

Contribución de la Geoquímica Orgánica a la reconstrucción de paleoambientes y procesos diagenéticos

J. ALBAIGÉS y J. GRIMALT

Departamento de Química Ambiental. Centro de Investigación y Desarrollo (C.S.I.C.) Barcelona

RESUMEN

El estudio en las formaciones sedimentarias de compuestos orgánicos cuya estructura ha sido preservada intacta o con cambios mínimos con respecto a la originalmente sintetizada por los organismos vivos (fósiles geoquímicos) permite el conocimiento de las condiciones paleoambientales de deposición y de los procesos geoquímicos que se desarrollan en las mismas.

En el presente trabajo se ilustra esta metodología con el reconocimiento de paleoambientes a partir de las distribuciones de n-alcanos y del origen y grado de madurez de crudos de petróleo mediante distribuciones de compuestos esteroidales.

Palabras clave: Ambientes deposicionales. Fósiles geoquímicos. Maduración térmica. N-alcanos. Compuestos esteroidales. Crudos de petróleo.

SUMMARY

The study of organic compounds in sedimentary formations which structure has been preserved or only slightly modified with respect to that originally synthesized by the living organisms (geochemical fossils) allows the determination of paleoenvironmental conditions of sedimentation and further geochemical processes.

In the present paper we show the use of n-alkane distributions for paleoenvironmental assessment and that of steroidal hydrocarbons for oil source recognition and maturity correlations among crude oils.

Key words: Depositional environments. Geochemical fossils. Thermal maturity. N-alkanes. Steroidal compounds. Crude oils.

INTRODUCCIÓN

La presencia de materia orgánica en las cuencas sedimentarias recientes es fruto de la actividad biológica autóctona así como de la deposición de detritus de pro-

cedencia exterior. Particularmente favorables para la acumulación de materia orgánica son las cuencas lacustres y los márgenes continentales, donde la productividad primaria y/o los materiales alóctonos derivados de las plantas superiores constituyen aportes importantes.

La preservación de estos aportes a lo largo del tiempo depende, por una parte, de los procesos diagenéticos iniciales, que comportan transformaciones químicas y microbiológicas, ligadas en general a las condiciones de acidez y potencial redox del medio y, por otra, a la ulterior historia térmica de la formación sedimentaria (diagénesis tardía).

La caracterización de la materia orgánica sedimentaria en términos moleculares o estructurales, que constituye uno de los objetivos principales de la Geoquímica Orgánica moderna, permite obtener información valiosa sobre:

- a) la naturaleza de los aportes orgánicos a los sedimentos,
- b) las características de los ambientes deposicionales, y
- c) el grado de maduración térmica de los sedimentos.

Todos estos aspectos tienen especial incidencia en la exploración petrolífera (Tissot y Welte, 1978; Hunt, 1979), la cual ha contribuido en gran medida, al desarrollo de esta disciplina.

En este trabajo se presentan aplicaciones recientes del concepto de marcador biológico o fósil geoquímico a la reconstrucción de paleoambientes y el reconocimiento de los procesos de maduración geoquímica de la materia orgánica. Se entiende por fósil geoquímico toda molécula heredada de los organismos existentes en el tiempo de la deposición y que ha sido preservada intacta o sólo con

cambios estructurales mínimos a lo largo de los procesos sedimentarios permitiendo de esta forma reconocer sus precursores y/o procesos de transformación. La fracción lipídica sedimentaria es particularmente rica en tales moléculas por abundar en las partes más resistentes de los organismos, tales como membranas, cutículas, esporas, etc. y por su escasa solubilidad en agua. Por ello nuestra atención se centrará en esta fracción.

RECONSTRUCCIÓN DE PALEOAMBIENTES

El método más directo de identificación del origen de la materia orgánica sedimentaria es el examen macro o microscópico de los restos de organismos. Sin embargo, algunos kerógenos, particularmente los de origen algal o lacustre, no contienen restos orgánicos identificables. Además, en rocas térmicamente maduras (que son las de mayor interés en exploración petrolífera) dichos restos son cada vez más difíciles de identificar y, por desdoblado, no existen en el petróleo. En estos casos el planteamiento utilizado ha consistido en relacionar la composición química de la materia orgánica fósil con la supuestamente derivada de los organismos predominantes en un determinado ecosistema, tanto a nivel de los precursores como de la flora bacteriana desarrollada posteriormente.

El método de caracterización más ampliamente usado y que ayuda a interpretar otros parámetros ópticos, físicos y químicos es aún el basado en el análisis elemental (relaciones H/C y O/C), definido por el diagrama de Van Krevelen (fig. 1). Sin embargo, la identificación de fósiles geoquímicos en los sedimentos puede aportar información más detallada para la interpretación de los ambientes deposicionales y, en particular, del retrabajamiento bacteriano de la materia orgánica (Seifert y Moldowan, 1981; Moldowan *et al.*, 1985).

En la fig. 2 se presentan algunos ejemplos ilustrativos de distribuciones de n-alcenos en sedimentos recientes (a-d) y antiguos (e-h). Los predominios de n-alcenos impares entorno al C₁₇ y C₂₅-C₂₉ (fig. 2a y e) indican respectivamente, aportes de tipo algal y de plantas superiores (Grimalt y Albaigés, 1987). Es lógico, por tanto, encontrarlos en sedimentos lacustres o de la plataforma continental. Las distribuciones con predominio de n-alcenos con número par de átomos de carbono son menos comunes y reflejan, según su predominio, aportes bacterianos directos en ambientes de agua dulce o salada (fig. 2b) (Grimalt *et al.*, 1985 y 1986) o bien ambientes hipersalinos en los que ha habido desarrollo de bacterias anaerobias sobre restos de algas cianofíceas (Dembicki *et al.*, 1976) (fig. 2f). Este es, precisamente el tipo de perfil que presenta el crudo Amposta-marino, cuyo origen se dis-

cutirá más adelante. Finalmente, distribuciones sin predominio alguno, centradas entorno al C₂₂ o C₂₈ indican, respectivamente, retrabajamiento bacteriano de algas (fig. 2c) o de ceras cuticulares de plantas superiores (fig. 2d).

Estas distribuciones permiten reconocer cambios deposicionales cuando se determinan en series sedimentarias. Así, según lo dicho, en la fig. 2e-f se presentan las series de n-alcenos correspondientes a formaciones eocenas de la Depresión Central catalana, donde se ilustra claramente una transición paleoambiental lacustre-evaporítica de acuerdo con las estimaciones de la sedimentología clásica, (Albaigés *et al.*, 1980). Por otra parte la fig. 2g-h, que refleja los niveles correspondientes al Jurásico superior y Cretácico inferior del Leg 79 del DSDP, recogido en la costa atlántica marroquí (Simoneit *et al.*, 1984), indica que la materia orgánica que dio

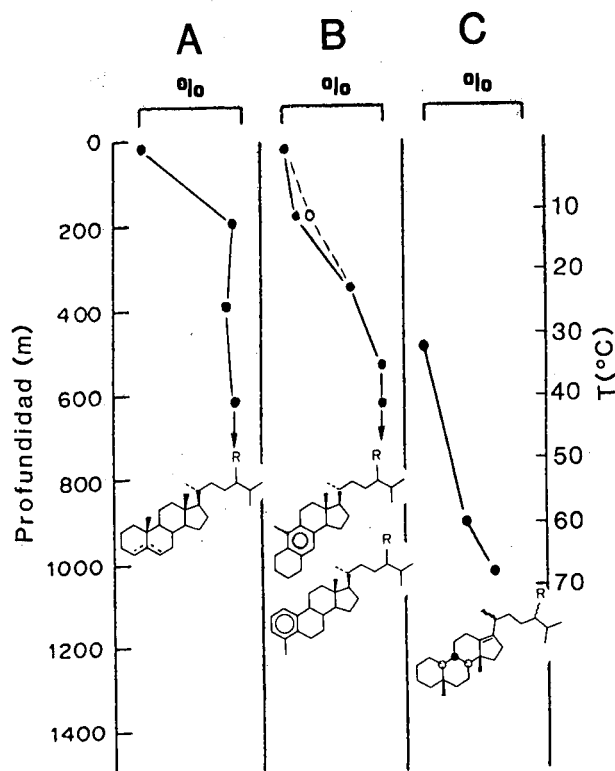


Figura 1. — Diagrama de Van Krevelen mostrando los distintos tipos de kerógeno (I: lacustre; II: algal; III: continental) y grado de evolución (Tissot y Welte, 1978).

Figure 1. — Van Krevelen diagram showing the different types of Kerogen (I: lacustrine; II: algal; III: terrestrial) and degree of evolution (Tissot y Welte, 1978).

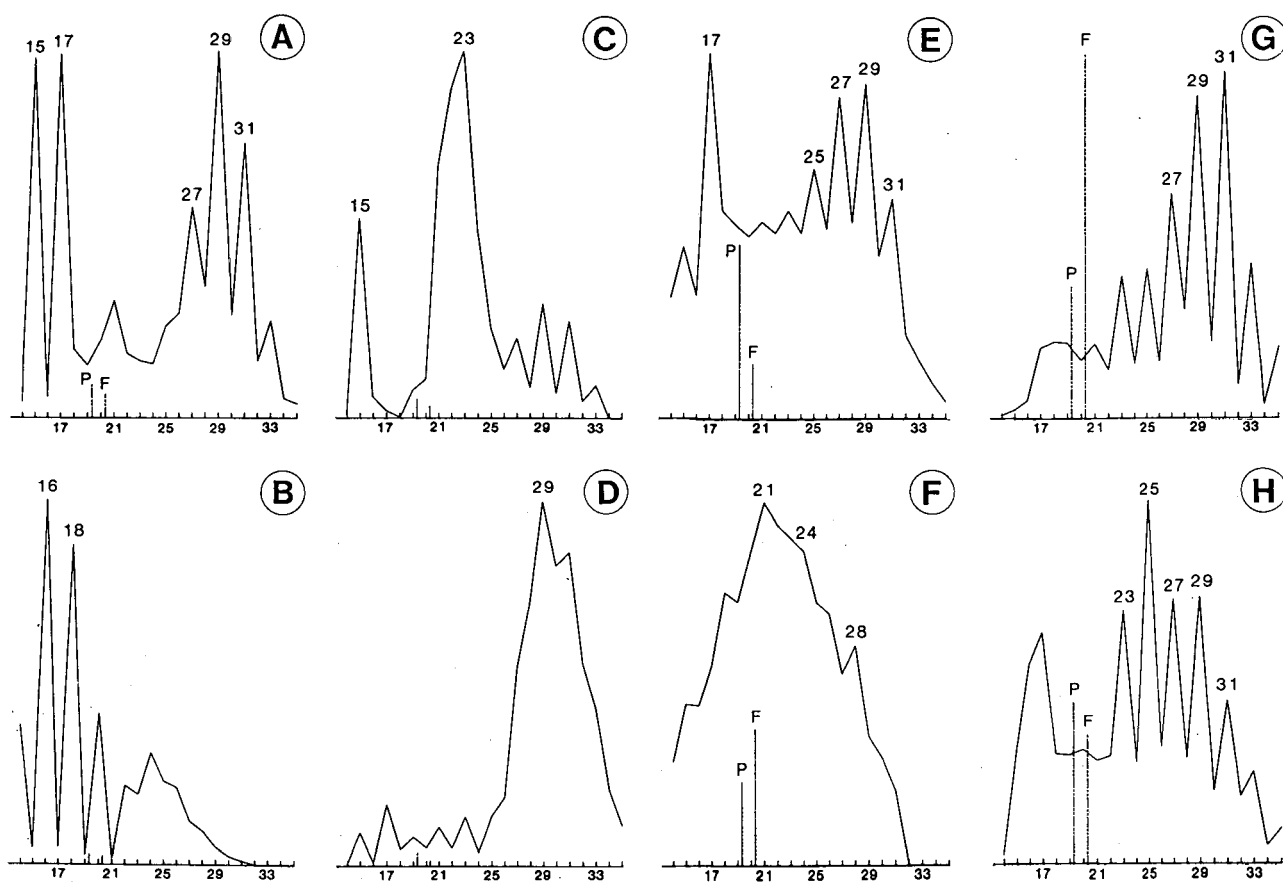


Figura 2. — Distribuciones de *n*-alcanos e hidrocarburos isoprenoides (P: pristano; F: fitano) en sedimentos recientes: Plataforma continental mediterránea (A). Golfo Pérsico (B). Delta del Ebro (C) y (D). En sedimentos antiguos: Lignito de Costa de la Vila (Eoceno) (E). Calizas arrecifales de Calders (Eoceno) (F). Margen continental marroquí (Leg 79), Jurásico Sup. (G) y Cretácico Sup (H).

Figure 2. — Distribution of *n*-alkanes and isoprenoid hydrocarbons (P: pristane; F: phytane) in recent sediments: Mediterranean Continental Shelf (A). Persian Gulf (B). Ebro Delta (C) and (D). In ancient sediments: Eocene lignite (Costa de la Vila (E). Eocene reef limestones (Calders) (F). Moroccan continental Margin (Leg 79), upper Jurassic (G) and upper Cretacic (H).

origen a los llamados esquistos negros ("black shales"), corresponde a aportes alóctonos (continentales) que fueron depositados en cuencas cálidas y estancadas por la falta de conexión con los mares polares, originando ambientes oceánicos anóxicos, favorables para la preservación de la materia orgánica. Esto viene corroborado por el acusado predominio de fitano sobre pristano. Sin embargo, la apertura de la cuenca atlántica durante el Cretácico, con la separación de los continentes, dio lugar a un cierto incremento de la productividad primaria (aumento de C_{15} - C_{17} *n*-alcanos) y a una mayor oxigenación de la cuenca (predominio de pristano) (fig. 2h).

MADURACIÓN GEOQUÍMICA DE LA MATERIA ORGÁNICA

La modelización geoquímica de cuencas en relación con su historia térmica y su capacidad de generación de hidrocarburos ha constituido uno de los desarrollos más espectaculares de la Geoquímica Orgánica en esta década.

Los modelos geoquímicos que hoy pueden considerarse ya clásicos, basados en el índice de madurez de Lopatin (TTI) (Waples, 1980) o en las técnicas de pirólisis Rock-Eval (Espitalié *et al.*, 1977) se han visto completados y reforzados por otros basados en la cinética de los

procesos que sufren los fósiles geoquímicos durante la diagénesis de la materia orgánica sedimentaria.

La eliminación de grupos funcionales, isomerizaciones y aromatizaciones a lo largo del tiempo son las principales reacciones observadas en las moléculas depositadas originalmente en las cuencas sedimentarias y que han sido utilizadas para evaluar la maduración térmica de los sedimentos (Seifert y Moldowan, 1978; Mackenzie *et al.*, 1982).

Suponiendo que estos procesos son reacciones químicas de primer orden ($A \xrightarrow{k} B$) en los que las concentraciones globales del reactante y producto final no cambian o que lo hacen de manera simultánea, las relaciones de ambos productos se regirán por la ecuación de Arrhenius ($k = A \cdot \exp(-E/RT)$), donde el logaritmo de la constante de equilibrio (k) es función lineal del inverso de la temperatura en el sedimento (T). De esta forma, conociendo las constantes A y E de cada reacción se podría, a partir del análisis geoquímico de las muestras, reconstruir su historia térmica.

Sin embargo, es difícil establecer escalas únicas de madurez, válidas para cualquier situación geológica, porque las reacciones químicas posibles tienen diferentes constantes cinéticas y, en consecuencia, algunas pueden verse más influidas que otras por los procesos de calentamiento causados por ritmos de subsidencia y gradientes geotérmicos distintos. Esto fue observado por Mackenzie *et al.* (1982) al comparar resultados de la cuenca Panónica (Europa central), del delta del Mahakam (Indonesia) y de la cuenca de París (Francia), que presentan gradientes geotérmicos de 15 °C, 7 °C y 0.5 °C por millón de años, respectivamente. Ello requiere el establecimiento de modelos calibrados para cada situación, pero que son de gran interés para la reconstrucción de los procesos sedimentarios.

Ante la imposibilidad de presentar en detalle el cuerpo de conocimientos actualmente disponible en este campo, ilustraremos los principales conceptos a partir de la familia de compuestos de tipo esteroidal, con una aplicación posterior a la correlación de los crudos de petróleo de la cuenca de Tarragona.

En la fig. 3 se presenta un esquema simplificado del ciclo geoquímico de los esteroides (I y VI). Este esquema se basa en los resultados obtenidos en el estudio de muestras procedentes de secuencias sedimentarias conocidas. Así, en la figura 4 puede verse la evolución de algunos componentes representativos de la fase de diagénesis primaria a lo largo de la columna sedimentaria Neógena del San Miguel Gap (Leg 63 del DSDP). Las transformaciones implican transposiciones de dobles enlaces (A) o estructurales (C), isomerizaciones de centros quirales

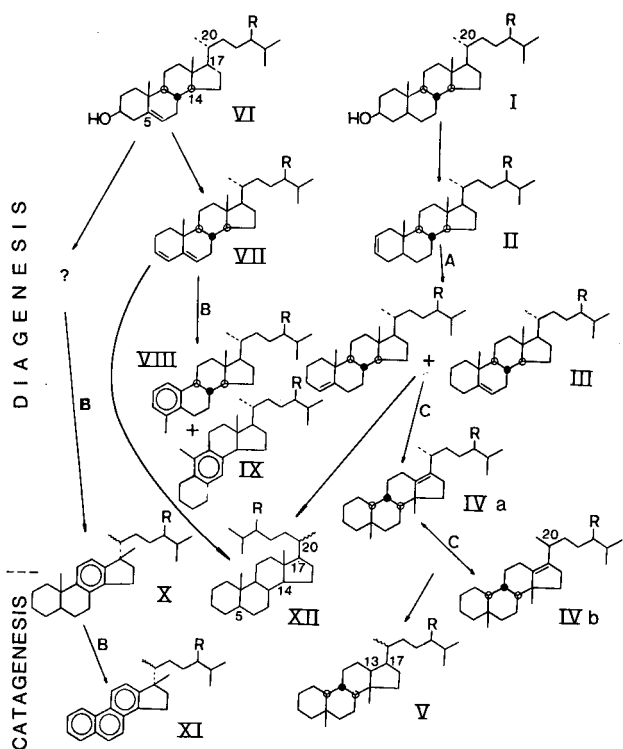


Figura 3. — Principales procesos geoquímicos de los esteroides.

Figure 3. — Main diagenetic and catagenetic processes of sterols.

(C) y aromatizaciones (B). Su progresión sistemática, que refleja su dependencia de la temperatura, es consistente con la observada en otros testigos (Brassell *et al.*, 1984), de manera que esta secuencia de reacciones puede considerarse de valor general.

La deshidratación de estanoles (I) a Δ^2 -esterenos (II) y posterior isomerización Δ^4 y Δ^5 (III) ocurre con relativa rapidez (fig. 3). En este proceso se retiene la configuración 20R, sin embargo, a mayor profundidad se produce la transposición espinal a diasterenos (IV) con la isomerización progresiva del carbono C-20. Es interesante señalar que en sedimentos más antiguos (p.ej. en los esquistos negros cretácicos) esta reacción ocurre en un intervalo mucho más reducido (alrededor de los 40-45 °C). Las fases posteriores de maduración catagenética, no representadas en la fig. 4, conducen a los compuestos saturados con estereoisómeros 13α 17β y 13β 17α . (V).

Los derivados aromáticos indicados en la fig. 4B parecen formarse a partir de los $\Delta^{3,5}$ -esteradienos (VII), de aquí su aparición en fases relativamente precoces de la diagénesis, aunque la profundidad varía de unas for-

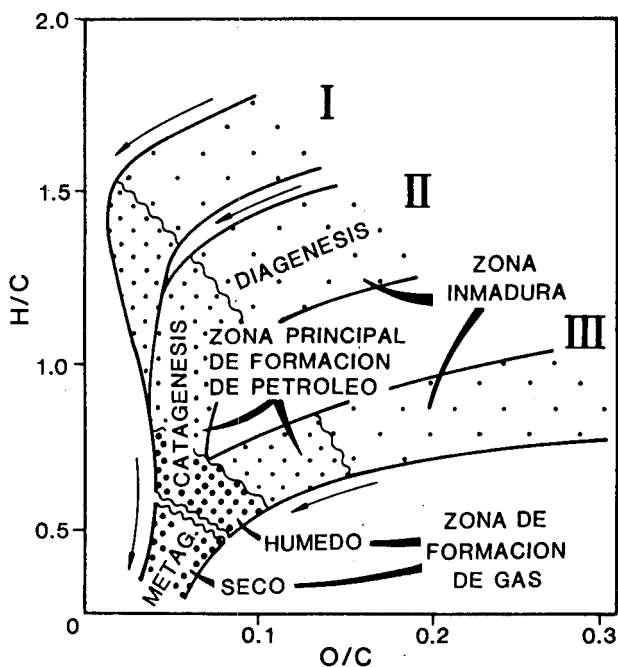


Figura 4. — Progresión, con la profundidad (Leg 63 DSDP) de A) la isomerización de esteranos (Δ^4 y Δ^5), B) la formación de antrasteroides y esteroides aromatizados en el anillo A y C) la transposición espinal a diasterenos.

Figure 4. — Evolution with depth (Leg 63 DSDP) of: A) sterane isomerization (Δ^4 and Δ^5), B) formation of anthrasteroids and ring-A aromatized steroids and C) diasterene rearrangement.

maciones a otras. Así, mientras en el San Miguel Gap se forman alrededor de los 400 m, en sedimentos del Golfo de California, afectados por manifestaciones hidrotermales, este proceso ocurre en los primeros 100 metros de la columna sedimentaria; en cualquier caso en el límite superior de la zona de generación de hidrocarburos (Hussler y Albrecht, 1983).

Si bien todas estas reacciones están gobernadas por la acción de la temperatura y la acción catalítica de las arcillas, la formación de los distintos tipos de derivados aromáticos (VIII, IX) parece estar mediatizada por la actividad microbológica, pudiendo servir, de esta forma, de indicadores paleoambientales.

En las fases de maduración catagenética, que resultan decisivas para la formación de hidrocarburos petrolígenos, el ciclo geoquímico de los derivados esteroidales progresa hacia la formación de compuestos saturados (esteranos (XII) y diasteranos (V)) o bien aromáticos (con aromatización progresiva de los anillos C al A) (X y XI). El número de compuestos isoméricos aumenta como re-

sultado de la epimerización de centros quirales (C-5, C-14, C-17 y C-20) y sólo son reconocibles ya por fragmentografía de masas (Seifert y Moldowan, 1978). Precisamente la complejidad de las distribuciones resultantes proporciona a esta familia de hidrocarburos un elevado poder de diagnóstico en exploración petrolífera al permitir el establecimiento de correlaciones crudo-crudo y crudo-roca.

Con el fin de ilustrarlo hemos indicado en la tabla I las distribuciones y relaciones de fósiles geoquímicos de tipo esteroidal de los crudos de petróleo del campo de Tarragona. La roca madre en la que fueron generados estos crudos corresponde a los niveles carbonatados del Mioceno medio (Formación Casablanca), iniciándose el proceso en el Plioceno superior cuando dicha formación quedó enterrada a una profundidad de alrededor de 3.000 metros alcanzando una temperatura de 160-190 °C, a la cual pueden generarse hidrocarburos. Después de la migración, el petróleo se acumuló en sedimentos del Mioceno superior y medio y del Mesozoico. En dicha tabla se puede observar que todos los crudos a ex-

Tabla 1. Índices y relaciones obtenidos a partir de los trazadores moleculares de las principales acumulaciones de petróleo de la cuenca de Tarragona. Los índices α o β indican la estereoisomería de los carbonos C-14 y C-17.

Table 1. Characteristic molecular marker indices and relationships from the main crude oil accumulations found in Tarragona Basin. α and β refer to the stereoisometry of C-14 and C-17 in steranes.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Esteranos (III)									
$C_{27}(\beta\beta 20S)$	—	39	40	41	38	40	33	35	47
$C_{28}(\beta\beta 20S)$	—	36	36	38	37	36	37	38	17
$C_{29}(\beta\beta 20S)$	—	25	23	21	24	23	30	27	36
$C_{29}\alpha\alpha 20S/(S+R)$	—	47	46	46	46	44	43	42	43
$C_{29}20R(\beta\beta + \alpha\alpha)$	—	83	79	75	78	76	74	73	76
$C_{27}20Rrr/(rr+sd)$	—	67	55	52	46	43	44	40	11
$(C_{22}/C_{29})\beta\beta 20R$	—	73	68	62	57	52	54	54	49
MA-Esteranos (X)									
C_{27}	—	—	ND	32	34	33	32	30	39
C_{28}	—	—	ND	41	39	39	42	42	25
C_{29}	—	—	ND	27	27	29	26	27	36
TA-Esteranos (XI)									
$(C_{26}/C_{28})20S$	—	—	ND	0.62	0.59	0.64	0.89	0.82	1.04
$(C_{27}/C_{28})20R$	—	—	ND	1.70	1.30	1.44	1.78	1.55	0.55
C_{21}/C_{28}	—	—	ND	1.80	2.00	1.62	1.57	1.37	1.70
$TA/(TA+MA)$				56	40	44	39	30	12

A) Salmonete; B) Angula; C) Castellón; D) Tarraco; E) Casablanca; F) Montanazo; G) Dorada; H) Tarragona; I) Amposta

cepción del de Amposta, son muy similares en su distribución de hidrocarburos esteroidales, C_{27} , C_{28} y C_{29} tanto por lo que respecta a las series saturadas como a las aromatizadas, en el anillo C (MA-esteranos) y en los anillos A, B y C (TA-esteranos). Ello es indicativo de un mismo origen para ocho de los crudos y de una roca madre diferente para el de Amposta. El menor contenido de esteranos C_{28} con respecto a los C_{27} y C_{29} , característico del crudo Amposta, indica un origen marino a partir de una roca madre carbonada (Moldowan *et al.*, 1985).

La diferencia más espectacular entre el crudo Amposta y los demás consiste en la presencia, en el primero, de concentraciones elevadas de 4α -metilesteranos y hopanos. (Albaigés *et al.*, 1986). Ello se debe a una contribución única de material bacteriano (Taylor, 1984) que se desarrolló a causa de un ambiente deposicional hipersalino. Un indicador específico de episodios hipersalinos durante la deposición de rocas-madre en ambientes carbonato-evaporíticos es el gammacerano, que se encuentra en el crudo de Amposta pero que no está presente en los demás crudos. Contrariamente a lo indicado por Seifert y otros (1983) no se encuentran indicios de compuestos terrestres en este crudo.

La relación entre esteranos transpuestos y regulares ($C_{27}20Rrr/(rr + sd)$) depende al mismo tiempo del origen de los crudos y de su madurez (Seifert y Moldowan, 1978). De nuevo es de destacar la diferencia entre el crudo Amposta y los restantes. Los crudos más maduros, localizados en la parte más profunda de la cuenca (Angula y Salmonete), contienen cantidades muy pequeñas, y a veces irreconocibles, de trazadores moleculares. Por otra parte, de acuerdo con las relaciones esteránicas $\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ y $20S/20(R + S)$, la composición de los crudos no ha sido afectada por la migración de los mismos (Seifert y Moldowan, 1981). Finalmente las medidas de isomerización de esteranos en las posiciones C-20 ($R \rightarrow S$) y C-14 y C-17 ($\alpha\alpha \rightarrow \beta\beta$) indican la no existencia de diferencias significativas entre los crudos, incluyendo el de Amposta, con lo que se observa que los isómeros realmente han llegado a su relación de equilibrio a este nivel de maduración.

Un parámetro más útil para indicar el grado de madurez es el basado en los hidrocarburos esteranos aromatizados (X y XI) según la relación: triaromáticos/(triaromáticos + monoaromáticos). En la cuenca de Tarragona la aromatización se encuentra en una fase temprana en el crudo de Amposta y avanza consistentemente con la profundidad de la roca-almacen en los otros crudos. Esta tendencia ha sido observada en cuencas de subsidencia lenta por Mackenzie y McKenzie (1983), que es la situación que se da también en la de Tarragona.

De lo anterior se deduce que a partir de las distribuciones y relaciones de estos indicadores moleculares puede reconocerse el origen, el grado de madurez y la migración de los crudos de petróleo, aspectos de gran importancia en la prospección de hidrocarburos.

Existen en la literatura parámetros alternativos, basados en otros fósiles geoquímicos entre ellos derivados triterpanoides e hidrocarburos aromáticos policíclicos (metilnaftalenos, dibenzotiofenos, etc...) y que también han sido aplicados al caso de los crudos de la cuenca de Tarragona (Albaigés *et al.*, 1986) con lo cual la Geoquímica Orgánica dispone hoy de una amplia variedad de índices de aplicación en la resolución de los distintos problemas que el estudio de cuencas plantea.

CONCLUSIÓN

La introducción de las técnicas analíticas modernas, y principalmente de la cromatografía de gases-espectrometría de masas computerizada, en el estudio de la materia orgánica sedimentaria permite la identificación de fósiles geoquímicos a partir de los cuales pueden reconocerse ambientes deposicionales y procesos geoquímicos antiguos. Así, se ha visto que el análisis de las distribuciones de hidrocarburos alifáticos lineales e isoprenoides (pristano y fitano) permite la determinación de aportes algales, bacterianos y de plantas superiores así como la identificación de condiciones oxidoreductoras en el medio deposicional.

Por otra parte, el estudio en las formaciones sedimentarias de moléculas orgánicas más complejas, con estructuras relativamente preservadas con respecto a las sintetizadas originalmente por los organismos vivos y con un elevado número de centros quirales (p.ej. compuestos esteroidales), permite efectuar una caracterización específica de la materia orgánica presente en dichas formaciones. Ello resulta especialmente útil en las cuencas con potencial petrolífero ya que a partir de estos compuestos se pueden efectuar correlaciones crudo-crudo y crudo-roca madre y reconstruir su historia térmica.

BIBLIOGRAFÍA

- ALBAIGÉS, J., SATORRES, A. y PUEYO, J.J., 1980: Nota sobre la utilización de hidrocarburos saturados como indicadores paleoambientales en rocas sedimentarias». *Acta Geol. Hisp.*, 40: 33-37.
- ALBAIGÉS, J., ALGABA, J., CLAVELL, E. y GRIMALT, J., 1986: Petroleum geochemistry of the Tarragona Basin (Spanish Mediterranean off-shore). *Org. Geochem.*, 10: 441-450.

- BRASSELL, S.C., McEVOY, J., HOFFMANN, C.F., LAMB, N.A.A., PEAKMAN, T.M. y MAXWELL, J.R., 1984. Isomerization, rearrangement and aromatization of steroids in distinguishing early stages of diagenesis. *Org. Geochem.* 6: 11-23.
- DEMBICKI, H., MEINSCHIN, W.G. y HATTIN, D.E., 1976: Possible ecological and environmental significance of the predominance of even-carbon number C₂₀-C₃₀ n-alkanes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40: 203-208.
- EPITALIÉ, J., MADEC, M., TISSOT, B., MENNIG, J.J. y LAPLAT, P., 1977: Source rock characterization method for petroleum exploration. *9th. Offshore Technology Conf.*, 3: 439-444.
- GRIMALT, J. y ALBAIGÉS, J., 1987: Sources and occurrence of C₁₂-C₂₂ n-alkane distributions of even carbon-number preference in sedimentary environments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: en prensa.
- GRIMALT, J., ALBAIGÉS, J., AL-SAAD, H.T. y DOUABUL, A.A.Z., 1985: n-Alkane distributions in surface sediments from the Arabian Gulf, *Naturwiss.* 72: 35-37.
- GRIMALT, J., ALBAIGÉS, J., ALEXANDER, G. y HAZAI, I., 1986: Predominance of even carbon numbered n-alkanes in coal samples or Nograd Basin (Hungary), *Naturwiss.*, 73: 729-731.
- HUNT, J.M., 1979: *Petroleum geochemistry and geology*. Ed. Freeman. San Francisco (U.S.A.) 617 p.
- HUSSLER, G. y ALBRECHT, P., 1983: C₂₇-C₂₉ monoaromatic ant-hrasteroid hydrocarbons in Cretaceous black shales. *Nature*, 304: 262-263.
- MACKENZIE, S.A., LAMB, N.A. y MAXWELL, J.R., 1982: Steroid hydrocarbons and the thermal history of sediments. *Nature*, 295: 223-226.
- MACKENZIE, A.S. y MCKENZIE, P.D., 1983: Isomerization and aromatization of hydrocarbons in sedimentary basins formed by extension. *Geol. Mag.* 120: 417-470.
- MOLDOWAN, J.M., SEIFERT, W.K. y GALLEGOS, E.J., 1985: Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *Am. Ass. Petr. Geol. Bull.*, 69: 1255-1268.
- SEIFERT, W.K. y MOLDOWAN, J.M., 1978: Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42: 77-95.
- SEIFERT, W.K., CARLSON, R.M.K. y MOLDOWAN, J.M., 1983: Geomimetic synthesis, structure assignment and geochemical correlation. Application of monoaromatized petroleum steroids. In *Advances in Organic Geochemistry 1981* (Edited by Bjoroy et al) pp. 710-724, Wiley, Chichester.
- SEIFERT, W.K. y MOLDOWAN, J.M., 1981: Paleoreconstruction by biological markers. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45: 783-794.
- SIMONEIT, B.R.T., VUCHEV, V.T. y GRIMALT, J., 1984: Organic matter along the sedimentary sequences of the Moroccan continental margin, Leg 79. *DSDP Init. Rep.*, 79: 807-824.
- TAYLOR, R.F., 1984: Baterial triterpenoids. *Microbiol. Rev.*, 48: 181-198.
- TISSOT, B.P. y WELTE, D.H., 1978: *Petroleum formation and occurrence*. Springer-Verlag. Berlin. 538 p.
- WAPLES, D.W., 1980: Time and temperature in petroleum formation - application of Lopatin's method to petroleum exploration. *Am. Ass. Petrol. Geol. Bull.*, 64: 916-926.