,152	0,131	0,152	0,143	0,011	7,7

Idem Tabla 12.

Tabla DB. Desviación estándar relativas obtenidas a partir de las abundancias relativas del crudo DB.

ARs	DB1	DB2	DB3	DB4	Promedios	SDs	% RSDs
n-C ₉	0,035	0,039	0,036	-	0,036	0,002	4,9
n-C ₁₀	0,043	0,044	0,042	-	0,043	0,001	2,4
n-C ₁₁	0,052	0,052	0,045	-	0,050	0,004	8,1
n-C ₁₂	0,051	0,050	0,049	-	0,050	0,001	1,8
n-C ₁₃	0,048	0,049	0,048	-	0,048	0,000	1,0
n-C ₁₄	0,049	0,050	0,047	-	0,049	0,002	3,2
n-C ₁₅	0,060	0,055	0,055	-	0,057	0,003	5,4
n-C ₁₆	0,057	0,056	0,055	-	0,056	0,001	2,2
n-C ₁₇	0,055	0,058	0,058	-	0,057	0,002	3,1
P	0,038	0,039	0,041	-	0,039	0,002	4,7
n-C ₁₈	0,050	0,053	0,053	-	0,052	0,002	3,3
F	0,023	0,024	0,025	-	0,024	0,001	4,5
n-C ₁₉	0,056	0,058	0,058	-	0,057	0,001	1,9
n-C ₂₀	0,051	0,052	0,056	-	0,053	0,002	4,2
n-C ₂₁	0,051	0,050	0,053	-	0,051	0,001	2,6
n-C ₂₂	0,051	0,049	0,050	-	0,050	0,001	2,0
n-C ₂₃	0,046	0,043	0,046	-	0,045	0,001	3,1
n-C ₂₄	0,045	0,043	0,042	-	0,043	0,001	3,4
n-C ₂₅	0,041	0,040	0,041	-	0,041	0,000	1,1
n-C ₂₆	0,031	0,032	0,033	-	0,032	0,001	2,4
n-C ₂₇	0,022	0,022	0,026	-	0,023	0,002	9,7
n-C ₂₈	0,023	0,020	0,022	-	0,022	0,001	6,1
n-C ₂₉	0,015	0,014	0,013	-	0,014	0,001	5,5
n-C ₃₀	0,008	0,009	0,008	-	0,008	0,001	6,9
T ₁₉	0,169	0,157	0,164	-	0,163	0,006	3,9
T ₂₀	0,137	0,130	0,152	-	0,140	0,012	8,3
T ₂₁	0,243	0,261	0,265	-	0,256	0,012	4,5
T ₂₃	0,212	0,203	0,179	-	0,198	0,017	8,6
T ₂₄	0,122	0,129	0,117	-	0,123	0,006	4,9
T ₂₅	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
T ₂₆ (R)	0,066	0,072	0,075	-	0,071	0,004	6,3
T ₂₆ (S)	0,051	0,049	0,048	-	0,049	0,001	3,0
T _s	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
T _m	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
H ₂₉	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
H ₃₀	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
M ₃₀	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
H ₃₁ (S)	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
H ₃₁ (R)	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
G ₃₀	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
H ₃₂ (S)	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
H ₃₂ (R)	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
H ₃₃ (S)	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
H ₃₃ (R)	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
S ₂₀	0,249	0,234	0,237	-	0,240	0,008	3,3
S ₂₁	0,125	0,133	0,128	-	0,129	0,004	3,0
S ₂₂	0,106	0,099	0,105	-	0,103	0,004	3,6
D ₂₇ (βs)	0,132	0,133	0,134	-	0,133	0,001	0,7
D ₂₇ (βr)	0,052	0,056	0,054	-	0,054	0,002	3,6
D ₂₇ (as)	0,018	0,019	0,020	-	0,019	0,001	5,7
D ₂₇ (ar)	0,015	0,014	0,014	-	0,015	0,000	2,2
S ₂₇ (as)	0,020	0,020	0,017	-	0,019	0,001	7,8
S ₂₇ (βr)	0,073	0,081	0,078	-	0,078	0,004	5,0
S ₂₇ (βs)	0,068	0,077	0,070	-	0,072	0,005	6,4
S ₂₇ (ar)	0,017	0,016	0,015	-	0,016	0,001	5,6
S ₂₈ (as)	0,002	0,002	0,002	-	0,002	0,000	6,4
S ₂₈ (βr)	0,032	0,029	0,036	-	0,032	0,003	10,3
S ₂₈ (βs)	0,009	0,008	0,008	-	0,008	0,000	5,5
S ₂₈ (ar)	0,023	0,020	0,022	-	0,021	0,001	6,7
S ₂₉ (as)	0,022	0,025	0,024	-	0,023	0,001	5,3
S ₂₉ (βr)	0,009	0,010	0,009	-	0,010	0,001	8,7

S₂₉ (βs)	0,008	0,007	0,007	-	0,007	0,001	7,2
S₂₉ (ar)	0,021	0,018	0,020	-	0,020	0,001	7,5
N	0,094	0,089	0,092	-	0,092	0,002	2,7
2-MN	0,104	0,109	0,109	-	0,107	0,003	2,8
1-MN	0,060	0,064	0,060	-	0,061	0,002	3,7
2-EN	0,040	0,040	0,045	-	0,042	0,003	7,2
1-EN	0,000	0,001	0,001	-	0,000	0,000	6,4
2,6 + 2,7 - DMN	0,104	0,110	0,109	-	0,108	0,003	3,1
1,3 + 1,7 - DMN	0,047	0,051	0,056	-	0,051	0,004	8,5
1,6 - DMN	0,030	0,034	0,032	-	0,032	0,002	5,7
1,4 + 2,3 - DMN	0,043	0,045	0,043	-	0,044	0,001	2,5
1,5 - DMN	0,009	0,008	0,010	-	0,009	0,001	6,7
1,2 - DMN	0,005	0,005	0,005	-	0,005	0,000	6,1
1,3,7 - TMN	0,041	0,044	0,041	-	0,042	0,002	3,9
1,3,6 - TMN	0,046	0,049	0,046	-	0,047	0,002	3,2
1,3,5 + 1,4,6 - TMN	0,007	0,007	0,007	-	0,007	0,000	6,0
2,3,6 - TMN	0,028	0,030	0,024	-	0,027	0,003	10,2
1,2,7 + 1,6,7 - TMN	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
1,2,6 - TMN	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	-
1,2,4 - TMN	0,001	0,001	0,001	-	0,001	0,000	6,8
1,2,5 - TMN	0,001	0,001	0,001	-	0,001	0,000	10,6
Ph	0,082	0,074	0,073	-	0,076	0,005	6,7
3-MPh	0,064	0,056	0,056	-	0,059	0,005	7,7
2-MPh	0,061	0,054	0,051	-	0,055	0,005	9,8
9-MPh	0,033	0,035	0,039	-	0,036	0,003	7,5
1-MPh	0,028	0,031	0,031	-	0,030	0,002	6,3
D	0,017	0,014	0,017	-	0,016	0,002	9,7
4-MDBT	0,033	0,029	0,030	-	0,031	0,002	7,3
2 + 3 - MDBT	0,021	0,020	0,021	-	0,021	0,001	3,1
1 - MDBT	0,001	0,001	0,001	-	0,001	0,000	7,1

Idem Tabla 11.

Tabla DB. Relaciones de diagnóstico obtenidas del crudo DB.

RDs	DB1	DB2	DB3	DB4	Prom	SDs	% RSDs
P/F	1,612	1,651	1,630	-	1,631	0,019	1,2
P/n-C₁₇	0,688	0,673	0,716	-	0,692	0,022	3,2
F/n-C₁₈	0,469	0,447	0,479	-	0,465	0,016	3,5
n-C₂₉/n-C₁₇	0,271	0,237	0,232	-	0,246	0,021	8,6
H₂₉/H₃₀	-	-	-	-	-	-	-
10 x G₃₀/G₃₀ x C₃₀	-	-	-	-	-	-	-
M₃₀/H₃₀	-	-	-	-	-	-	-
% S₂₇	58,78	62,06	58,64	-	59,82	1,937	3,2
% S₂₈	21,39	18,82	21,80	-	20,67	1,616	7,8
% S₂₉	19,84	19,13	19,57	-	19,51	0,359	1,8
D₂₇/S₂₇	1,221	1,144	1,237	-	1,201	0,050	4,1
IMP	1,315	1,179	1,132	-	1,209	0,095	7,9
Rc	1,163	1,089	1,063	-	1,105	0,052	4,7
% 4-MeDBT	60,27	58,54	57,91	-	58,90	1,223	2,1
% 2+3-MeDBT	38,65	40,40	41,07	-	40,04	1,248	3,1
% 1-MeDBT	1,075	1,061	1,022	-	1,053	0,028	2,6
DBT/Ph	0,208	0,194	0,235	-	0,212	0,021	9,8

Idem Tabla 12.

Tabla EA. Desviación estándar relativas obtenidas a partir de las abundancias relativas del crudo EA.

ARs	EA1	EA2	EA3	EA4	Promedios	SDs	% RSDs
n-C ₉	0,083	0,078	-	-	0,080	0,003	4,1
n-C ₁₀	0,098	0,094	-	-	0,096	0,003	2,9
n-C ₁₁	0,112	0,102	-	-	0,107	0,007	6,3
n-C ₁₂	0,084	0,081	-	-	0,083	0,002	2,8
n-C ₁₃	0,062	0,064	-	-	0,063	0,001	2,4
n-C ₁₄	0,051	0,052	-	-	0,052	0,001	1,6
n-C ₁₅	0,048	0,047	-	-	0,048	0,001	1,6
n-C ₁₆	0,040	0,041	-	-	0,041	0,001	2,2
n-C ₁₇	0,037	0,039	-	-	0,038	0,001	3,1
P	0,029	0,030	-	-	0,030	0,001	3,5
n-C ₁₈	0,031	0,034	-	-	0,033	0,002	7,3
F	0,012	0,012	-	-	0,012	0,000	1,0
n-C ₁₉	0,032	0,035	-	-	0,033	0,002	6,4
n-C ₂₀	0,030	0,033	-	-	0,031	0,002	7,2
n-C ₂₁	0,031	0,032	-	-	0,032	0,001	1,6
n-C ₂₂	0,032	0,032	-	-	0,032	0,000	0,4
n-C ₂₃	0,030	0,032	-	-	0,031	0,002	5,3
n-C ₂₄	0,030	0,032	-	-	0,031	0,001	4,7
n-C ₂₅	0,031	0,032	-	-	0,031	0,000	1,1
n-C ₂₆	0,028	0,026	-	-	0,027	0,001	4,1
n-C ₂₇	0,025	0,026	-	-	0,025	0,000	2,0
n-C ₂₈	0,020	0,020	-	-	0,020	0,000	0,5
n-C ₂₉	0,014	0,015	-	-	0,015	0,001	5,7
n-C ₃₀	0,010	0,009	-	-	0,010	0,001	6,7
T ₁₉	0,210	0,209	-	-	0,209	0,000	0,2
T ₂₀	0,040	0,038	-	-	0,039	0,001	2,9
T ₂₁	0,076	0,072	-	-	0,074	0,002	3,1
T ₂₃	0,082	0,070	-	-	0,076	0,008	10,6
T ₂₄	0,056	0,054	-	-	0,055	0,002	3,0
T ₂₅	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
T ₂₆ (R)	0,057	0,057	-	-	0,057	0,000	0,7
T ₂₆ (S)	0,015	0,014	-	-	0,015	0,001	5,8
T _s	0,041	0,043	-	-	0,042	0,001	3,3
T _m	0,048	0,050	-	-	0,049	0,001	3,0
H ₂₉	0,131	0,133	-	-	0,132	0,002	1,2
H ₃₀	0,146	0,154	-	-	0,150	0,005	3,6
M ₃₀	0,012	0,012	-	-	0,012	0,000	4,0
H ₃₁ (S)	0,022	0,025	-	-	0,024	0,002	9,0
H ₃₁ (R)	0,016	0,019	-	-	0,017	0,002	10,3
G ₃₀	0,008	0,007	-	-	0,008	0,000	6,2
H ₃₂ (S)	0,015	0,016	-	-	0,015	0,001	5,9
H ₃₂ (R)	0,009	0,010	-	-	0,010	0,001	5,6
H ₃₃ (S)	0,008	0,009	-	-	0,009	0,001	7,6
H ₃₃ (R)	0,007	0,007	-	-	0,007	0,000	2,5
S ₂₀	0,198	0,195	-	-	0,197	0,002	1,0
S ₂₁	0,082	0,083	-	-	0,083	0,001	1,6
S ₂₂	0,069	0,062	-	-	0,065	0,005	7,6
D ₂₇ (βs)	0,144	0,144	-	-	0,144	0,000	0,1
D ₂₇ (βr)	0,062	0,063	-	-	0,062	0,001	1,1
D ₂₇ (as)	0,032	0,033	-	-	0,033	0,001	1,9
D ₂₇ (ar)	0,022	0,022	-	-	0,022	0,000	1,2
S ₂₇ (as)	0,017	0,018	-	-	0,017	0,001	4,7
S ₂₇ (βr)	0,130	0,134	-	-	0,132	0,003	2,1
S ₂₇ (βs)	0,038	0,037	-	-	0,037	0,001	3,4
S ₂₇ (ar)	0,013	0,014	-	-	0,014	0,001	7,1
S ₂₈ (as)	0,016	0,015	-	-	0,015	0,001	6,1
S ₂₈ (βr)	0,028	0,030	-	-	0,029	0,001	3,9
S ₂₈ (βs)	0,019	0,019	-	-	0,019	0,000	1,6
S ₂₈ (ar)	0,027	0,026	-	-	0,027	0,000	0,7
S ₂₉ (as)	0,038	0,039	-	-	0,038	0,000	0,6
S ₂₉ (βr)	0,017	0,019	-	-	0,018	0,001	7,7

S₂₉ (βs)	0,008	0,007	-	-	0,008	0,001	6,6
S₂₉ (ar)	0,041	0,040	-	-	0,040	0,001	1,9
N	0,050	0,051	-	-	0,051	0,001	1,2
2-MN	0,112	0,102	-	-	0,107	0,007	6,4
1-MN	0,078	0,079	-	-	0,079	0,001	1,2
2-EN	0,021	0,022	-	-	0,021	0,001	3,3
1-EN	0,013	0,015	-	-	0,014	0,001	8,1
2,6 + 2,7 - DMN	0,080	0,083	-	-	0,082	0,002	2,5
1,3 + 1,7 - DMN	0,072	0,068	-	-	0,070	0,003	4,1
1,6 - DMN	0,047	0,050	-	-	0,048	0,002	4,1
1,4 + 2,3 - DMN	0,038	0,039	-	-	0,038	0,001	2,4
1,5 - DMN	0,014	0,016	-	-	0,015	0,001	7,8
1,2 - DMN	0,031	0,031	-	-	0,031	0,000	0,8
1,3,7 - TMN	0,049	0,051	-	-	0,050	0,001	2,3
1,3,6 - TMN	0,059	0,062	-	-	0,060	0,002	3,3
1,3,5 + 1,4,6 - TMN	0,043	0,046	-	-	0,045	0,002	4,8
2,3,6 - TMN	0,019	0,017	-	-	0,018	0,002	9,4
1,2,7 + 1,6,7 - TMN	0,022	0,023	-	-	0,022	0,001	3,0
1,2,6 - TMN	0,006	0,005	-	-	0,005	0,000	6,2
1,2,4 - TMN	0,011	0,011	-	-	0,011	0,000	0,4
1,2,5 - TMN	0,072	0,072	-	-	0,072	0,000	0,1
Ph	0,044	0,044	-	-	0,044	0,000	0,1
3-MPh	0,020	0,019	-	-	0,019	0,001	5,7
2-MPh	0,025	0,023	-	-	0,024	0,001	4,9
9-MPh	0,033	0,035	-	-	0,034	0,001	2,4
1-MPh	0,021	0,019	-	-	0,020	0,001	5,2
D	0,009	0,008	-	-	0,009	0,001	6,9
4-MDBT	0,007	0,006	-	-	0,007	0,000	7,1
2 + 3 - MDBT	0,003	0,003	-	-	0,003	0,000	5,9
1 - MDBT	0,002	0,001	-	-	0,002	0,000	1,3

Idem Tabla 11.

Tabla EA. Relaciones de diagnóstico obtenidas del crudo EA.

RDs	EA1	EA2	EA3	EA4	Prom	SDs	% RSDs
P/F	2,392	2,550	-	-	2,471	0,112	4,5
P/n-C₁₇	0,777	0,782	-	-	0,780	0,004	0,5
F/n-C₁₈	0,389	0,346	-	-	0,367	0,031	8,3
n-C₂₉/n-C₁₇	0,375	0,389	-	-	0,382	0,010	2,6
H₂₉/H₃₀	0,894	0,864	-	-	0,879	0,021	2,4
10 x G₃₀/G₃₀ x C₃₀	0,085	0,076	-	-	0,081	0,006	7,5
M₃₀/H₃₀	0,518	0,454	-	-	0,486	0,045	9,3
% S₂₇	50,55	51,01	-	-	50,78	0,327	0,6
% S₂₈	22,83	22,62	-	-	22,72	0,150	0,7
% S₂₉	26,62	26,37	-	-	26,50	0,178	0,7
D₂₇/S₂₇	1,309	1,291	-	-	1,300	0,013	1,0
IMP	0,690	0,643	-	-	0,666	0,033	5,0
Rc	0,819	0,794	-	-	0,806	0,018	2,3
% 4-MeDBT	58,72	57,79	-	-	58,26	0,656	1,1
% 2+3-MeDBT	28,35	28,39	-	-	28,37	0,034	0,1
% 1-MeDBT	12,93	13,81	-	-	13,37	0,622	4,7
DBT/Ph	0,205	0,186	-	-	0,195	0,013	6,9

Idem Tabla 12.

Tabla EB. Desviación estándar relativas obtenidas a partir de las abundancias relativas del crudo EB.

ARs	EB1	EB2	EB3	EB4	Promedios	SDs	% RSDs
n-C ₉	0,064	0,067	-	-	0,066	0,002	3,2
n-C ₁₀	0,089	0,088	-	-	0,089	0,001	0,7
n-C ₁₁	0,102	0,098	-	-	0,100	0,003	3,4
n-C ₁₂	0,091	0,089	-	-	0,090	0,001	1,3
n-C ₁₃	0,071	0,073	-	-	0,072	0,001	1,9
n-C ₁₄	0,058	0,060	-	-	0,059	0,001	2,1
n-C ₁₅	0,052	0,053	-	-	0,052	0,000	0,9
n-C ₁₆	0,045	0,045	-	-	0,045	0,000	0,4
n-C ₁₇	0,043	0,041	-	-	0,042	0,002	3,9
P	0,023	0,025	-	-	0,024	0,001	4,2
n-C ₁₈	0,035	0,036	-	-	0,035	0,001	1,4
F	0,009	0,009	-	-	0,009	0,000	3,2
n-C ₁₉	0,034	0,035	-	-	0,035	0,001	2,7
n-C ₂₀	0,033	0,033	-	-	0,033	0,000	0,9
n-C ₂₁	0,032	0,032	-	-	0,032	0,000	0,9
n-C ₂₂	0,031	0,031	-	-	0,031	0,000	0,3
n-C ₂₃	0,030	0,031	-	-	0,031	0,000	0,3
n-C ₂₄	0,031	0,030	-	-	0,030	0,000	0,7
n-C ₂₅	0,033	0,031	-	-	0,032	0,001	4,6
n-C ₂₆	0,025	0,025	-	-	0,025	0,000	0,2
n-C ₂₇	0,026	0,025	-	-	0,026	0,001	3,5
n-C ₂₈	0,018	0,019	-	-	0,019	0,001	6,8
n-C ₂₉	0,015	0,015	-	-	0,015	0,000	1,9
n-C ₃₀	0,010	0,009	-	-	0,009	0,001	6,1
T ₁₉	0,175	0,179	-	-	0,177	0,003	1,6
T ₂₀	0,032	0,030	-	-	0,031	0,002	5,1
T ₂₁	0,058	0,054	-	-	0,056	0,003	4,5
T ₂₃	0,074	0,079	-	-	0,077	0,004	4,9
T ₂₄	0,040	0,039	-	-	0,039	0,001	2,0
T ₂₅	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
T ₂₆ (R)	0,054	0,054	-	-	0,054	0,000	0,6
T ₂₆ (S)	0,013	0,012	-	-	0,012	0,000	2,3
T _s	0,036	0,037	-	-	0,037	0,000	0,9
T _m	0,057	0,058	-	-	0,058	0,001	1,4
H ₂₉	0,155	0,154	-	-	0,155	0,001	0,6
H ₃₀	0,193	0,187	-	-	0,190	0,004	2,1
M ₃₀	0,014	0,013	-	-	0,014	0,001	6,0
H ₃₁ (S)	0,028	0,030	-	-	0,029	0,002	5,3
H ₃₁ (R)	0,018	0,020	-	-	0,019	0,001	6,0
G ₃₀	0,007	0,007	-	-	0,007	0,000	1,7
H ₃₂ (S)	0,018	0,019	-	-	0,018	0,000	1,3
H ₃₂ (R)	0,010	0,011	-	-	0,011	0,000	3,6
H ₃₃ (S)	0,010	0,010	-	-	0,010	0,000	4,8
H ₃₃ (R)	0,006	0,006	-	-	0,006	0,000	3,7
S ₂₀	0,185	0,184	-	-	0,185	0,001	0,4
S ₂₁	0,081	0,083	-	-	0,082	0,001	1,2
S ₂₂	0,064	0,062	-	-	0,063	0,002	2,7
D ₂₇ (βs)	0,140	0,138	-	-	0,139	0,001	0,7
D ₂₇ (βr)	0,061	0,062	-	-	0,061	0,001	0,9
D ₂₇ (as)	0,030	0,031	-	-	0,031	0,001	3,2
D ₂₇ (ar)	0,020	0,022	-	-	0,021	0,001	6,6
S ₂₇ (as)	0,021	0,024	-	-	0,023	0,002	7,6
S ₂₇ (βr)	0,145	0,144	-	-	0,144	0,001	0,5
S ₂₇ (βs)	0,029	0,034	-	-	0,032	0,003	9,4
S ₂₇ (ar)	0,015	0,013	-	-	0,014	0,002	10,9
S ₂₈ (as)	0,020	0,018	-	-	0,019	0,001	5,9
S ₂₈ (βr)	0,026	0,028	-	-	0,027	0,002	5,6
S ₂₈ (βs)	0,018	0,021	-	-	0,019	0,002	10,7
S ₂₈ (ar)	0,027	0,026	-	-	0,027	0,001	1,9
S ₂₉ (as)	0,043	0,041	-	-	0,042	0,001	3,5
S ₂₉ (βr)	0,016	0,017	-	-	0,017	0,001	3,0

S₂₉ (βs)	0,010	0,010	-	-	0,010	0,000	3,2
S₂₉ (ar)	0,047	0,042	-	-	0,045	0,004	7,9
N	0,058	0,051	-	-	0,054	0,005	9,3
2-MN	0,088	0,100	-	-	0,094	0,009	9,3
1-MN	0,069	0,079	-	-	0,074	0,006	8,7
2-EN	0,028	0,025	-	-	0,027	0,002	6,8
1-EN	0,017	0,016	-	-	0,016	0,001	4,4
2,6 + 2,7 - DMN	0,084	0,096	-	-	0,090	0,008	9,2
1,3 + 1,7 - DMN	0,067	0,063	-	-	0,065	0,003	3,9
1,6 - DMN	0,044	0,043	-	-	0,044	0,001	1,7
1,4 + 2,3 - DMN	0,042	0,044	-	-	0,043	0,001	3,5
1,5 - DMN	0,019	0,017	-	-	0,018	0,001	5,8
1,2 - DMN	0,038	0,033	-	-	0,036	0,004	10,4
1,3,7 - TMN	0,044	0,040	-	-	0,042	0,003	6,9
1,3,6 - TMN	0,053	0,052	-	-	0,053	0,000	0,9
1,3,5 + 1,4,6 - TMN	0,045	0,044	-	-	0,044	0,001	1,7
2,3,6 - TMN	0,020	0,020	-	-	0,020	0,000	1,9
1,2,7 + 1,6,7 - TMN	0,040	0,036	-	-	0,038	0,003	8,0
1,2,6 - TMN	0,013	0,012	-	-	0,012	0,001	6,4
1,2,4 - TMN	0,013	0,012	-	-	0,012	0,001	8,3
1,2,5 - TMN	0,058	0,067	-	-	0,063	0,007	11,0
Ph	0,043	0,041	-	-	0,042	0,001	3,1
3-MPh	0,020	0,019	-	-	0,019	0,001	5,6
2-MPh	0,026	0,023	-	-	0,025	0,002	6,7
9-MPh	0,034	0,032	-	-	0,033	0,001	3,1
1-MPh	0,021	0,018	-	-	0,020	0,002	7,8
D	0,004	0,005	-	-	0,005	0,000	6,4
4-MDBT	0,007	0,006	-	-	0,007	0,001	8,4
2 + 3 - MDBT	0,004	0,004	-	-	0,004	0,000	3,5
1 - MDBT	0,001	0,001	-	-	0,001	0,000	1,5

Idem Tabla 11.

Tabla EB. Relaciones de diagnóstico obtenidas del crudo EB.

RDs	EB1	EB2	EB3	EB4	Prom	SDs	% RSDs
P/F	2,594	2,880	-	-	2,737	0,202	7,4
P/n-C₁₇	0,541	0,606	-	-	0,574	0,046	8,1
F/n-C₁₈	0,258	0,242	-	-	0,250	0,012	4,6
n-C₂₉/n-C₁₇	0,342	0,371	-	-	0,356	0,021	5,8
H₂₉/H₃₀	0,805	0,822	-	-	0,813	0,012	1,5
10 x G₃₀/G₃₀ x C₃₀	0,074	0,070	-	-	0,072	0,003	3,9
M₃₀/H₃₀	0,344	0,346	-	-	0,345	0,001	0,3
% S₂₇	50,34	51,22	-	-	50,78	0,621	1,2
% S₂₈	21,72	22,43	-	-	22,08	0,500	2,3
% S₂₉	27,94	26,35	-	-	27,14	1,121	4,1
D₂₇/S₂₇	1,189	1,184	-	-	1,186	0,004	0,3
IMP	0,705	0,684	-	-	0,694	0,015	2,2
Rc	0,828	0,816	-	-	0,822	0,008	1,0
% 4-MeDBT	57,96	56,05	-	-	57,01	1,351	2,4
% 2+3-MeDBT	30,69	31,84	-	-	31,27	0,811	2,6
% 1-MeDBT	11,34	12,11	-	-	11,73	0,540	4,6
DBT/Ph	0,100	0,114	-	-	0,107	0,010	9,5

Idem Tabla 12.

Tabla FI. Desviación estándar relativas obtenidas a partir de las abundancias relativas (ARs) del crudo FI.

ARs	FI1	FI2	FI3	FI4	Promedios	SDs	% RSDs
n-C ₉	0,057	0,061	0,057	-	0,058	0,002	3,8
n-C ₁₀	0,060	0,062	0,051	-	0,058	0,006	10,1
n-C ₁₁	0,062	0,061	0,054	-	0,059	0,004	7,1
n-C ₁₂	0,059	0,058	0,052	-	0,057	0,004	7,4
n-C ₁₃	0,055	0,054	0,056	-	0,055	0,001	1,9
n-C ₁₄	0,054	0,053	0,056	-	0,055	0,002	3,1
n-C ₁₅	0,056	0,055	0,056	-	0,056	0,001	1,4
n-C ₁₆	0,057	0,052	0,055	-	0,054	0,002	4,1
n-C ₁₇	0,049	0,052	0,055	-	0,052	0,003	5,8
P	0,034	0,034	0,036	-	0,035	0,002	4,3
n-C ₁₈	0,045	0,046	0,049	-	0,047	0,002	4,0
F	0,017	0,018	0,020	-	0,019	0,001	7,9
n-C ₁₉	0,046	0,047	0,049	-	0,047	0,001	2,9
n-C ₂₀	0,044	0,043	0,045	-	0,044	0,001	2,3
n-C ₂₁	0,042	0,044	0,045	-	0,044	0,002	3,9
n-C ₂₂	0,040	0,041	0,042	-	0,041	0,001	2,2
n-C ₂₃	0,039	0,039	0,039	-	0,039	0,000	0,4
n-C ₂₄	0,037	0,037	0,038	-	0,037	0,001	1,9
n-C ₂₅	0,035	0,035	0,037	-	0,036	0,001	2,2
n-C ₂₆	0,029	0,029	0,029	-	0,029	0,000	1,1
n-C ₂₇	0,026	0,026	0,026	-	0,026	0,000	1,6
n-C ₂₈	0,023	0,020	0,021	-	0,021	0,002	7,4
n-C ₂₉	0,020	0,018	0,018	-	0,019	0,001	6,1
n-C ₃₀	0,013	0,014	0,013	-	0,013	0,000	3,7
T ₁₉	0,159	0,145	0,144	-	0,149	0,008	5,6
T ₂₀	0,044	0,044	0,041	-	0,043	0,002	3,5
T ₂₁	0,109	0,111	0,107	-	0,109	0,002	1,9
T ₂₃	0,119	0,114	0,108	-	0,114	0,005	4,8
T ₂₄	0,083	0,085	0,083	-	0,084	0,001	1,1
T ₂₅	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	#;DIV/0!
T ₂₆ (R)	0,063	0,065	0,066	-	0,065	0,002	2,5
T ₂₆ (S)	0,021	0,022	0,021	-	0,021	0,001	3,3
T _s	0,058	0,058	0,056	-	0,057	0,001	2,1
T _m	0,039	0,043	0,039	-	0,040	0,002	5,9
H ₂₉	0,066	0,069	0,073	-	0,069	0,004	5,1
H ₃₀	0,151	0,154	0,170	-	0,158	0,010	6,6
M ₃₀	0,012	0,013	0,014	-	0,013	0,001	8,2
H ₃₁ (S)	0,021	0,019	0,019	-	0,019	0,001	5,5
H ₃₁ (R)	0,016	0,015	0,016	-	0,016	0,001	4,6
G ₃₀	0,014	0,014	0,013	-	0,014	0,001	3,8
H ₃₂ (S)	0,012	0,013	0,013	-	0,013	0,000	3,1
H ₃₂ (R)	0,006	0,007	0,007	-	0,007	0,001	8,6
H ₃₃ (S)	0,006	0,007	0,007	-	0,007	0,000	5,1
H ₃₃ (R)	0,003	0,003	0,003	-	0,003	0,000	6,3
S ₂₀	0,197	0,190	0,182	-	0,190	0,007	3,9
S ₂₁	0,105	0,103	0,106	-	0,104	0,002	1,6
S ₂₂	0,082	0,080	0,083	-	0,082	0,002	2,2
D ₂₇ (βs)	0,160	0,151	0,148	-	0,153	0,006	4,1
D ₂₇ (βr)	0,059	0,060	0,056	-	0,058	0,002	3,8
D ₂₇ (as)	0,026	0,027	0,028	-	0,027	0,001	2,2
D ₂₇ (ar)	0,018	0,020	0,021	-	0,020	0,001	6,8
S ₂₇ (as)	0,024	0,024	0,023	-	0,024	0,001	2,8
S ₂₇ (βr)	0,105	0,114	0,109	-	0,109	0,005	4,4
S ₂₇ (βs)	0,044	0,051	0,051	-	0,049	0,004	8,9
S ₂₇ (ar)	0,011	0,011	0,010	-	0,010	0,001	4,8
S ₂₈ (as)	0,004	0,005	0,005	-	0,005	0,001	10,4
S ₂₈ (βr)	0,033	0,034	0,035	-	0,034	0,001	2,8
S ₂₈ (βs)	0,010	0,011	0,012	-	0,011	0,001	10,0
S ₂₈ (ar)	0,026	0,029	0,030	-	0,028	0,002	7,4
S ₂₉ (as)	0,035	0,034	0,039	-	0,036	0,003	7,1
S ₂₉ (βr)	0,012	0,013	0,012	-	0,012	0,001	4,2

S₂₉ (βs)	0,008	0,008	0,008	-	0,008	0,000	1,5
S₂₉ (ar)	0,038	0,035	0,040	-	0,038	0,002	6,6
N	0,063	0,065	0,071	-	0,066	0,004	6,7
2-MN	0,085	0,084	0,080	-	0,083	0,003	3,0
1-MN	0,072	0,065	0,062	-	0,066	0,005	7,7
2-EN	0,022	0,023	0,020	-	0,021	0,002	7,2
1-EN	0,009	0,010	0,009	-	0,009	0,001	8,5
2,6 + 2,7 - DMN	0,101	0,103	0,118	-	0,107	0,009	8,6
1,3 + 1,7 - DMN	0,037	0,042	0,043	-	0,041	0,003	7,5
1,6 - DMN	0,042	0,047	0,042	-	0,044	0,003	5,8
1,4 + 2,3 - DMN	0,040	0,041	0,039	-	0,040	0,001	2,7
1,5 - DMN	0,013	0,015	0,015	-	0,014	0,001	8,6
1,2 - DMN	0,021	0,020	0,020	-	0,020	0,001	3,7
1,3,7 - TMN	0,048	0,044	0,048	-	0,047	0,002	4,9
1,3,6 - TMN	0,055	0,054	0,053	-	0,054	0,001	2,2
1,3,5 + 1,4,6 - TMN	0,023	0,021	0,021	-	0,022	0,001	4,8
2,3,6 - TMN	0,022	0,020	0,021	-	0,021	0,001	3,6
1,2,7 + 1,6,7 - TMN	0,016	0,019	0,018	-	0,018	0,001	7,1
1,2,6 - TMN	0,020	0,022	0,022	-	0,022	0,001	5,3
1,2,4 - TMN	0,008	0,010	0,009	-	0,009	0,001	8,4
1,2,5 - TMN	0,048	0,048	0,049	-	0,048	0,000	0,7
Ph	0,059	0,055	0,050	-	0,055	0,004	7,5
3-MPh	0,038	0,040	0,041	-	0,040	0,001	2,9
2-MPh	0,049	0,046	0,041	-	0,045	0,004	8,0
9-MPh	0,045	0,042	0,040	-	0,042	0,002	5,3
1-MPh	0,031	0,031	0,034	-	0,032	0,002	5,2
D	0,016	0,015	0,013	-	0,015	0,001	8,7
4-MDBT	0,010	0,011	0,012	-	0,011	0,001	6,6
2 + 3 - MDBT	0,006	0,006	0,007	-	0,007	0,001	11,4
1 - MDBT	0,002	0,002	0,002	-	0,002	0,000	1,1

Idem Tabla 11.

Tabla FI. Relaciones de diagnóstico obtenidas del crudo FI.

RDs	FI1	FI2	FI3	FI4	Prom	SDs	% RSDs
P/F	1,937	1,858	1,799	-	1,865	0,070	3,7
P/n-C₁₇	0,681	0,657	0,659	-	0,666	0,014	2,0
F/n-C₁₈	0,387	0,397	0,418	-	0,401	0,016	3,9
n-C₂₉/n-C₁₇	0,402	0,341	0,327	-	0,357	0,040	11,2
H₂₉/H₃₀	0,435	0,448	0,428	-	0,437	0,010	2,3
10 x G₃₀/G₃₀ x C₃₀	0,078	0,085	0,081	-	0,081	0,004	4,5
M₃₀/H₃₀	0,828	0,855	0,727	-	0,803	0,068	8,4
% S₂₇	52,25	54,43	51,34	-	52,67	1,590	3,0
% S₂₈	21,22	21,11	22,24	-	21,52	0,627	2,9
% S₂₉	26,53	24,46	26,41	-	25,80	1,165	4,5
D₂₇/S₂₇	1,439	1,289	1,310	-	1,346	0,081	6,0
IMP	0,975	1,010	0,990	-	0,992	0,017	1,8
Rc	0,976	0,995	0,985	-	0,985	0,010	1,0
% 4-MeDBT	57,75	58,76	56,32	-	57,61	1,226	2,1
% 2+3-MeDBT	33,70	33,28	36,29	-	34,42	1,632	4,7
% 1-MeDBT	8,549	7,957	7,384	-	7,963	0,582	7,3
DBT/Ph	0,273	0,275	0,266	-	0,271	0,004	1,6

Idem Tabla 12.

Tabla FM. Desviación estándar relativas obtenidas a partir de las abundancias relativas del crudo FM.

ARs	FM1	FM2	FM3	FM4	Promedios	SDs	% RSDs
n-C ₉	0,002	0,002	-	-	0,002	0,000	1,5
n-C ₁₀	0,003	0,004	-	-	0,003	0,000	8,6
n-C ₁₁	0,006	0,007	-	-	0,007	0,001	8,3
n-C ₁₂	0,016	0,017	-	-	0,017	0,000	1,6
n-C ₁₃	0,030	0,031	-	-	0,031	0,001	2,4
n-C ₁₄	0,046	0,048	-	-	0,047	0,002	3,5
n-C ₁₅	0,061	0,061	-	-	0,061	0,000	0,2
n-C ₁₆	0,065	0,064	-	-	0,064	0,001	1,1
n-C ₁₇	0,068	0,070	-	-	0,069	0,001	1,6
P	0,045	0,046	-	-	0,046	0,001	1,6
n-C ₁₈	0,063	0,063	-	-	0,063	0,001	0,9
F	0,025	0,027	-	-	0,026	0,001	4,8
n-C ₁₉	0,066	0,063	-	-	0,064	0,002	3,0
n-C ₂₀	0,062	0,062	-	-	0,062	0,000	0,0
n-C ₂₁	0,061	0,061	-	-	0,061	0,000	0,5
n-C ₂₂	0,058	0,059	-	-	0,059	0,000	0,4
n-C ₂₃	0,056	0,057	-	-	0,056	0,001	1,9
n-C ₂₄	0,054	0,052	-	-	0,053	0,002	2,9
n-C ₂₅	0,053	0,047	-	-	0,050	0,004	7,1
n-C ₂₆	0,043	0,043	-	-	0,043	0,000	0,1
n-C ₂₇	0,042	0,039	-	-	0,041	0,002	5,4
n-C ₂₈	0,033	0,033	-	-	0,033	0,000	0,1
n-C ₂₉	0,025	0,028	-	-	0,027	0,002	6,3
n-C ₃₀	0,017	0,018	-	-	0,018	0,001	3,2
T ₁₉	0,107	0,108	-	-	0,107	0,000	0,3
T ₂₀	0,015	0,017	-	-	0,016	0,001	8,7
T ₂₁	0,107	0,104	-	-	0,105	0,003	2,5
T ₂₃	0,143	0,142	-	-	0,142	0,001	0,5
T ₂₄	0,086	0,079	-	-	0,083	0,005	5,6
T ₂₅	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
T ₂₆ (R)	0,073	0,075	-	-	0,074	0,001	1,0
T ₂₆ (S)	0,028	0,029	-	-	0,029	0,001	3,0
T _s	0,066	0,064	-	-	0,065	0,002	2,4
T _m	0,049	0,053	-	-	0,051	0,003	5,6
H ₂₉	0,056	0,061	-	-	0,058	0,004	6,3
H ₃₀	0,156	0,149	-	-	0,153	0,005	3,4
M ₃₀	0,013	0,014	-	-	0,013	0,001	5,9
H ₃₁ (S)	0,028	0,031	-	-	0,030	0,002	7,0
H ₃₁ (R)	0,019	0,021	-	-	0,020	0,001	7,1
G ₃₀	0,011	0,011	-	-	0,011	0,000	1,0
H ₃₂ (S)	0,016	0,015	-	-	0,016	0,000	1,8
H ₃₂ (R)	0,011	0,012	-	-	0,011	0,001	6,7
H ₃₃ (S)	0,009	0,010	-	-	0,010	0,000	1,2
H ₃₃ (R)	0,007	0,006	-	-	0,006	0,000	2,0
S ₂₀	0,180	0,167	-	-	0,174	0,009	5,4
S ₂₁	0,089	0,092	-	-	0,090	0,003	2,9
S ₂₂	0,080	0,078	-	-	0,079	0,002	2,0
D ₂₇ (βs)	0,142	0,144	-	-	0,143	0,002	1,3
D ₂₇ (βr)	0,060	0,060	-	-	0,060	0,000	0,8
D ₂₇ (as)	0,026	0,025	-	-	0,025	0,001	2,9
D ₂₇ (ar)	0,055	0,058	-	-	0,057	0,002	3,3
S ₂₇ (as)	0,011	0,011	-	-	0,011	0,000	1,9
S ₂₇ (βr)	0,116	0,113	-	-	0,115	0,002	1,5
S ₂₇ (βs)	0,056	0,052	-	-	0,054	0,003	5,1
S ₂₇ (ar)	0,010	0,011	-	-	0,011	0,000	3,8
S ₂₈ (as)	0,012	0,012	-	-	0,012	0,000	2,9
S ₂₈ (βr)	0,047	0,046	-	-	0,047	0,000	1,0
S ₂₈ (βs)	0,010	0,011	-	-	0,010	0,001	8,5
S ₂₈ (ar)	0,020	0,022	-	-	0,021	0,002	8,3
S ₂₉ (as)	0,034	0,039	-	-	0,037	0,003	9,3
S ₂₉ (βr)	0,016	0,017	-	-	0,016	0,001	4,2

S₂₉ (βs)	0,007	0,006	-	-	0,006	0,000	4,0
S₂₉ (ar)	0,031	0,034	-	-	0,032	0,002	7,5
N	0,057	0,063	-	-	0,060	0,004	7,1
2-MN	0,062	0,066	-	-	0,064	0,003	5,0
1-MN	0,049	0,053	-	-	0,051	0,003	5,1
2-EN	0,026	0,027	-	-	0,026	0,001	3,1
1-EN	0,010	0,009	-	-	0,009	0,000	5,0
2,6 + 2,7 - DMN	0,066	0,067	-	-	0,067	0,001	1,0
1,3 + 1,7 - DMN	0,060	0,059	-	-	0,060	0,000	0,2
1,6 - DMN	0,045	0,047	-	-	0,046	0,001	2,1
1,4 + 2,3 - DMN	0,027	0,029	-	-	0,028	0,001	4,5
1,5 - DMN	0,015	0,015	-	-	0,015	0,000	1,0
1,2 - DMN	0,028	0,028	-	-	0,028	0,000	1,4
1,3,7 - TMN	0,029	0,029	-	-	0,029	0,000	0,1
1,3,6 - TMN	0,062	0,071	-	-	0,066	0,006	9,0
1,3,5 + 1,4,6 - TMN	0,046	0,043	-	-	0,044	0,002	4,5
2,3,6 - TMN	0,031	0,030	-	-	0,031	0,001	2,9
1,2,7 + 1,6,7 - TMN	0,044	0,045	-	-	0,044	0,000	0,7
1,2,6 - TMN	0,033	0,032	-	-	0,033	0,001	3,4
1,2,4 - TMN	0,009	0,008	-	-	0,008	0,000	4,9
1,2,5 - TMN	0,044	0,040	-	-	0,042	0,003	7,0
Ph	0,059	0,057	-	-	0,058	0,002	2,8
3-MPh	0,038	0,036	-	-	0,037	0,001	4,0
2-MPh	0,048	0,042	-	-	0,045	0,004	9,6
9-MPh	0,043	0,038	-	-	0,040	0,004	10,1
1-MPh	0,030	0,031	-	-	0,031	0,001	2,2
D	0,017	0,016	-	-	0,016	0,001	4,8
4-MDBT	0,012	0,012	-	-	0,012	0,000	1,7
2 + 3 - MDBT	0,008	0,007	-	-	0,008	0,001	7,2
1 - MDBT	0,001	0,001	-	-	0,001	0,000	0,4

Idem Tabla 11.

Tabla FM. Relaciones de diagnóstico obtenidas del crudo FM.

RDs	FM1	FM2	FM3	FM4	Prom	SDs	% RSDs
P/F	1,804	1,727	-	-	1,766	0,055	3,1
P/n-C₁₇	0,666	0,667	-	-	0,666	0,000	0,0
F/n-C₁₈	0,396	0,429	-	-	0,413	0,023	5,7
n-C₂₉/n-C₁₇	0,373	0,398	-	-	0,385	0,018	4,7
H₂₉/H₃₀	0,357	0,410	-	-	0,384	0,037	9,7
10 x G₃₀/G₃₀ x C₃₀	0,082	0,093	-	-	0,087	0,008	9,2
M₃₀/H₃₀	0,655	0,694	-	-	0,675	0,028	4,1
% S₂₇	52,40	49,98	-	-	51,19	1,710	3,3
% S₂₈	23,90	24,39	-	-	24,15	0,346	1,4
% S₂₉	23,70	25,62	-	-	24,66	1,364	5,5
D₂₇/S₂₇	1,464	1,532	-	-	1,498	0,049	3,2
IMP	0,962	0,920	-	-	0,941	0,030	3,2
Rc	0,969	0,946	-	-	0,958	0,016	1,7
% 4-MeDBT	56,43	59,17	-	-	57,80	1,936	3,3
% 2+3-MeDBT	37,56	34,71	-	-	36,14	2,011	5,6
% 1-MeDBT	6,012	6,119	-	-	6,066	0,075	1,2
DBT/Ph	0,284	0,276	-	-	0,280	0,006	2,0

Idem Tabla 12.

Tabla FS. Desviación estándar relativas obtenidas a partir de las abundancias relativas del crudo FS.

ARs	FS1	FS2	FS3	FS4	Promedios	SDs	% RSDs
n-C ₉	0,046	0,048	-	-	0,047	0,001	2,5
n-C ₁₀	0,058	0,062	-	-	0,060	0,003	5,2
n-C ₁₁	0,069	0,065	-	-	0,067	0,003	3,9
n-C ₁₂	0,059	0,052	-	-	0,056	0,005	8,6
n-C ₁₃	0,057	0,055	-	-	0,056	0,001	2,0
n-C ₁₄	0,054	0,053	-	-	0,053	0,001	1,5
n-C ₁₅	0,055	0,059	-	-	0,057	0,003	5,3
n-C ₁₆	0,055	0,055	-	-	0,055	0,000	0,3
n-C ₁₇	0,051	0,055	-	-	0,053	0,003	5,0
P	0,035	0,038	-	-	0,037	0,002	5,5
n-C ₁₈	0,048	0,049	-	-	0,048	0,001	1,3
F	0,018	0,020	-	-	0,019	0,001	5,6
n-C ₁₉	0,047	0,049	-	-	0,048	0,001	3,1
n-C ₂₀	0,044	0,044	-	-	0,044	0,000	0,8
n-C ₂₁	0,041	0,046	-	-	0,043	0,004	9,0
n-C ₂₂	0,045	0,041	-	-	0,043	0,003	6,3
n-C ₂₃	0,040	0,037	-	-	0,038	0,002	4,0
n-C ₂₄	0,038	0,037	-	-	0,038	0,001	1,5
n-C ₂₅	0,035	0,034	-	-	0,034	0,000	0,5
n-C ₂₆	0,030	0,028	-	-	0,029	0,001	3,3
n-C ₂₇	0,027	0,024	-	-	0,025	0,002	8,4
n-C ₂₈	0,023	0,022	-	-	0,023	0,001	2,9
n-C ₂₉	0,017	0,016	-	-	0,016	0,000	2,6
n-C ₃₀	0,009	0,009	-	-	0,009	0,000	3,4
T ₁₉	0,156	0,153	-	-	0,154	0,002	1,3
T ₂₀	0,040	0,038	-	-	0,039	0,001	3,4
T ₂₁	0,106	0,099	-	-	0,103	0,005	5,1
T ₂₃	0,110	0,105	-	-	0,107	0,004	3,3
T ₂₄	0,077	0,070	-	-	0,073	0,005	6,6
T ₂₅	0,000	0,000	-	-	0,000	0,000	-
T ₂₆ (R)	0,058	0,053	-	-	0,056	0,004	6,7
T ₂₆ (S)	0,020	0,023	-	-	0,021	0,003	12,1
T _s	0,052	0,058	-	-	0,055	0,004	6,8
T _m	0,037	0,042	-	-	0,040	0,004	9,2
H ₂₉	0,056	0,063	-	-	0,059	0,005	8,1
H ₃₀	0,169	0,171	-	-	0,170	0,002	1,0
M ₃₀	0,014	0,015	-	-	0,015	0,001	4,9
H ₃₁ (S)	0,026	0,027	-	-	0,027	0,001	3,9
H ₃₁ (R)	0,018	0,019	-	-	0,019	0,000	2,2
G ₃₀	0,012	0,012	-	-	0,012	0,000	2,3
H ₃₂ (S)	0,015	0,016	-	-	0,016	0,001	3,5
H ₃₂ (R)	0,014	0,015	-	-	0,014	0,001	6,4
H ₃₃ (S)	0,010	0,011	-	-	0,011	0,000	4,3
H ₃₃ (R)	0,010	0,010	-	-	0,010	0,000	3,1
S ₂₀	0,197	0,192	-	-	0,194	0,004	1,8
S ₂₁	0,090	0,084	-	-	0,087	0,004	4,5
S ₂₂	0,083	0,090	-	-	0,087	0,005	5,8
D ₂₇ (βs)	0,137	0,131	-	-	0,134	0,004	3,2
D ₂₇ (βr)	0,056	0,054	-	-	0,055	0,001	2,7
D ₂₇ (as)	0,023	0,023	-	-	0,023	0,000	0,8
D ₂₇ (ar)	0,051	0,059	-	-	0,055	0,005	9,6
S ₂₇ (as)	0,009	0,010	-	-	0,009	0,001	8,4
S ₂₇ (βr)	0,098	0,107	-	-	0,103	0,006	6,3
S ₂₇ (βs)	0,054	0,049	-	-	0,052	0,003	6,7
S ₂₇ (ar)	0,012	0,013	-	-	0,012	0,000	2,2
S ₂₈ (as)	0,011	0,012	-	-	0,011	0,001	5,7
S ₂₈ (βr)	0,036	0,035	-	-	0,035	0,001	2,3
S ₂₈ (βs)	0,013	0,012	-	-	0,013	0,001	7,4
S ₂₈ (ar)	0,032	0,029	-	-	0,031	0,002	5,7
S ₂₉ (as)	0,033	0,035	-	-	0,034	0,001	2,8
S ₂₉ (βr)	0,016	0,017	-	-	0,017	0,001	4,5

S₂₉ (βs)	0,010	0,010	-	-	0,010	0,000	4,2
S₂₉ (ar)	0,037	0,038	-	-	0,038	0,001	2,0
N	0,089	0,085	-	-	0,087	0,003	3,4
2-MN	0,088	0,091	-	-	0,090	0,002	2,4
1-MN	0,068	0,072	-	-	0,070	0,003	4,2
2-EN	0,028	0,029	-	-	0,029	0,000	0,2
1-EN	0,009	0,010	-	-	0,010	0,001	8,2
2,6 + 2,7 - DMN	0,089	0,090	-	-	0,090	0,000	0,3
1,3 + 1,7 - DMN	0,034	0,037	-	-	0,036	0,002	5,5
1,6 - DMN	0,025	0,026	-	-	0,025	0,001	3,6
1,4 + 2,3 - DMN	0,045	0,046	-	-	0,045	0,001	2,5
1,5 - DMN	0,015	0,014	-	-	0,015	0,001	5,5
1,2 - DMN	0,024	0,027	-	-	0,026	0,002	6,7
1,3,7 - TMN	0,045	0,045	-	-	0,045	0,000	0,4
1,3,6 - TMN	0,055	0,055	-	-	0,055	0,000	0,1
1,3,5 + 1,4,6 - TMN	0,025	0,027	-	-	0,026	0,002	6,9
2,3,6 - TMN	0,023	0,021	-	-	0,022	0,002	7,9
1,2,7 + 1,6,7 - TMN	0,021	0,022	-	-	0,022	0,001	5,7
1,2,6 - TMN	0,004	0,003	-	-	0,003	0,000	7,4
1,2,4 - TMN	0,009	0,008	-	-	0,009	0,001	8,6
1,2,5 - TMN	0,052	0,052	-	-	0,052	0,000	0,9
Ph	0,058	0,057	-	-	0,058	0,001	1,2
3-MPh	0,041	0,039	-	-	0,040	0,001	3,6
2-MPh	0,050	0,047	-	-	0,048	0,002	3,5
9-MPh	0,043	0,042	-	-	0,042	0,001	2,5
1-MPh	0,034	0,030	-	-	0,032	0,003	8,2
D	0,005	0,005	-	-	0,005	0,000	3,6
4-MDBT	0,012	0,010	-	-	0,011	0,001	8,8
2 + 3 - MDBT	0,007	0,006	-	-	0,007	0,001	7,9
1 - MDBT	0,002	0,002	-	-	0,002	0,000	0,2

Idem Tabla 11.

Tabla FS. Relaciones de diagnóstico obtenidas del crudo FS.

RDs	FS1	FS2	FS3	FS4	Prom	SDs	% RSDs
P/F	1,943	1,940	-	-	1,941	0,003	0,1
P/n-C₁₇	0,697	0,703	-	-	0,700	0,004	0,5
F/n-C₁₈	0,381	0,405	-	-	0,393	0,017	4,3
n-C₂₉/n-C₁₇	0,326	0,293	-	-	0,310	0,024	7,6
H₂₉/H₃₀	0,330	0,365	-	-	0,347	0,024	7,0
10 x G₃₀/G₃₀ x C₃₀	0,085	0,090	-	-	0,087	0,003	3,8
M₃₀/H₃₀	0,682	0,653	-	-	0,668	0,021	3,1
% S₂₇	47,77	48,73	-	-	48,25	0,681	1,4
% S₂₈	25,38	23,96	-	-	24,67	0,998	4,0
% S₂₉	26,86	27,31	-	-	27,08	0,317	1,2
D₂₇/S₂₇	1,551	1,496	-	-	1,523	0,039	2,5
IMP	1,004	1,000	-	-	1,002	0,003	0,3
Rc	0,992	0,990	-	-	0,991	0,002	0,2
% 4-MeDBT	57,65	56,77	-	-	57,21	0,627	1,1
% 2+3-MeDBT	34,11	34,02	-	-	34,06	0,063	0,2
% 1-MeDBT	8,241	9,217	-	-	8,729	0,690	7,9
DBT/Ph	0,086	0,083	-	-	0,084	0,002	2,4

Idem Tabla 12.