



Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología

Universidad Nacional Autónoma de México



Caracterización de Materia Orgánica Sedimentaria en las cuencas Wagner
y Consag, Golfo de California, México.

T E S I S

que para obtener el grado académico de

Maestra en Ciencias

(Geología Marina)

p r e s e n t a

CATALINA AMALIA ANGELES CRUZ

Director de Tesis: Dra. Rosa Ma. Prol Ledesma

Comité Tutorial: Dr. Carles Canet Miquel

M. en C. Santiago Capella Vizcaíno

Dr. Kinardo Flores Castro

Dr. Luis A. Soto González

México, D. F., 2011.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS.

A mis Padres y Hermano: Dra. Patricia A. Cruz, Dr. Adrián Angeles e Ing. Adrián Angeles, por su apoyo incondicional y por impulsarme siempre a alcanzar mis metas.

A Dr. Kinardo Flores por su entusiasmo al guiar mi formación profesional.

A Dra. Rosa Ma. Prol por brindarme su confianza y total apoyo.

A los miembros del comité tutorial: Dr. Carles Canet, M. en C. Santiago Capella y Dr. Luis A. Soto por su dedicación y valiosas aportaciones.

A Dr. Richard Gibson, Dr. Fidel Pérez M, Dra. Yolanda Marmolejo S., Dr. Juan Hernández A. y M. en C. Juan Carlos Durán A., por su apoyo en la realización de los análisis fundamentales para la presente tesis.

A los familiares y amigos que comparten conmigo la satisfacción de una nueva meta alcanzada.

A mis amigos: Vero, Iriliana, Emmanuel, Mariano, Israel, Liz, Manu, Ángeles, Raúl, César y Fabián por todo lo que compartimos durante mi paso por el posgrado.

A mis profesores de la maestría, en especial a Dr. Juan Pablo Bernal, Dra. Beatriz Ortega, Dra. Elena Centeno y Dr. Ricardo Barragán.

A la tripulación del B. O. “El Puma” y a los compañeros de la campaña oceanográfica WAG-01.

Agradezco también el financiamiento otorgado por el proyecto IMPULSA, al posgrado por proporcionar los recursos necesarios para asistir al Congreso Internacional ALAGO 2008 y al CONACyT.

Contenido:

| | Pág. |
|--|------|
| Índice de figuras, tablas y anexos | ii |
| Abreviaturas empleadas en el texto | vii |
| Objetivos | x |
| Resumen/Abstract | xi |
| 1. Justificación | 1 |
| 2. Introducción | |
| 2.1. Ubicación de la zona de estudio y relación estructural con otros sistemas | 2 |
| 2.2. Sistemas Geotérmicos | 2 |
| 2.3. Generación de Hidrocarburos | 6 |
| 3. Antecedentes | 9 |
| 4. Marco Geológico | |
| 4.1. Generalidades del Golfo de California | 13 |
| 4.2. Tectónica y Geología estructural | 15 |
| 4.2.1. Cuenca Wagner | 19 |
| 4.2.2. Cuenca Consag | 19 |
| 4.3. Aportes sedimentarios | 21 |
| 5. Métodos | |
| 5.1. Muestreo | 23 |
| 5.2. Preparación de muestras | 28 |
| 5.3. Determinación de MO_T | 28 |
| 5.4. Extracción de bitumen | 30 |
| 5.5. Análisis de bitumen | 32 |
| 5.5.1. Condiciones de operación del equipo CG-Ms. | 33 |
| 5.5.2. Identificación de compuestos orgánicos. | 33 |
| 5.5.3. Cuantificación de alcanos normales e isoprenoides. | 33 |
| 5.5.3.1. Cálculo de índices | 35 |
| 6. Resultados y discusión | |
| 6.1. MO_T y bitumen | 37 |
| 6.2. Alcanos alifáticos | 40 |

| | |
|--|------|
| 6.2.1. Origen y distribución de alcanos alifáticos | 40 |
| 6.3. Alcanos ramificados | |
| 6.3.1. Metil-alcanos | 44 |
| 6.3.2. Isoprenoides | 45 |
| 6.3.2.1. Neofitadieno y Fitona | 46 |
| 6.3.2.2. PMI | 46 |
| 6.3.2.3. Pristano y Fitano | 48 |
| 6.4. Ácidos grasos | 48 |
| 6.5. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP's) | 51 |
| 6.6. Biomarcadores | 54 |
| 6.7. Compuestos heteroatómicos | 55 |
| 6.8. Azufre molecular | 57 |
| 6.9. Análisis elemental de bitumen (C,H) | 58 |
| 7. Conclusiones | 61 |
| Referencias Bibliográficas | xiii |
| Anexos | xxv |
| Apéndice | lxxv |

Índice de figuras, tablas y anexos.

Figuras:

| | |
|---|----|
| Figura 2.1. Ubicación de la zona de estudio. | 3 |
| Figura 2.2. Mapa tectónico del norte de Baja California y la Región del Alto Golfo. | 5 |
| Figura 4.1. Regiones del Golfo de California. | 14 |
| Figura 4.2. Mapa estructural del Golfo de California y cuencas extensionales asociadas. | 17 |
| Figura 4.3. Principales estructuras en el norte del Golfo de California asociadas con la zona de estudio. | 20 |
| Figura 4.4. Patrón de dispersión de sedimentos en NGC en relación con la | |

| | |
|---|------|
| geomorfología del fondo. | 22 |
| Figura 5.1. Mapa batimétrico de la zona de estudio, ubicación de muestras y estructuras de interés. | 24 |
| Figura 5.2. Ejemplo de imágenes a partir de las cuales se establecieron los puntos de muestreo. a) Emanación de gas (imagen de ecosonda). b) Volcán de lodo (imagen de TOPAS) | 25 |
| Figura 5.3. Muestreadores. a) Nucleador de caja. b) Draga <i>Smith-McIntyre</i> . | 25 |
| Figura 5.4. a) Apariencia de la muestra al inicio de la determinación de MO_T . b) Punto final de la valoración | 29 |
| Figura 5.5. Sistema de reflujo termo-regulado para extracción de MOE, rotavapor y recirculador automatizado | 31 |
| Figura 5.6. a) Recuperación del extracto por medio de filtración. b) Ejemplo de extractos concentrados (libres de disolvente). | 32 |
| Figura 5.7. Cromatógrafo de gases y espectrómetro de masas (Instituto de Ingeniería, UNAM). | 32 |
| Figura 6.1. Ubicación de los sitios de muestreo. | 38 |
| Figura 6.2. Estructura general de los <i>n</i> -alcanos. | 40 |
| Figura 6.3. Distribución espacial de nC_{29} en la zona de estudio. | 42 |
| Figura 6.4. Distribución unimodal de <i>n</i> -alcanos con predominio de homólogos más pesados ($>nC_{21}$). | 43 |
| Figura 6.5. Distribución de <i>n</i> -alcanos con predominio de homólogos ligeros ($<nC_{20}$). | 44 |
| Figura 6.6. Distribución bimodal de <i>n</i> -alcanos. | 44 |
| Figura 6.7. Distribución espacial de nC_{17} y nC_{23} en la zona de estudio. | 45 |
| Figura 6.8. Distribución espacial de PMI en la zona de estudio. | 47 |
| Figura 6.9. Distribución espacial de Pr y Ph en la zona de estudio. | 50 |
| Figura 6.10. Diagrama bivalente Ph/ nC_{18} vs Pr/ nC_{17} . | 51 |
| Figura 6.11. Diagrama de discriminación de origen de isoprenoides y homólogos saturados. | 52 |
| Figura 6.12. Dispersión de sedimentos en la zona de estudio. | 56 |
| Figura 6.13. Imágenes de MEB de cristales de azufre elemental. | 59 |
| Figura AI.1. Imágenes electrónicas (MEB) de bioclastos identificados. | xxv |
| Figura AI.2. Imágenes electrónicas (MEB) de bioclastos de los que no se tiene plena certeza en la identificación | xxvi |

| | |
|--|--------------|
| Figura AI.3. Imágenes electrónicas (MEB) de bioclastos no identificados | |
| Figura AI.4. Ejemplos de bioclastos (restos de exoesqueletos) separados de las muestras. | xxvii |
| Figuras AIII-A.1-11. Identificación de alcanos en fragmentograma (m/z 85) | xxxix-xli |
| Figuras AIV.1-5. Identificación de ácidos grasos en cromatograma parcial (m/z 73). | l-lij |
| Figura AV.1. Ejemplo de identificación de TMN's en cromatograma parcial (m/z 155). | liv |
| Figuras AV.2-9. Ejemplos de la identificación de HAP's por CG-Ms. | lvi-lviii |
| Figura AVI.1-3. Ejemplos de la identificación biomarcadores por CG-Ms | lxi-lxii |
| Figuras AVII.1-13. Cromatograma de gases (TIC). Se observan señales intensas correspondientes a S ₈ | lxiii-lxviii |
| Figura AVII.14. Espectro de rayos X obtenido por medio de EDS de los cristales precipitados (S ₈). | lxix |
| Figuras AVIII.1-5. Ejemplos de identificación por CG- Ms de compuestos heteroatómicos en las muestras. | lxxii-lxxiv |

Tablas:

| | Pág. |
|--|--------|
| Tabla 4.1. Historia geológica simplificada del Golfo de California | 18 |
| Tabla 5.1. Localización de las estaciones, equipo de muestreo empleado y características particulares. | 26 |
| Tabla 5.2. Propiedades de las sub-muestras obtenidas en cada estación. | 27 |
| Tabla 5.3. Iones empleados para la identificación de grupos y/o compuestos específicos. | 34 |
| Tabla 5.4. Intervalos para el cálculo de CPI. | 36 |
| Tabla 6.1. Sitios de muestreo. | 37 |
| Tabla 6.2. Materia orgánica total (MO _T) y bitumen (MO _E) en las muestras. | 39 |
| Tabla 6.3. Parámetros calculados a partir de la concentración de isoprenoides. | 49 |
| Tabla 6.4. Contenido de C/H en bitumen. | 60 |
| Tabla AI.1. Porcentaje (en peso) de material bioclástico separado de las muestras. | xxviii |

| | |
|---|------|
| Tabla AII.1. Cantidad de muestra (g) empleada para la determinación de MO _T . | xxix |
| Tabla AII.2. Cantidad de muestra (g) empleada para la extracción de MO _E . | xxix |
| Tabla AII.3. Cantidad de bitumen obtenido por cada gramo de muestra. | xxx |
| Tabla AIII-A.1. Metil-alcanos identificados en las muestras. | xliv |
| Tabla AIII-A.2. Isoprenoides identificados en las muestras | xliv |
| Tabla AIII-B.1. Concentración de alcanos alifáticos (ng/g) en muestras del sitio A. | xlv |
| Tabla AIII-B.2. Concentración de alcanos alifáticos (ng/g) en muestras del sitio B. | xlv |
| Tabla AIII-B.3. Concentración de alcanos alifáticos (ng/g) en muestras del sitio C. | xlv |
| Tabla AIII-B.4. Concentración de alcanos alifáticos (ng/g) en muestras del sitio D. | xlv |
| Tabla AIII-B.5. Concentración de alcanos alifáticos (ng/g) en muestras del sitio E. | xlv |
| Tabla AIII-B.6. Valores de CPI en las muestras. | xlv |
| Tabla AIII-B.7. Distribución de alcanos alifáticos en las muestras. | xlv |
| Tabla AIII-B.8. Correlación entre la concentración de <i>n</i> -alcanos y temperatura. | xlv |
| Tabla AIII-B.9. Concentración (ng/g) de isoprenoides: <i>nor</i> -Pristano (<i>nor</i> -Pr), Pristano (Pr), Fitano (Ph) y Pentametil eicosano (PMI) en las muestras. | xlv |
| Tabla AIV.1. Ácidos grasos identificados en las muestras. | xlv |
| Tabla AV.1. HAP's identificados en las muestras. | lvi |
| Tabla AVI.1. Biomarcadores identificados en las muestras. | lv |
| Tabla AVI.2. Biomarcadores insaturados identificados en las muestras. | lvi |
| Tabla AVII.1. Resultados de EDS para los cristales precipitados (S ₈) | lxix |
| Tabla AVIII.1. Compuestos heteroatómicos identificados en las muestras. | lxxi |

Anexos:

| | |
|--|-------|
| Anexo I. Material bioclástico. | xxv |
| Anexo II. Determinación de MO _T y extracción de bitumen (MO _E). | xxix |
| Anexo III-A. Identificación de alcanos e isoprenoides | xxxI |
| Anexo III-B. Distribución de alcanos alifáticos e isoprenoides | xliii |
| Anexo IV. Ácidos grasos | xlix |
| Anexo V. HAP's | liii |
| Anexo VI. Biomarcadores | lix |
| Anexo VII. Azufre molecular | lxiii |
| Anexo VIII. Compuestos heteroatómicos | lxxi |

Apéndice:

| | |
|---|------|
| Apéndice I. Estructura de compuestos referidos en el texto. | lxxv |
|---|------|

Abreviaturas y siglas empleadas en el texto.

a. Años.

AcOEt. Acetato de etilo.

Ag₂SO₄. Sulfato de plata.

B.O. Buque Oceanográfico.

C. Carbono.

CG-Ms. Cromatografía de Gases Acoplado a Espectrometría de Masa.

C_nH_nO₂: Fórmula general de ácidos grasos (*n*-ácidos)

C_{impar}. Alcano alifático (*n*-alcano) con número impar de átomos de carbono.

C_{par}. Alcano alifático (*n*-alcano) con número par de átomos de carbono.

CPI. Índice de Preferencia de Carbono (*Carbon Preference Index*).

DWCP. Dominio estructural Wagner-Cerro Prieto.

EPR: Cresta del Pacífico Oriental (*East Pacific Rise*).

Fe. Hierro.

Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O. Sulfato ferroso amoniacal o “Sal de Mohr”.

Fi. Fitona (6, 10, 14-trimetilpentadecan-2-ona).

g. Gramos.

H. Hidrógeno.

HAP's. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos.

Hex. Hexano.

H₃PO₄. Ácido fosfórico.

H₂SO₄. Ácido sulfúrico.

iC_n: isoprenoides regulares con *n* número de átomos de carbono.

K₂Cr₂O₇: Dicromato de potasio.

Ma. Millones de años.

MEB: Microscopía Electrónica de Barrido (**SEM**).

Mn. Manganeseo.

Ms. Espectro (o espectrometría) de masa.

Me- Metil- (CH₃-).

MeOH. Metanol.

mg. Miligramos (1×10^{-3} g).

μm. Micrómetros (1×10^{-6} m).

MQ. Correspondencia entre Ms en una muestra y la base de datos Wiley138 (*Match Quality*).

MO. Materia Orgánica.

MO_E. Materia Orgánica Extraíble o bitumen.

MO_T. Contenido Total de Materia Orgánica.

MO_S. Materia Orgánica Sedimentaria.

m/z. Relación masa/carga.

NaF. Fluoruro de sodio.

nC_n. Alcanos normales (alifáticos) con *n* número de átomos de carbono.

[nC_n]. Concentración (ng/g) de alcanos alifáticos.

ng. Nanogramos (1×10^{-9} g).

NHφ₂. Difetil amina.

NO. Noroeste.

NP. Neofitadieno (7, 11, 15-trimetil-3-metilen-1-hexadeceno).

NE. Noreste.

NNE. Nor-Noreste.

NNO. Nor-Noroeste.

p.e. Por ejemplo.

PMI. 2,6,10,15,19-pentametileicosano.

Ph. Fitano (2,6,10,14-tetrametil hexadecano).

Pr. Pristano: 2,6,10,14-tetrametil pentadecano.

SE. Sureste.

SEM: *Scanning Electronic Microscopy* (MEB).

SG. Sistemas Geotérmicos.

SSE. Sur-Sureste.

SRL. Proporción relativa entre alcanos de cadena corta (nC_{14} - nC_{20}) con respecto a alcanos con mayor número de átomos de carbono $>nC_{20}$ (*Short Relative to Long Chain alkanes*).

SO. Suroeste.

SSO. Sur-Suroeste.

TIC. *Total Ion Chromatogram*.

Objetivo General:

Extraer, caracterizar e interpretar los compuestos orgánicos que forman parte de la fracción soluble de la materia orgánica (bitumen) en los sedimentos afectados por la actividad hidrotermal submarina en las Cuencas Wagner y Consag, Golfo de California, México.

Objetivos particulares:

- a) Colecta de muestras de sedimentos marinos durante la campaña oceanográfica WAG-01.
- b) Preparación de muestras en laboratorio.
- c) Montaje de experimentos que permitan la extracción del bitumen de los sedimentos muestreados.
- d) Cuantificar el contenido de materia orgánica total en las muestras con base en los extractos de bitumen.
- e) Caracterizar y cuantificar los extractos mediante Cromatografía de Gases – Masa (CG-Ms).
- f) Interpretar los compuestos orgánicos para clasificar el tipo y origen de la materia orgánica.
- g) Identificar compuestos orgánicos particulares relacionados con alteración hidrotermal.

RESUMEN

Durante la campaña oceanográfica WAG-01 (mayo 16-29, 2007), a bordo del B.O. "El Puma" se colectaron muestras de sedimento en 25 estaciones dentro de las cuencas Wagner y Consag (norte del Golfo de California, México), con el propósito de extraer y determinar la composición de la materia orgánica contenida en los mismos, así como las posibles alteraciones producidas en ésta como consecuencia de la actividad hidrotermal en la zona de estudio.

Para cada muestra se determinó el contenido total de materia orgánica (MO_T) y soluble (bitumen), así como su composición por medio de Cromatografía de Gases acoplado a espectrometría de Masa (CG-MS). El bitumen en las muestras está constituido principalmente por alcanos alifáticos (nC_{14} - nC_{34}) y en menor proporción grupos de alcanos ramificados (metil-alcanos e isoprenoides), ácidos grasos, hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH's), hopanoides y compuestos análogos (biomarcadores), así como compuestos heteroatómicos (sulfurados, entre otros).

A partir de la concentración de alcanos alifáticos se calcularon los índices SRL y CPI, que son empleados para establecer el origen, distribución y grado de madurez de la materia orgánica sedimentaria (MO_S). El cálculo de SRL para las muestras del presente estudio permitió identificar sitios de alta productividad biológica (donde predomina la materia orgánica autóctona), así como los sitios donde la influencia de material terrígeno (alóctono) es notable; mientras que los valores obtenidos para CPI sugieren que la MO_S presenta diferentes grados de madurez. Lo anterior también se observa en la relación Pr/Ph, la presencia de HAP's y biomarcadores alterados; así como en la proporción elemental entre carbono e hidrógeno (C/H) en el bitumen.

La variabilidad en el grado de madurez de la MO_S contenida en las muestras podría atribuirse al transporte y remoción como consecuencia de su interacción con fluidos hidrotermales.

ABSTRACT

Sediment samples were collected along 25 stations during the WAG-01 oceanographic campaign (May 16 to 29, 2007. "El Puma" Oceanographic Ship) to the Wagner and Consag basins (northern Gulf of California, Mexico). The main objective of the present work is to establish the composition of the Extractable Organic Matter (EOM) within, and to identify the possible alterations produced on it due hydrothermal activity in the studied area as well.

From each sample, the Total Organic Matter (TOM) and bitumen content was determined. Using Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC-MS) the bitumen composition was revealed: it is mainly composed by aliphatic hydrocarbons (nC_{14} - nC_{34}); branched alkanes (methyl-alkanes and isoprenoids), fatty acids, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH's), hopanoids and other homologues (biomarkers), and heteroatomic compounds (sulphurized, among others) are also present.

Using ratios between aliphatic alkanes SRL and CPI indexes were calculated. They are used to establish the origin, distribution and maturity level of the sedimentary organic matter (SOM). SRL values obtained from the samples in the present study allowed to identify high biological productivity sites (where autochthonous organic matter prevails) and those where terrigenous material (allochthonous) influence is remarkable; while CPI values suggest that SOM shows different maturity stages. Such variability is also observed in the Pr/Ph ratio, the presence of PAH's and altered biomarkers; and also in the elemental ratio between carbon and hydrogen (C/H) from bitumen.

The variation in the maturity stages of the SOM within the samples could be due to transport and remobilization as a consequence from its interaction with hydrothermal fluids.

1. Justificación

La aplicación de la geoquímica como una herramienta de exploración de hidrocarburos ha resuelto problemas asociados con la cantidad y naturaleza de las reservas, puesto que la evaluación de la roca fuente es una parte integral en la exploración. También se le ha utilizado para obtener información acerca de los factores que controlan la generación de hidrocarburos en una cuenca sedimentaria, para identificar mecanismos de migración y acumulación, así como para estimar los efectos de la actividad biológica y eventos hidrotermales asociados con la alteración de materia orgánica (MO).

Para el presente estudio se seleccionaron las cuencas Wagner y Consag debido a que en ellas existe evidencia de actividad hidrotermal (Canet *et al.*, 2010) y de la presencia de algunos hidrocarburos (p.e. Grijalva *et al.*, 1987). En trabajos previos, uno de los objetivos principales de estudiar la cuenca Wagner fue de carácter económico, ya que tras algunos estudios realizados por la Comisión Federal de Electricidad (1987), se concluyó que este sitio podía contener algún tipo de recursos energéticos, minerales y de hidrocarburos (Grijalva *et al.*, 1987). Sin embargo, no se han publicado estudios referentes a la alteración producida por tal condición sobre la materia orgánica sedimentaria en esta zona, por lo que este es uno de los objetivos de la presente tesis.

2. Introducción

2.1. Ubicación de la zona de estudio y relación estructural con otros sistemas

Las cuencas Wagner y Consag se localizan en la sección norte del Golfo de California, constituyen las cuencas más septentrionales y someras de la región (Fig. 2.1). González-Escobar y colaboradores (2010) proponen que ambas cuencas son una conexión entre la Cuenca Delfín Superior y la Cuenca de Cerro Prieto, misma que hacia el sur está conectada a las fallas Wagner y Consag (Aguilar-Campos *et al.*, 2008). Tales estructuras geológicas forman parte del sistema que se extiende desde la Cresta del Pacífico Oriental (*East Pacific Rise*) hacia el *Salton Trough*, por lo que la zona de estudio se relaciona estructuralmente con la Provincia del *Salton Sea* (Fig. 2.2).

El sistema geotérmico del *Salton Sea* está asociado a intrusiones magmáticas someras localizadas en la zona de transición del límite transcurrente entre las placas Norteamericana y Pacífica, desde el *East Pacific Rise* hasta el límite del sistema de fallas de San Andrés. En los párrafos siguientes se mencionarán algunas particularidades de este tipo de sistemas, mientras que en el capítulo 4 (Marco Geológico) se describen con mayor detalle las características tectónicas y estructurales de la zona de estudio.

2.2. Sistemas Geotérmicos

Los sistemas geotérmicos (SG) son el resultado de un flujo de calor anómalo en la corteza terrestre que frecuentemente está asociado a fenómenos de vulcanismo y procesos tectónicos, aunque en algunas ocasiones se relaciona con anomalías del gradiente geotérmico y penetración profunda de agua subterránea.

Una característica común de los SG (con excepción de los llamados “*Enhanced geothermal systems*” o de roca seca caliente “*Hot Dry Rock*”) es el transporte del calor desde las profundidades de la corteza terrestre a través de la circulación de agua por fenómenos de convección, o actividad hidrotermal. En muchas localidades alrededor del mundo se han reportado SG, cuya fuente de calor puede o no estar ligada a cámaras magmáticas (Henley y Ellis, 1983; Zárte-del Valle y Simoneit, 2005).

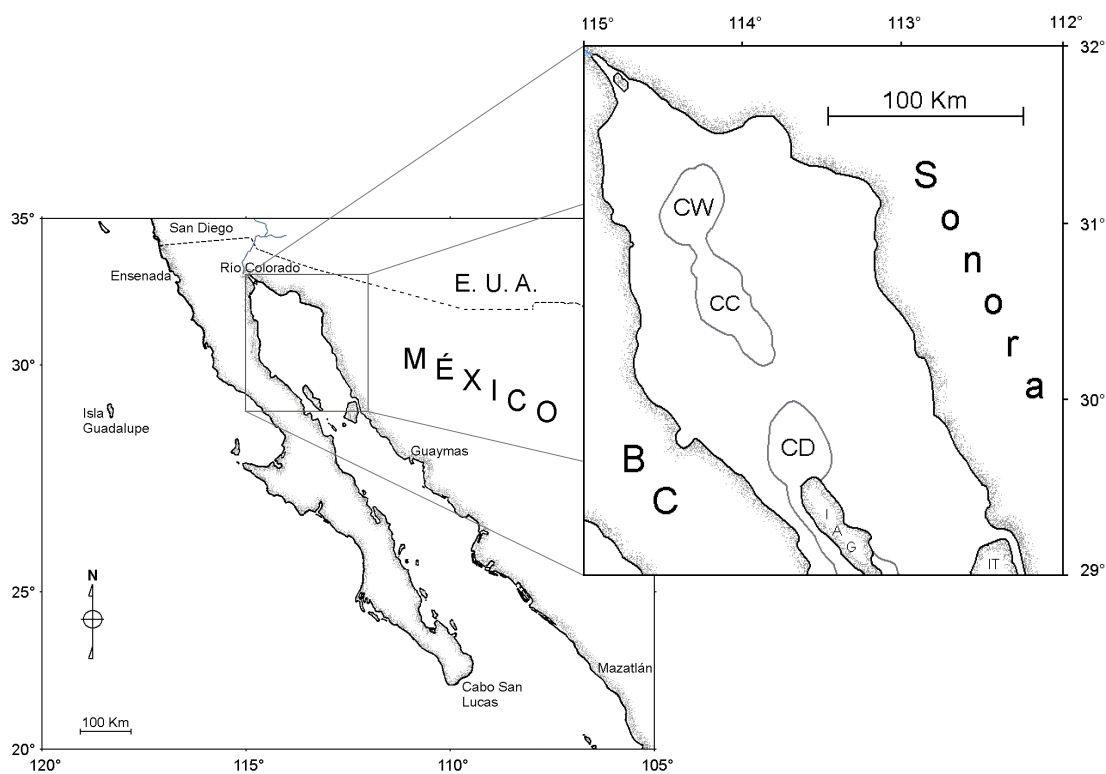


Figura 2.1. Ubicación de la zona de estudio. Abreviaturas: **BC**=Baja California, **CW**=Cuenca Wagner, **CC**=Cuenca Consag, **CD**=Cuenca Delfín, **IAG**=Isla Ángel de la Guarda, **IT**=Isla Tiburón.

Un gran número de manifestaciones hidrotermales tiene lugar en los océanos (Merinero-Palomares, 2008), éstas se asocian principalmente a sitios tectónicamente activos tales, como zonas de expansión oceánica o de subducción (en el borde de placas). El estudio de la actividad hidrotermal oceánica (manantiales submarinos) se ha enfocado principalmente a los sistemas de ventilas de fondo oceánico (en dorsales oceánicas y cuencas trasarco) y a su importancia en cuanto a la

precipitación de sulfuros metálicos y la formación de sulfuros masivos (p. e. Graham *et al.*, 1988; Rona, 1988; Humphris, *et al.*, 1995; Parson *et al.*, 1995; Scott, 1997).

Canet y Prol-Ledesma (2007) enlistan los estudios más destacados en cuanto a sistemas hidrotermales submarinos se refiere:

- Hallazgo de pozas (*pools*) de salmueras hidrotermales y sedimentos metalíferos en el Mar Rojo (Degens y Ross, 1960).
- Descubrimiento de sistemas de ventilas hidrotermales de baja temperatura en las Islas Galápagos, en las cuales se forman lodos de esmectita y costras de oxi-hidróxidos de Fe y Mn (Corliss *et al.*, 1979).
- Dorsal del Pacífico Este (EPR), latitud de 21° N. Se descubrieron las primeras chimeneas (fumarolas submarinas) del tipo *black smoker* (McDonald *et al.*, 1980). Se encontró que alrededor de las zonas de emisión hidrotermal existe un complejo ecosistema único en la biosfera sustentado en procesos quimiosintéticos, análogos a la fotosíntesis pero que no dependen de la energía solar. Además se observó el desarrollo de depósitos de sulfuros de metales base, acompañados principalmente de sulfatos, metales nobles y óxidos.
- Desde entonces se han descubierto más de 100 centros hidrotermales submarinos en los fondos oceánicos, con temperaturas que alcanzan hasta los 405° C, principalmente en sitios de expansión oceánica del Pacífico y Atlántico, y en menor grado en el Océano Índico y en el Mar Mediterráneo (Scott, 1997).

En la actualidad, los sistemas hidrotermales asociados con centros de expansión oceánica son reconocidos como fenómenos comunes y se ha estudiado con detalle la morfología, sedimentología, mineralogía y la química de los fluidos en sistemas activos (p.e. Barrett y Jambor, 1988; Rona, 1988; Rona *et al.*, 1983; Simoneit, 1990a; Von Damm, 1990, Canet y Prol-Ledesma, 2007).

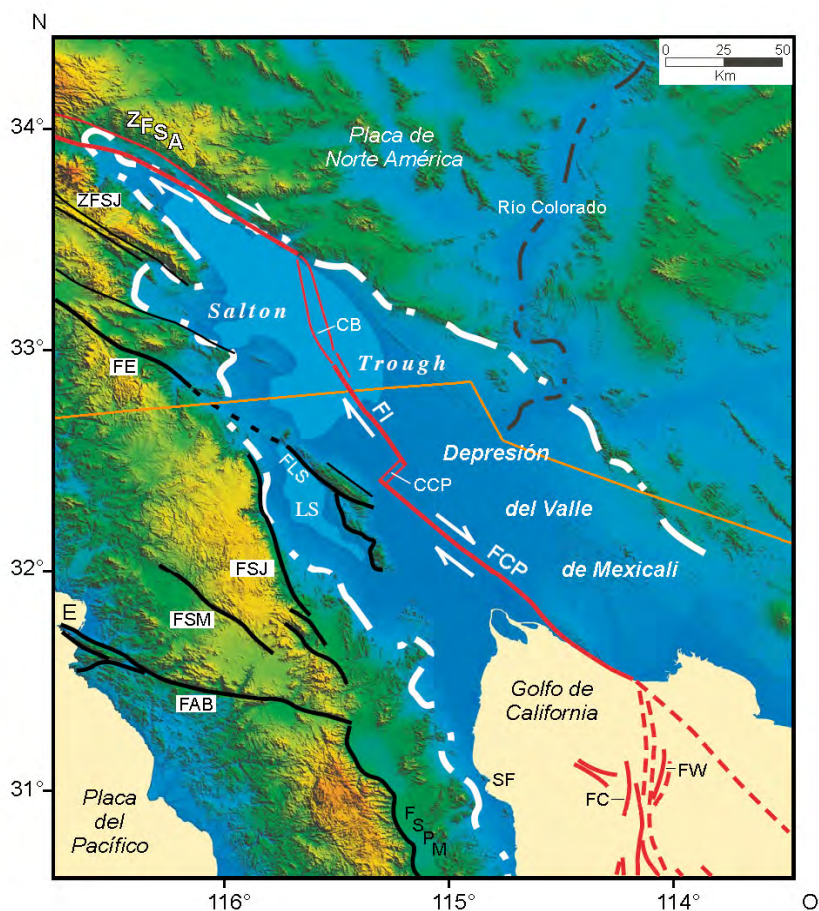


Figura 2.2. Mapa tectónico del norte de Baja California y la Región del Alto Golfo. La línea anaranjada representa la frontera entre México y E.U.A, mientras que las líneas rojas representan el límite principal entre las placas del Pacífico y de Norteamérica. La depresión *Salton Trough*-Valle de Mexicali está representada por la línea blanca discontinua. Abreviaturas: ZFSA=Zona de falla de San Andrés; FI=Falla Imperial; FCP=Falla Cerro Prieto, FC=Falla Consag, FW=Falla Wagner. Cuencas: CB=Cuenca Brawley, CCP=Cuenca Cerro Prieto. Elementos estructurales sobre la placa del Pacífico: ZFSJ=Zona de Falla de San Jacinto; FE=Falla Elseinor; FLS=Falla Laguna Salada; FSJ=Falla Sierra Juárez; FSM=Falla San Miguel; FAB=Falla Agua Blanca; FSPM=Falla San Pedro Mártir. Referencias Geográficas: E=Ensenada; SF=San Felipe. (Tomada de Álvarez *et al.*, 2009).

Generalmente, la actividad hidrotermal va acompañada de manifestaciones superficiales como fumarolas, emisiones de agua caliente, volcanes de lodo y generación de hidrocarburos, conocido como “petróleo hidrotermal”, éste se forma a partir de materia orgánica sedimentaria en contacto con fluidos hidrotermales (Simoneit y Lonsdale, 1982). La generación de petróleo hidrotermal se volvió de particular interés en este SG, por lo que las transformaciones geoquímicas de la materia orgánica sedimentaria (MO_S) y su interacción con fluidos asociados han sido ampliamente

estudiadas (p.e. Simoneit, 1984a; Simoneit *et al.*, 1984; Simoneit, 1985; Simoneit *et al.*, 1986; Welhan y Lupton, 1987; Bazylinski *et al.*, 1988; Brault *et al.*, 1988; Gieskes *et al.*, 1988; Simoneit *et al.*, 1988; Whelan *et al.*, 1988; Clifton *et al.*, 1990; Kawka y Simoneit, 1990; Simoneit, 1990b; Simoneit *et al.*, 1992; Kawka y Simoneit, 1994; Marynowsky *et al.*, 2002).

Un importante ejemplo de este fenómeno ocurre en la Cuenca de Guaymas, donde se ha reportado la presencia de hidrocarburos ligeros en el intervalo de las gasolinas (C₂-C₈) producidos como consecuencia del alto flujo de calor (Simoneit *et al.*, 1979).

2.3. Generación de Hidrocarburos

La materia orgánica contenida en sedimentos marinos está conformada por una gran variedad de compuestos derivados de restos orgánicos procedentes de fuentes autóctonas (marinas) y alóctonas (continentales) (Simoneit, 1978, 1982a), que difieren entre sí tanto en estructura como en tamaño. En sistemas hidrotermales, Simoneit (1978), identificó hidrocarburos (alcanos, cicloalcanos, isoprenoides, ramificados y cíclicos), ácidos grasos, alcoholes, cetonas, ésteres, esteroides, triterpenoides, tetraterpenoides, pigmentos (p.e. carotenoides), aminoácidos y péptidos, purinas y pirimidinas, carbohidratos, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP's), polímeros (quitina, celulosa, cutina y lignina), kerógeno y humatos.

Las moléculas orgánicas más pequeñas contenidas en rocas o sedimentos son usualmente solubles en disolventes orgánicos comunes, este material extraíble es llamado **bitumen** (representa entre 5 y 10% del total de la materia orgánica en rocas sedimentarias), mientras que el material orgánico insoluble se denomina **kerógeno** y está constituido por polímeros aleatorios formados por una amplia variedad de moléculas reactivas de menor tamaño (Peters y Moldowan, 1993).

Los compuestos orgánicos que constituyen el bitumen pueden clasificarse en cuatro grandes grupos (Hunt, 1979):

- 1. Hidrocarburos saturados.**
- 2. Hidrocarburos aromáticos.**

3. **Resinas:** moléculas que contienen uno o más heteroátomos, son las moléculas más polares.
4. **Asfaltenos:** Compuestos de elevado peso molecular que contienen un número significativo de heteroátomos y poseen estructura aromática (generalmente presentan anillos condensados).

Los hidrocarburos son componentes integrales de todos los organismos (Harada *et al.*, 1995) y se presentan en suelos, sedimentos, petróleo y carbón (Eglinton, 1969; Morrison, 1969; Albrecht y Ourisson, 1971; Tissot y Welte, 1984). Los compuestos individuales que constituyen esta fracción son particulares para cada organismo (Gelpi *et al.*, 1970; Blumer *et al.*, 1971, Corrigan *et al.*, 1973; Jonson y Calder, 1973; Kvenvolden *et al.*, 1987), por lo que esta gran diversidad los ha convertido en una herramienta importante en investigaciones geoquímicas para determinar el origen de materiales orgánicos (Blumer *et al.*, 1971; Corrigan *et al.*, 1973; Nichols *et al.*, 1988; Matsumoto, 1993), identificar procesos biogeoquímicos en ambientes recientes y antiguos (p.e. Nachman, 1985; Matsueda, 1986; Angeles-Cruz *et al.*, 2004, Flores-Castro *et al.*, 2009), establecer condiciones paleoambientales de sedimentación (Kvenvolden *et al.*, 1987; Matsumoto *et al.*, 1992), determinar el grado de biodegradación (Peters y Moldowan, 1993) y para estudios de contaminación ambiental (Lipiatou y Saliot, 1991).

La concentración de hidrocarburos saturados en general, y de *n*-alcanos en particular, se incrementa en el bitumen al aumentar el grado de la catagénesis. Así, los *n*-alcanos probablemente constituyan el 5% de un bitumen diagenético, 10% de un bitumen catagenético y 15% de un reservorio de petróleo (Hunt, 1979).

La preservación de materia orgánica depende de las condiciones fisicoquímicas del ambiente, así como de los procesos diagenéticos posteriores (aumento de temperatura y presión); cuando éstos ocurren durante periodos muy largos (millones de años) provocan alteraciones en la materia orgánica, dando como resultado productos similares al petróleo (Hunt, 1979; Tissot y Welte, 1984). La zona principal de formación de petróleo en rocas sedimentarias bajo gradientes geotérmicos normales se extiende alrededor de 1 a 3 km de profundidad (p.e. Hunt, 1979; Tissot y Welte, 1984), que corresponde a un intervalo de temperatura entre 50 y 120° C.

Diversos autores (p.e. Kartsev *et al.*, 1971; Vassoevich *et al.*, 1974; Hunt, 1979) afirman que la generación de gas natural a partir de la descomposición de materia orgánica ocurre a temperaturas mayores de 150 - 250° C; sin embargo, se encontró que este tipo de productos se genera “instantáneamente” (en tiempo geológico), en los sistemas de expansión oceánica (*rift*) asociados con ventilas hidrotermales activas y cubiertos con espesores importantes de sedimentos, en un intervalo de temperatura entre ~60 y 400° C (Simoneit y Lonsdale, 1982).

Simoneit (1988) indica que este fenómeno comienza en regiones de baja temperatura, conforme ésta aumenta, los productos generados derivan de materia orgánica cada vez más alterada (refractaria) e incluso “re-sintetizada” (p.e. hidrocarburos aromáticos policíclicos o HAP's). A temperaturas elevadas la materia orgánica es destruida solo de forma parcial, probablemente debido a que los productos termogénicos son removidos rápidamente de la zona de calor, pues a diferencia de las cuencas sedimentarias donde la migración del petróleo ocurre a través de difusión o en solución (con H₂O, CH₄ o CO₂), en sistemas hidrotermales esta ocurre por difusión térmica, por advección y transporte en masa (aceite y/o emulsión) (Simoneit, 1988).

A pesar de que la cantidad de petróleo asociada directamente con sistemas hidrotermales submarinos es despreciable en términos de interés económico (debido a la falta de trampas estructurales y bajo potencial generados), éstos constituyen un “laboratorio natural” para estudiar los procesos de generación y comportamiento del petróleo en presencia de fluidos de alta temperatura (Simoneit, 1990); como es el caso del Golfo de California, donde es posible estudiar la transformación de la materia orgánica de diferentes tipos y de origen diverso, bajo un amplio intervalo de condiciones térmicas (Galimov y Kodina, 1981).

3. Antecedentes

Los estudios científicos realizados en el Golfo de California son numerosos, existen varios compendios de trabajos en el área de ciencias marinas en esta región. Por ejemplo Yáñez-Arancibia *et al.* (1983) compilaron 4,181 referencias. Años más tarde, Schwartzlose y colaboradores (1992) editaron un volumen donde éstas ascendían a 8,224. Según dicha publicación, el primer trabajo científico en el área del Golfo de California data de 1829 y fue escrito por Broderip y Sowerby.

La mayoría de las expediciones realizadas en el Golfo de California tenían el propósito de realizar muestreos biológicos. Fue hasta 1940 cuando la *Scripps Institution of Oceanography* de la Universidad de California, patrocinó una expedición que tuvo como objetivo estudiar los procesos geológicos en el golfo por medio de investigaciones multidisciplinarias, que involucraron la historia geológica continental reciente, la topografía, la morfología del fondo y de los sedimentos, así como el estudio del ambiente marino. En dicha expedición se colectaron datos desde la boca del golfo hasta 30 millas hacia el sur de la desembocadura del Río Colorado (Anderson *et al.*, 1950).

Años más tarde, en 1959, durante la campaña conjunta “*Vermillon Sea Expedition*” (*Scripps Institution of Oceanography of the University of California* e Instituto de Geología, de la Universidad Nacional Autónoma de México), se inició la investigación geológica y geofísica a detalle en el Golfo de California (Van Andel, 1963), la cual continúa hasta la fecha.

Una de las características distintivas del Golfo de California es que se trata de un centro de expansión activo (ver capítulo 4, Marco Geológico), por lo que es importante mencionar algunos de los estudios referentes a tectónica (Larson, 1970; Larson *et al.*, 1970), actividad hidrotermal (Landry, 1976; Hein y Yeh, 1979; Lonsdale, 1980; Mackenzie, 1982; Oudin, 1983; Lonsdale, 1984; Lisitsy *et al.*, 1989; Canet *et al.*, 2010), medición de flujo de calor (Lawver, 1975a,b; Lawver *et al.*, 1975; Landry, 1976; Williams *et al.*, 1979; Becker, 1981; Becker y Von Herzen, 1983); estudios

sísmicos (Phillips, 1964; Knopoff y Pilant, 1966; Hurtado-Artunduaga, 2002; Hurtado-Artunduaga *et al.*, 2004; Aguilar-Campos *et al.*, 2008;) y de anomalías magnéticas (Larson *et al.*, 1972; Levi y Riddihough, 1985; Sánchez *et al.*, 1986, 1990).

El golfo también ha sido blanco de estudios de carácter económico, principalmente de exploración y caracterización de hidrocarburos (p.e. Paredes, 1920; Beal, 1948; Rullkötter y Welte, 1981; Gilbert y Summerhayes, 1982; Kendrick, 1982; Pérez-Cruz, 1982; Peters y Simoneit, 1982; Kvenvolden y Simoneit, 1987; Gieskes *et al.*, 1988; Lein *et al.*, 1989; Magenheim y Gieskes, 1989; Kvenvolden y Simoneit, 1990) así como de depósitos minerales (ej. Berner, 1964; Roldán-Quintana, 1982; Lalou, 1983; Zierenberg *et al.*, 1984; Lalou *et al.*, 1985; Ortega-Osorio y Paez-Osuna, 1989; Orem *et al.*, 1990).

Particularmente, en lo que respecta a la zona de estudio de la presente tesis, Grijalva y colaboradores (1987) señalan que la primera publicación donde se menciona a la Cuenca Wagner, corresponde a un levantamiento batimétrico del *Coast and Geodetic Survey* (E. U. A.) en 1882 y que probablemente tal organismo haya sido responsable de nombrar a la cuenca, ya que así ha sido identificada desde entonces en las cartas de navegación estadounidenses. Los mismos autores mencionan a la Cuenca Consag, aunque esta es referida como “Cuenca sin nombre” y solo indican su ubicación e interrelación con la Cuenca Wagner.

Teniendo como antecedentes algunos reportes de manifestaciones de actividad hidrotermal en varias regiones del Golfo de California (p.e. Larson *et al.*, 1970; Landry, 1976; Hein y Yeh, 1979), se procedió a la búsqueda de tales indicios en la Cuenca Wagner. De acuerdo con Grijalva *et al.* (1987) esto se consiguió en 1980 (a bordo del OH-01 M. Matamoros) cuando lograron medirse las desviaciones de la temperatura en el agua en el fondo de la cuenca. Los mismos autores señalan que tal medición fue repetida por Bray en 1982 (a bordo del B.O. “El Puma”), obteniendo valores para la temperatura entre 15 y 30° C.

Los trabajos más recientes llevados a cabo dentro de la zona de estudio corresponden a modelos estructurales (Hurtado-Artunduaga, 2002; Persaud *et al.*, 2003; Hurtado-Artunduaga *et al.*, 2004; Sánchez-Guillén, 2004, González-Escobar *et al.*, 2010) y determinación de la geometría de la

cuenca (Aguilar-Campos *et al.*, 2008). Se han publicado también los resultados de análisis mineralógicos de los sedimentos (Birosta *et al.*, 2008) y las características batimétricas e hidrográficas de las Cuencas Wagner y Consag (Vázquez-Figueroa *et al.*, 2009), así como del descubrimiento de descargas masivas de gas (Canet *et al.*, 2010).

Dado que el presente trabajo se enfoca a la caracterización de materia orgánica sedimentaria y su posible alteración como consecuencia de su interacción con fluidos hidrotermales, cabe destacar que tal particularidad ha sido ampliamente estudiada en otras zonas de actividad hidrotermal submarina (p.e. Bazylnski *et al.*, 1988; Gieskes *et al.*, 1988; Simoneit, 1985,1990b; Simoneit *et al.*, 1984,1992; Welhan y Lupton, 1987; Whelan *et al.*, 1988; Seewald *et al.*, 1990), pero no en las cuencas de Wagner y Consag. Dentro del Golfo de California, sólo en la Cuenca de Guaymas se han realizado estudios similares al propuesto en el presente proyecto (p.e. Kawka y Simoneit, 1988), por lo que a continuación se describirán algunas características de dicha cuenca.

La cuenca de Guaymas es tectónicamente activa y está sometida a altas tasas de sedimentación (1-1.2 m / 1000 a., Curray *et al.*, 1979). La ¹materia orgánica en este sitio es principalmente de origen diatomáceo y microbiano, constituye alrededor de 2% del carbono orgánico (C_{org}). La acción térmica en esta zona provoca su rápida maduración, con la consecuente generación de petróleo (petróleo hidrotermal). La ventana de generación (*oil window*) parece migrar en la columna sedimentaria conforme el frente de calor magmático y los fluidos hidrotermales afectan sedimentos recientes más someros (Simoneit, 1982b, 1984b; Simoneit *et al.*, 1984).

La composición de esta materia orgánica es diversa, los *n*-alcanos varían desde metano (CH₄) hasta *n*C₄₀₊ con un máximo en la región de *n*C₂₀. Los biomarcadores (principalmente esteranos y triterpanos) provienen generalmente de petróleos hidrotermales maduros. Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP's) también están presentes, este es un grupo poco común en petróleos, pero característico de residuos de pirólisis de alta temperatura (Geissman *et al.*, 1967; Blumer, 1975; Hunt, 1979). Un origen pirolítico también es confirmado por la presencia de anillos alicíclicos de cinco miembros (p.e. acetonafteno, metilfenantreno, floureno, flouranteno). La composición

¹ La influencia de materia orgánica terrígena es mínima debido a los desiertos que circundan el Golfo.

química de las fracciones aromáticas sugiere que estos compuestos se derivan de una combinación de pirólisis de alta temperatura y una mezcla con bitúmenes menos maduros.

La migración del petróleo hidrotermal en la Cuenca de Guaymas parece ocurrir en masa (petróleo puro), como fluido co-eluido (p.e. Price, 1976; Price *et al.*, 1983) y solución acuosa (e. g. solución de alta temperatura predominantemente de *n*-alcanos), ascendiendo hacia el lecho marino donde condensa (solidifica) y es acumulado en conductos y grietas. Tanto los hidrocarburos aromáticos policíclicos como el azufre se acumulan en sedimentos asociados a ventilas de alta temperatura; las ceras solidifican en regiones de temperatura intermedia (20-80° C); mientras que los compuestos pesados solidifican en zonas frías (~3° C) y los compuestos volátiles fluyen parcialmente en el agua (Simoneit, 1984a, b, 1985; Merewether *et al.*, 1985, Simoneit *et al.*, 1990).

4. Marco Geológico

4.1. Generalidades del Golfo de California

El Golfo de California (GC), también llamado mar de Cortés, se extiende a lo largo de 1200 km entre la península de Baja California y las costas de Sonora y Sinaloa. Es un mar epicontinental de origen tectónico (Lonsdale, 1989), formado a partir de un sistema de *rift* oceánico extensional oblicuo entre las placas Pacífica y Norteamericana. Estructuralmente está relacionado con la Cresta del Pacífico Oriental: (EPR por sus siglas en inglés. Ver sección 2.1).

La morfología del GC es prácticamente rectangular, aunque en su sección transversal presenta ligeras variaciones. Cerca de la boca tiene alrededor de 193 km de ancho, mientras que al norte tiene ~160 km, el único punto donde existe una disminución significativa es hacia el sur de las islas Tiburón y Ángel de la Guarda (~96 km), limitándose la comunicación entre la parte externa e interna del golfo (Shepard, 1950).

Por ser un mar semicerrado, constituye la única cuenca de evaporación importante del Océano Pacífico, con el cual se comunica en su porción sur. Representa un volumen total de aproximadamente 123,000 km³, en una superficie de 150,000 km². De acuerdo con la topografía del fondo, el Golfo de California se divide en cuatro regiones oceanográficas (figura 4.1, Case y Cody, 1983; de la Lanza, 1991), en las que ocurren diferentes procesos físicos (arrastre y mezcla por vientos, mezcla por mareas, intercambios de calor, evaporación, etc.), que controlan la circulación y las corrientes, la estructura termohalina, la salinidad, las masas de agua y la distribución de mareas en cada región (Lavín *et. al.*, 1998):

- I. **Golfo Norte o Alto Golfo.** Es la región entre el delta del Río Colorado hasta la región de las grandes islas. Los fondos someros (50-200 m) tienen una ligera pendiente hacia el suroeste. El fondo marino de esta región cuenta con una gran cantidad de sedimentos de origen continental, que en su mayoría fueron acarreados por el Río Colorado. Estos depósitos se extienden al sur de la región de las grandes islas y en algunos sitios alcanzan un espesor de hasta 5 km.

Presenta una alta evaporación y precipitación baja. Las temperaturas son extremas, 10° C en invierno y 32° C en verano. Se caracteriza por una salinidad superficial alta (35.5 ‰). En esta región es donde se ubica el área de estudio.

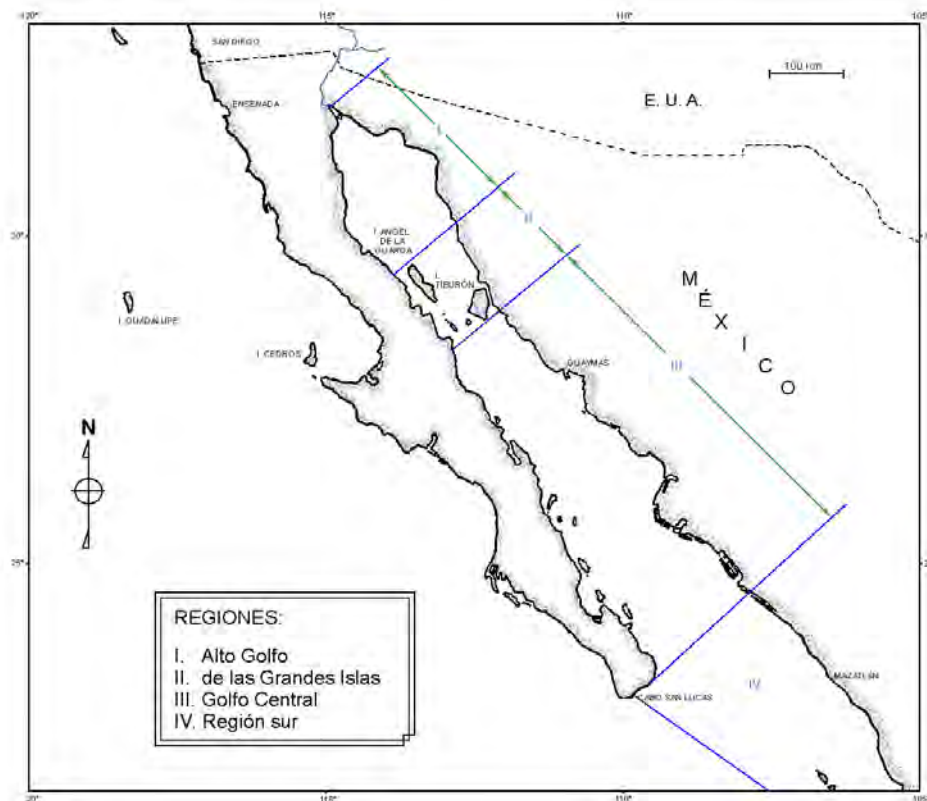


Figura 4.1. Regiones del Golfo de California (tomada de De la Lanza, 1991).

II. Región de las grandes islas. El fondo está constituido por cinco cuencas en forma de "V". La más septentrional, denominada "Cuenca Delfín", tiene un fondo casi plano; posteriormente, hacia el sur, alcanza 900 m de profundidad. Adyacente a la anterior, se ubica la "Cuenca de Salsipuedes", la cual es muy estrecha y presenta profundidades de hasta 1,400 m. Ésta no tiene gran cantidad de sedimentos a causa de las altas velocidades que alcanzan las corrientes de marea. Las cuencas de "San Esteban", "Tiburón" y "San Pedro Mártir", llegan a tener profundidades de 900 m. Ésta es una de las características batimétricas más sobresalientes de la región y enmarca un régimen hidrográfico único. Las cuencas en esta región funcionan

como embudos y restringen la circulación entre las áreas oceanográficas del golfo norte y central. Por otro lado, actúan como punto de generación de la mezcla de masas de agua por fuertes corrientes de marea.

III. Golfo Central. Se encuentra entre el límite sur de la región de las grandes islas hasta las bahías de Topolobampo en el este y de La Paz al oeste. Es en esta región donde se encuentran las cuencas más profundas, entre ellas la de Guaymas (con una longitud cercana a los 220 km y profundidad de hasta 2,000 m), así como el mayor número de islas.

IV. Región Sur. Está en comunicación abierta con el Océano Pacífico a través de su boca (~200 km de ancho). La profundidad máxima de sus cuencas es ~3,600 m.

El GC presenta una estructura compleja caracterizada por sistemas continuos de fallas transformes de rumbo lateral derecho que han generado once cuencas extensionales de tipo *pull-apart*, con profundidades entre 200 y 3,600 m (Fig. 4.2). Hacia el norte son más someras, mientras que las del centro y sur son más profundas y se les considera centros de dispersión nacientes (Curry *et al.*, 1982; Lonsdale, 1989; Persaud *et al.*, 2003). En la boca del golfo se ha identificado corteza oceánica, cuya formación comenzó alrededor de los 3.5 Ma (Persaud, 2003), mientras que en el norte del Golfo no hay evidencia de que ésta exista, dado que no se han observado anomalías magnéticas simétricas (Aguilar-Campos *et al.*, 2008).

4.2. Tectónica y Geología estructural

El Golfo de California ha sufrido una evolución compleja a lo largo de su historia (ver tabla 4.1) como consecuencia del cambio de un régimen tectónico de subducción hacia un proceso de apertura (*rifting*) (Martín-Barajas y Delgado-Argote, 1995).

El proceso de subducción tuvo lugar desde el Oligoceno hasta el Mioceno Medio-Plioceno Inferior (entre 12 y 5.5 Ma) e involucró la placa oceánica de Farallón y la Placa de Norteamérica (Atwater, 1970); sin embargo, en estudios recientes Delgado-Argote (2000) reporta derrames de lava del Mioceno temprano (edades entre 18 ± 0.5 y 17 ± 0.6 Ma) asociados con sedimentos marinos,

algunas veces fosilíferos; y propone que éstos representan la evidencia más antigua de incursiones marinas en la región, que pueden indicar las primeras etapas de formación del proto-Golfo de California y que anteceden a las incursiones generalizadas que ocurren a partir del Mioceno Medio, cuando comenzó la sedimentación marina al norte del Golfo (Delgado-Argote *et al.*, 2000).

Para el proceso de apertura (*rifting*) se distinguen dos etapas de evolución tectónica (Hausback, 1984; Stock y Hodges, 1989; Lonsdale, 1989):

1. Movimiento entre las Placas del Pacífico y Norteamérica a lo largo del sistema de fallas (lateral-derecha) Tosco-Abrejos (Spencer y Normark, 1989; Michaud *et al.*, 2007).
2. Formación del proto-Golfo como resultado de una extensión oblicua NE-SO (Stock y Hodges, 1989) y transferencia de la Península de Baja California hacia la Placa del Pacífico (Angelier *et al.*, 1981; Stock y Hodges, 1989).

De manera subsecuente a la migración se formaron pequeñas cuencas divergentes interconectadas por medio de grandes fallas dextrales-oblicuas (relacionadas con el Sistema de Fallas de San Andrés), éstas se originaron como consecuencia de la propagación de la Cresta del Pacífico Oriental (EPR) hacia el norte, hace 5 Ma (Lonsdale, 1989).

Durante el Plioceno tardío los procesos transtensionales y de subsidencia migraron hacia el oeste, formando las cuencas Wagner y Consag (de tipo *pull-apart*) en la parte norte del Golfo de California, dejando abandonado un margen de apertura al NE (Aragón-Arreola y Martín-Barajas, 2007). Actualmente, el movimiento entre las Placas Pacífica y Norteamericana es esencialmente transforme con rumbo lateral-derecho (Lonsdale, 1989; DeMets, 1995).

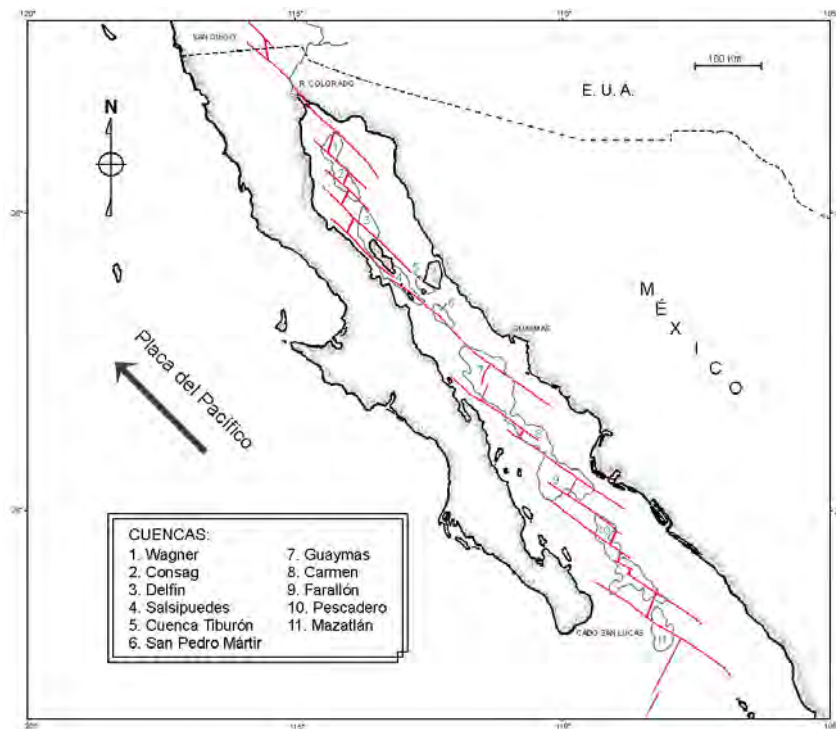


Figura 4.2. Mapa estructural del Golfo de California y cuencas extensionales asociadas (Modificado a partir de Sykes, 1968; y Shepard, 1950).

Las cuencas Wagner y Consag son tectónicamente activas (Aragón-Arreola y Martín-Barajas, 2007) y las más someras del golfo, con una profundidad alrededor de 225 m, contienen una secuencia sedimentaria depositada de forma *sin*-tectónica, de al menos 5 km de espesor (Pérez, 1980). Ambas están controladas principalmente por la Falla Wagner (considerada como una ramificación de la falla transforme de Cerro Prieto); aunque se ha demostrado que ésta no es continua debido a la existencia de un alto estructural que marca el límite entre las cuencas, por lo que hacia el sur de éste, el nombre de la falla cambia por Wagner-Sur (González-Escobar *et al.*, 2010).

Dicho límite podría representar una zona de transferencia que se extiende a lo largo de 13 km y está constituido por fallas secundarias (orientadas al NE) oblicuas a las fallas principales de dirección N-S. Hacia el sur de éste se han identificado otras fallas que también influyen sobre la configuración y dinámica de la zona de estudio (Fig. 4.4): Percebo, Santa María, Wagner Sur y Consag Sur (González-Escobar *et al.*, 2010).

Tabla 4.1. Historia geológica simplificada del Golfo de California (modificada a partir de Nix, 2004).

| | |
|--------------------------|--|
| Pleistoceno | Continúa el levantamiento, particularmente del lado este de la península. El litotipo predominante es basalto alcalino que contiene xenolitos ultramáficos de origen profundo. |
| Plioceno | Formación de un golfo estrecho con depósitos marinos someros (Fm. Cantil). |
| Mioceno tardío | Los centros del volcanismo regional (Fm. Comondú) coinciden con el margen oeste del golfo actual, la deformación a lo largo del borde este de Baja California generó una inclinación, seguida por una invasión del mar hacia el este, aislando la península. Ocurren fallamiento y plegamiento a través del lado este con desplazamiento a lo largo del eje principal. Las islas se separaron conforme avanzaba la apertura del golfo. |
| Terciario Medio | Primera invasión marina de las costas del golfo, potentes acumulaciones de brechas espesas, conglomerados marinos, depósito de lutitas marinas. Levantamiento y erosión. |
| Paleoceno/Eoceno | Subsidencia: el océano cubre el flanco oeste de la península, volcanismo (Fm. Henrieta y Fm. La Mesa) y acumulación de lechos rojos en Sonora; plegamiento local y erosión; depositación de arenisca (Fm. Tepetate), continúa el volcanismo. |
| Cretácico tardío | Transgresión, depósitos marinos en la península (Grupo Rosario: Formaciones Redonda, lechos rojos, El Gallo, Punta Baja, Bocana Roja). |
| Cretácico Medio-Superior | Erosión, flujos volcánicos y basculamiento. Discontinuidades de tipo erosional. |
| Cretácico | Intrusiones graníticas, sedimentos marinos depositados en Sonora (Grupos Bisbee, Ceja y Azulitos) y Baja California (Fm. San Telmo). |
| Mesozoico | Formación de basamento de composición granítica. |

4.2.1. Cuenca Wagner

La cuenca Wagner es una depresión alargada con orientación NNE-SSO, de ~30 km de largo por ~20 km de ancho. Está cubierta por un tirante de agua máximo de ~210 m, mientras que el espesor de los sedimentos depositados en ésta excede los 7 km hasta el basamento (González-Escobar *et al.*, 2010), con una tasa de sedimentación de 3.3 mm por año (Pérez, 1980; Pérez-Cruz, 1982). El fondo de la cuenca es casi plano, suavemente inclinado hacia el NE (Hurtado-Artunduaga, 2002).

Los límites de la cuenca están marcados por la Falla Consag hacia el oeste (Aguilar-Campos *et al.*, 2008), el Dominio Estructural Wagner-Cerro Prieto (DWCP) al este y nor-noreste y hacia el sur por el fallamiento NO-SE de la Cuenca Consag (Fenby y Gastil, 1991); lo cual sugiere que la subsidencia de la Cuenca Wagner está relacionada con la deformación por extensión de una cuenca

de tipo *pull-apart*. (Hurtado *et al.*, 2004), y ésta es mayor en el sector de la Falla Consag que en la Falla Wagner (Aragón-Arreola, 2006). Aguilar-Campos *et al.*, 2008 han observado una tendencia de migración de los depocentros hacia el NNE-NE, lo que indica que el fallamiento en la Cuenca Wagner ha migrado en esa misma dirección como respuesta a una constante actividad de la Falla Wagner.

En el borde occidental de la Cuenca Wagner aflora un intrusivo dacítico conocido como “Roca Consag” (Fig. 4.3), que probablemente sea producto de actividad volcánica menor a 1 Ma (González-Escobar *et al.*, 2010). Sin embargo, en la cuenca no hay indicios de actividad volcánica reciente, pero sí de la presencia de actividad sísmica y alto flujo de calor (Frez y González, 1991; Sánchez-Zamora *et al.*, 1991; Castro *et al.*, 2007).

4.2.2. Cuenca Consag

Se localiza al sur de la Cuenca Wagner, su forma es alargada y se orienta en dirección NNO-SSE, sus márgenes occidental y oriental son casi simétricos, con pendientes más pronunciadas ($\sim 0.8^\circ$) en el límite norte de la cuenca. Hacia el sur, el fondo marino presenta una morfología suavemente escalonada, que se distingue por la sucesión de taludes suaves y subparalelos (dirección NNO-SSE) surcados por zanjas erosivas (Vázquez-Figueroa *et al.*, 2009). La profundidad máxima de la cubierta sedimentaria hacia el basamento es similar a la de Cuenca Wagner (~ 7 km González-Escobar *et al.*, 2010).

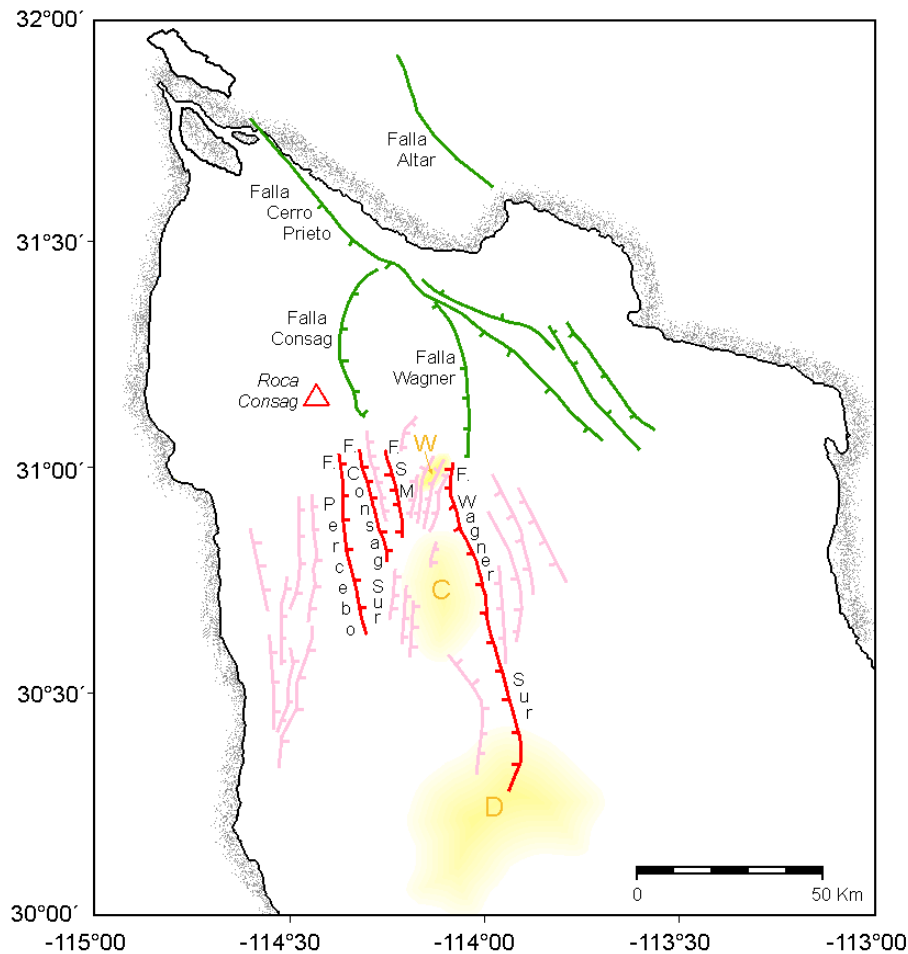


Figura 4.3. Principales estructuras en el norte del Golfo de California asociadas con la zona de estudio. Las líneas verdes y rojas corresponden a fallas principales, mientras que las líneas rosas representan fallas secundarias (Aguilar-Campos, 2007; Pérez-Tinajero, 2007; Hernández-Pérez, 2008; González-Escobar *et al.*, 2009). Las áreas sombreadas (en amarillo) corresponden a los depocentros de las cuencas Wagner (W), Consag (C) y Delfin (D) reportados por Persaud *et al.*, 2003. Abreviaturas: F. = Falla, FSM = Falla Santa María (Tomada de González-Escobar *et al.*, 2010).

4.3. Aportes sedimentarios.

Hasta antes de ²1934 el Río Colorado era la fuente principal del sedimento total aportado hacia el norte del Golfo de California (NGC), con una descarga media anual de 160×10^6 toneladas (Van Andel, 1964). Actualmente, Daesslé y colaboradores (2001) indican que la fuente de sedimento del Golfo de California está irregularmente distribuida, pues gran parte de las áreas que la bordean,

² Antes de la construcción de las presas Hoover y Glenn Canyon (Carriquiry *et al.*, 2001).

incluyendo el margen occidental completo, son muy áridas y el sedimento es vaciado al golfo por flujos ocasionales en abanicos aluviales y por la erosión de la costa (Van Andel, 1963).

Durante el último siglo los flujos de agua y sedimento del Río Colorado hacia el NGC fueron interrumpidos por represamiento. Se ha estimado que esta intervención humana ha producido una reducción del 99.5% de la descarga original hacia el delta del Río Colorado (Milliman y Meade, 1983), por lo que la cuenca deltaica se ha transformado de un ambiente estuarino a uno hipersalino, anti-estuarino y erosivo (Espinosa-Cardena, 2003).

Un estudio de minerales ligeros y pesados en los sedimentos del golfo, realizado por Daesslé *et al* (2001) permitió determinar el origen de la mayor parte de los depósitos, indicando que las fuentes principales son batolíticas, volcánicas o mixtas (Fm. Comondú. Alison, 1964; Ortlieb, 1991); también señalan que los únicos ríos que influyen en el aporte sedimentario son Colorado, Concepción y Sonoita, pues drenan extensas áreas de rocas sedimentarias (Figura 4.4), aunque su aporte sólo es importante en una escala local (Van Andel, 1964).

Espinosa-Cardena (2003) sugiere que las condiciones hidrográficas actuales en el NGC están causando la dispersión de sedimentos deltaicos, principalmente del tamaño de arcillas, a lo largo de las costas de Baja California, llegando por lo menos hasta la región de la Isla Tiburón (Baba *et al.*, 1991a,b; Carriquiry *et al.*, 1992a,b; Carriquiry, 1993). Los principales mecanismos de transporte son: un giro estacional al centro de la región norte del golfo, una corriente de gravedad que fluye hacia el sur del delta del Río Colorado (alcanzando hasta el sur de la Cuenca Wagner; Lavín, 1998), y probablemente corrientes de fondo intensas en la Cuenca Tiburón.

Carriquiry y colaboradores (2001) encontraron una tendencia de transporte de los sedimentos de NE a SE (Alto Golfo y NGC), con un cambio de trayectoria hacia el sur al aproximarse al margen de Baja California (Fig. 4.4).

Durante los últimos 100 años se han reportado tasas de sedimentación relativamente constantes en el NGC (Cuenca Delfín, Baba *et al.*, 1991a, b), a pesar de la drástica disminución de los aportes del Río Colorado (RC). Tal observación implica que “nuevas fuentes” están suministrando sedimentos a

esta región en proporciones similares a las que previamente aportaba el RC (Carriquiry *et al.*, 2001). Dichas fuentes están representadas por aportes eólicos provenientes del desierto del noreste de México (Baumgartner *et al.*, 1991), erosión y retrabajo de los sedimentos de la región del delta y de la plataforma somera del Alto Golfo (Baba *et al.*, 1991a,b; Carriquiry, 1993; Carriquiry y Sánchez, 1999), así como por aerosoles y aportes fluviales del continente (Espinosa-Cardena, 2003).

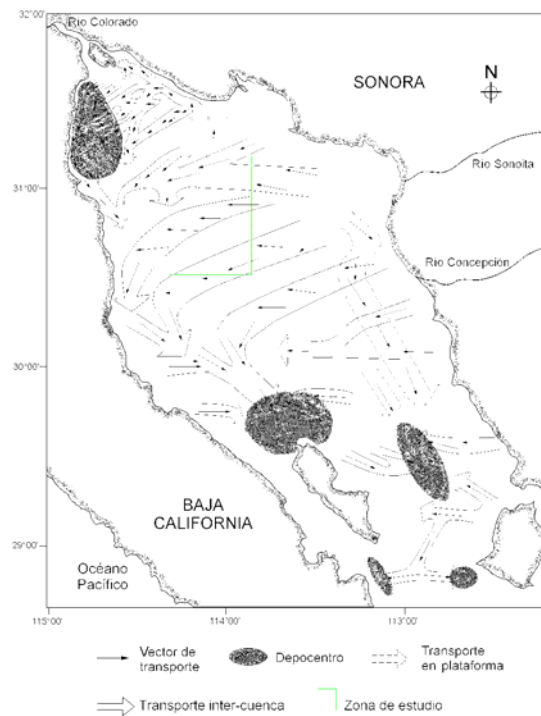


Figura 4.4. Patrón de dispersión de sedimentos en NGC en relación con la geomorfología del fondo (Tomada de Carriquiry *et al.*, 2001).

Métodos.

5.1. Muestreo

Durante la campaña oceanográfica WAG-01 (mayo 16-29, 2007, a bordo del B.O. “El Puma”), se colectaron muestras de sedimentos del fondo marino en 25 estaciones donde se detectó la presencia de descargas masivas de gas (“*flares*”, que en el presente trabajo se denominarán “fumarolas”) desde el fondo marino, que podrían estar relacionadas con ventilas hidrotermales. Éstas, al igual que otras estructuras de interés (volcanes de lodo o *mud volcanoes*), se localizaron al realizar un estudio batimétrico de la zona (figura 5.1) por medio de ecosondas (Ecosonda Simrad ES-60 de 18 kHz de frecuencia de haz dividido y Ecosonda Simrad EY-60 de 120 kHz de frecuencia) y un perfilador paramétrico del subsuelo marino (TOPAS PS 40) (figura 5.2).

La profundidad a la que se colectaron las muestras está entre 94 y 230 m. Para el muestreo se emplearon un nucleador de caja tipo *Reineck* y una draga *Smith-McIntyre* (figura 5.3). En algunos sitios particulares el equipo fue lanzado en diferentes ocasiones (ver detalles en tablas 5.1 y 5.2), por lo que se tienen muestras muy cercanas una de otra.

Una vez que el equipo llegó a cubierta se midió la temperatura de la muestra (entre 15.3 y 26.3° C, mientras que la temperatura promedio del agua del fondo en contacto con el sedimento era de 15.6° C) y se tomaron submuestras, para lo cual se empleó un nucleador cilíndrico de 24 cm de largo y 10 cm de diámetro, obteniendo así núcleos de entre 6 y 24 cm de longitud, dependiendo de la cantidad de sedimento disponible. En algunos casos fue posible dividir los núcleos con el propósito de destacar las diferencias entre los sedimentos superficiales (“s”, directamente en contacto con la columna de agua) y los subsuperficiales (“f”, entre 4 y 12 cm por debajo de la interfase sedimento-agua); en otros, se tomaron réplicas; teniendo así un total de 37 muestras (tabla 5.2). Mismas que se conservaron congeladas para evitar la degradación de la materia orgánica como consecuencia de la actividad biológica.

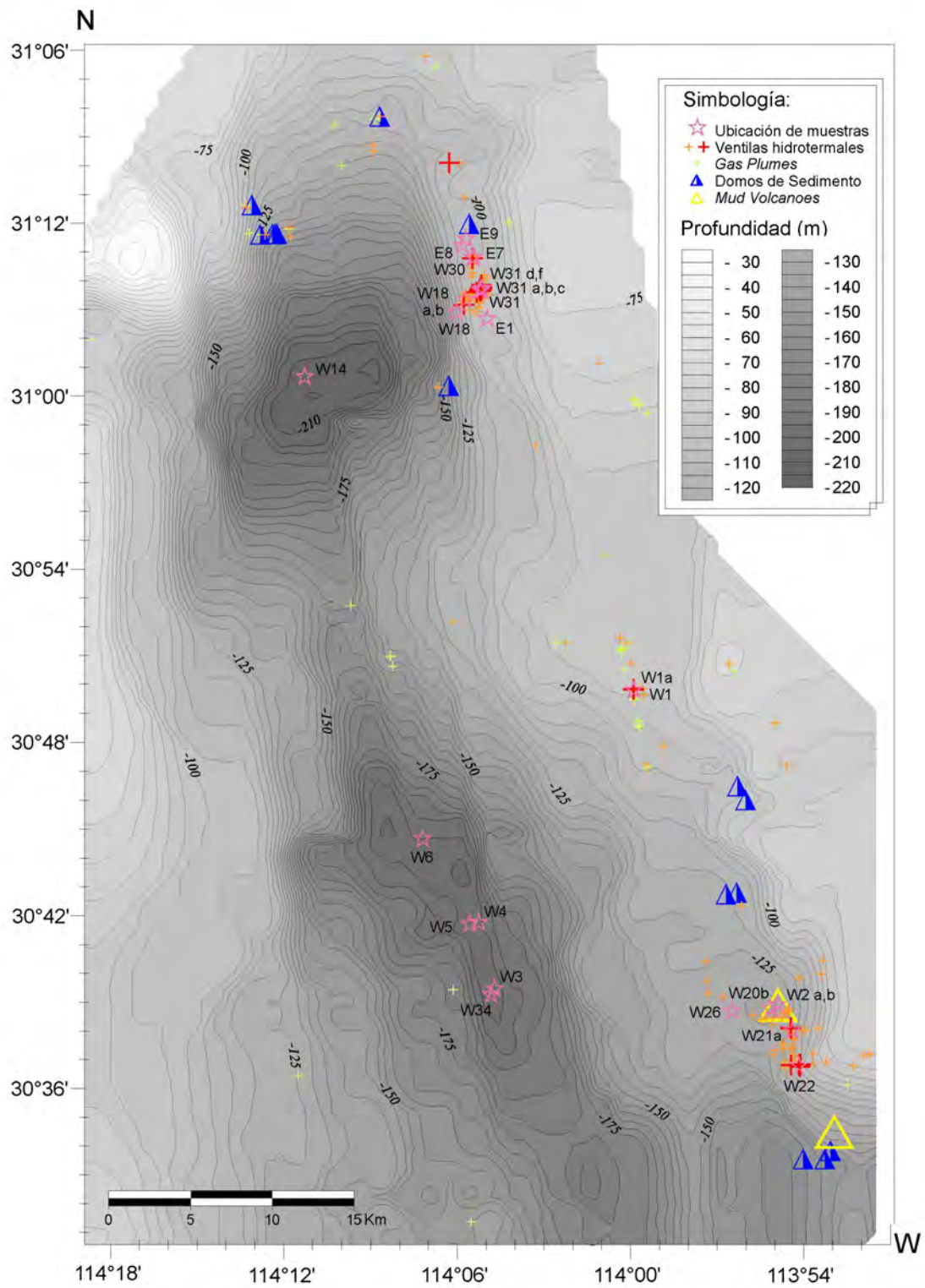
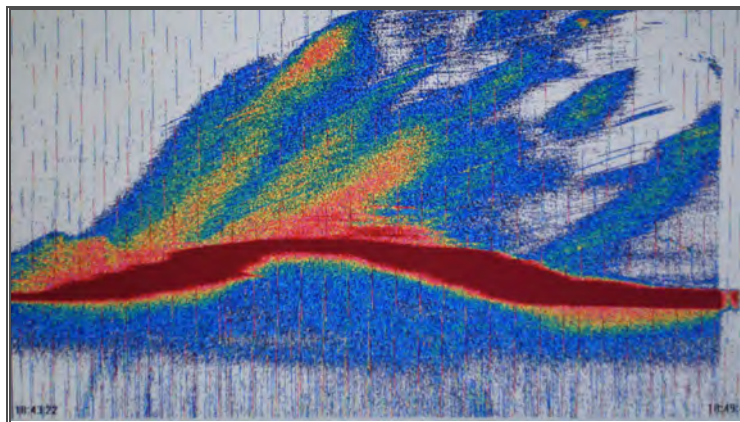


Figura 5.1. Mapa batimétrico de la zona de estudio, ubicación de muestras y estructuras de interés (Modificado a partir de Canet *et al.*, 2010).

a)



b)

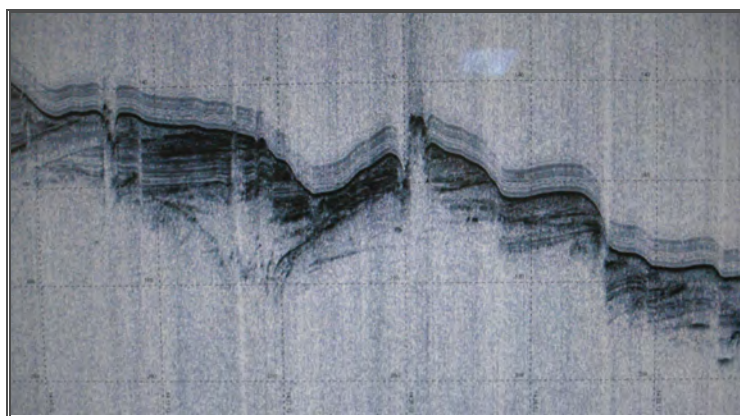


Figura 5.2. Ejemplo de imágenes a partir de las cuales se establecieron los puntos de muestreo. a) Emanación de gas (imagen de ecosonda). b) Volcán de lodo (imagen de TOPAS).

a)



b)



Figura 5.3. Muestreadores. a) Nucleador de caja tipo *Reineck*. b) Draga *Smith-McIntyre*.

Tabla 5.1. Localización de las estaciones, equipo de muestreo empleado y características particulares. NC: Nucleador de caja. DSM: Draga *Smith-McIntyre*.

| Estación | Latitud (N) | Longitud (W) | Muestreador | Observaciones |
|----------|-------------|--------------|-------------|--|
| WAG 1 | 30° 49.511' | 113° 59.863' | NC | Mega-fumarola |
| WAG 2 | 30° 38.933' | 113° 54.897' | DSM | <i>Mud volcano</i> |
| WAG 3 | 30° 39.376' | 114° 4.831' | NC | Transecto depocentro Consag |
| WAG 4 | 30° 41.406' | 114° 5.305' | NC | Transecto depocentro Consag |
| WAG 5 | 30° 43.390' | 114° 5.862' | NC | Transecto depocentro Consag |
| WAG 6 | 30° 44.329' | 114° 7.178' | NC | Transecto depocentro Consag |
| WAG 15 | 31° 0.179' | 114° 10.952' | NC | Transecto depocentro Wagner |
| WAG 18 | 31° 3.380' | 114° 5.718' | DSM | Mega- fumarola en talud |
| E1 | 31° 2.714' | 114° 4.962' | DSM | Cambio de estación cada media milla (Transecto de muestreo de sedimentos) |
| E3 | 31° 3.720' | 114° 5.210' | DSM | |
| E7 | 31° 4.818' | 114° 5.440' | DSM | |
| E8 | 31° 5.245' | 114° 5.720' | DSM | |
| E9 | 31° 5.455' | 114° 5.801' | DSM | |
| WAG 20 | 30° 38.86' | 113° 55.197' | DSM | <i>Zona del volcán de lodo 1</i> |
| WAG 20a | 30° 38.862' | 113° 55.116' | DSM | <i>Zona del volcán de lodo 1</i> |
| WAG 21 | 30° 38.111' | 113° 54.411' | DSM | <i>Zona del volcán de lodo 1</i> |
| WAG22 | 30° 36.820' | 113° 54.162' | DSM | Fumarola cerca de <i>volcán de lodo 2</i> |
| WAG 26 | 30° 38.651' | 113° 56.485' | DSM | Transectos en <i>volcán de lodo 1</i> |
| WAG 1a | 30° 49.815' | 113° 59.880' | DSM | Mega- fumarola |
| WAG 29 | 31° 4.790' | 114° 5.422' | DSM | Cráter mega- fumarola |
| WAG 31 | 31° 3.718' | 114° 5.145' | DSM | Cráter mega- fumarola |
| WAG 31a | 31° 3.682' | 114° 5.162' | DSM | Cráter mega- fumarola |
| WAG 31b | 31° 3.772' | 114° 5.163' | DSM | Cráter mega- fumarola |
| WAG 31d | 31° 3.773' | 114° 5.143' | DSM | Cráter mega- fumarola |
| WAG34 | 30° 39.294' | 114° 4.831' | DSM | Cuenca Consag |

Tabla 5.2. Propiedades de las sub-muestras obtenidas en cada estación. T*: temperatura registrada en el sedimento inmediatamente después de ser subido a cubierta. sm: sin medición. ℓ: longitud del núcleo obtenido.

| Estación | Prof. (m) | T* (°C) | Observaciones | Sumbmuestras | ℓ (cm) |
|----------|-----------|---------|--|--------------|--------|
| WAG 1 | 94.6 | 16.1 | La cantidad de sedimento obtenida permitió separar los primeros cuatro centímetros del núcleo ("W1s") para poder estudiarlos de manera independiente a "W1f". | W1s | 4 |
| | | | | W1f | 8 |
| WAG 2 | 122.2 | 16.6 | Se obtuvo poco volumen de sedimento, por lo que esta muestra no fue separada en "s" y "f". La réplica "W2b" se tomó en un punto diferente a "W2a", <u>dentro de la draga</u> *. | W2a | 4 |
| | | | | W2b | 4 |
| WAG 3 | 199.2 | sm | La cantidad de sedimento obtenida permitió separar los primeros centímetros del núcleo ("s") para poder estudiarlos de manera independiente a "f". | W3s | 4 |
| | | | | W3f | 8 |
| WAG 4 | 202.1 | sm | | W4s | 4 |
| | | | | W4f | 8 |
| WAG 5 | 204 | sm | | W5s | 12 |
| | | | | W5f | 12 |
| WAG 6 | 206.3 | 16.1 | | W6s | 12 |
| | | | | W6f | 12 |
| WAG 15 | 216.3 | 15.3 | W14s | 12 | |
| | | | W14f | 12 | |
| WAG18 | 113.3 | 18.2 | En esta estación se realizaron tres lances. Existen ligeras variaciones en la ubicación entre estas muestras, debidas al desplazamiento ocasionado por la deriva del buque. | W18 | 8 |
| | 111 | 20.6 | | W18A | 8 |
| | 102.6 | 17.6 | | W18B | 6 |
| E1 | 99.5 | 18.1 | Se tomó sólo una muestra, no fueron separados los primeros centímetros del núcleo. | E1 | 6 |
| E3 | 101.4 | 17 | Al ser un lodo sulfuroso, esta muestra se consideró de particular interés, por lo que se tomó una réplica <u>dentro de la draga</u> *. | E3a | 10 |
| | | | | E3b | 10 |
| E7 | 105.3 | 16.7 | Se tomó sólo una muestra, no fueron separados los primeros centímetros del núcleo, por lo que no fue posible resaltar las diferencias entre los sedimentos directamente en contacto con el agua y los que estaban por debajo de éstos. | E7 | 10 |
| E8 | 111.8 | 16.6 | | E8 | 10 |
| E9 | 110.8 | 16.7 | | E9 | 8 |
| WAG 20 | 127 | 15.8 | | W20 | 8 |
| WAG 20a | 126.2 | 15.5 | | W20b | 8 |
| WAG 21 | 128.33 | 15.5 | | W21a | 8 |

* Superficie = 900 cm².

Tabla 5.2. (Continuación...)

| Estación | Prof. (m) | T* (°C) | Observaciones | Sumbmuestras | ℓ (cm) |
|----------|-----------|---------|--|--------------|--------|
| WAG22 | 115.25 | 15.7 | Se tomó sólo una muestra, no fueron separados los primeros centímetros del núcleo, por lo que no fue posible resaltar las diferencias entre los sedimentos directamente en contacto con el agua y los que estaban por debajo de éstos. | W22 | 8 |
| WAG 26 | 129.5 | 16.2 | | W26 | 6 |
| WAG 1a | 94.0 | 16.5 | | W1a | 6 |
| WAG 29 | 104.1 | 16.8 | | W30 | 6 |
| WAG 31 | 101.9 | 17.5 | | W31 | 8 |
| WAG 31b | 105.0 | 17.1 | En esta estación se realizaron tres lances. Existen ligeras variaciones en la ubicación de estas muestras, debidas al desplazamiento ocasionado por la deriva del buque. | W31a | 4 |
| | 105.0 | 21.4 | | W31b | 8 |
| | 101.3 | 20.1 | | W31c | 4 |
| WAG 31d | 101.6 | 26.3 | En esta estación es donde se registró la temperatura más elevada en el sedimento (W31d). En la muestra obtenida durante el segundo lance (W31f) la temperatura fue menor. | W31d | 12 |
| | 101.7 | 18.0 | | W 31f | 8 |
| WAG34 | 198.3 | 16.0 | Se tomó sólo una muestra, no fueron separados los primeros centímetros del núcleo. | W34 | 6 |

5. 2. Preparación de muestras

Una vez en ³laboratorio las muestras fueron descongeladas y secadas a temperatura ambiente. Antes de proceder a realizar cualquier análisis fue necesario separar el abundante material bioclástico de los sedimentos por medio de tamizado, éste representó entre 0.01% y 4.30% del peso total de la muestra (ver anexo I).

5.3. Determinación del contenido total de Materia Orgánica (MO_T)

Para determinar el contenido de ⁴MO_T en las muestras se siguió la metodología descrita por Walkey-Black (1934), considerando las modificaciones correspondientes para aplicarla al análisis de sedimentos marinos (Okuda, 1964; Gaudette *et al.*, 1974; Loring y Rantala, 1977).

El método se desarrolló de la siguiente manera:

³ Laboratorio de Geoquímica del Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra y Materiales (CICTyM), Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH), apoyado por Dr. Kinardo Flores Castro.

⁴ La determinación de MO_T se realizó con el apoyo y supervisión de Dr. Fidel Pérez Moreno. Área académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Laboratorio de Geoquímica, CICTyM, UAEH.

Se pesaron aproximadamente 0.2 g de cada muestra (ver anexo II, tabla AII.1) y se colocaron en un matraz Erlenmeyer de 500ml. A cada matraz, provisto de un agitador magnético, se le adicionaron 10 ml de ^aK₂Cr₂O₇ 1N y 20 ml de una solución de ^bAg₂SO₄ y ^cH₂SO₄. Del mismo modo se preparó también un blanco.

Para asegurar que los reactivos se mezclaran completamente con el sedimento, las muestras se agitaron lentamente durante 1 minuto, dejándolas reposar durante 30 minutos. Una vez transcurrido este tiempo, a cada matraz se le adicionaron 200 ml de agua destilada, 10 ml de ^dH₃PO₄ al 85%, 0.2 g de ^eNaF, 15 gotas (0.5 ml) de la solución indicadora (^fNH₂Ph₂/H₂SO₄).

Cada muestra se tituló con una solución de ^gFe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O 0.5N (en medio ácido), en este paso el color de la muestra cambió progresivamente naranja-café opaco (figura 5.4a), a verde brillante, indicando el punto final de la valoración (figura 5.4b).

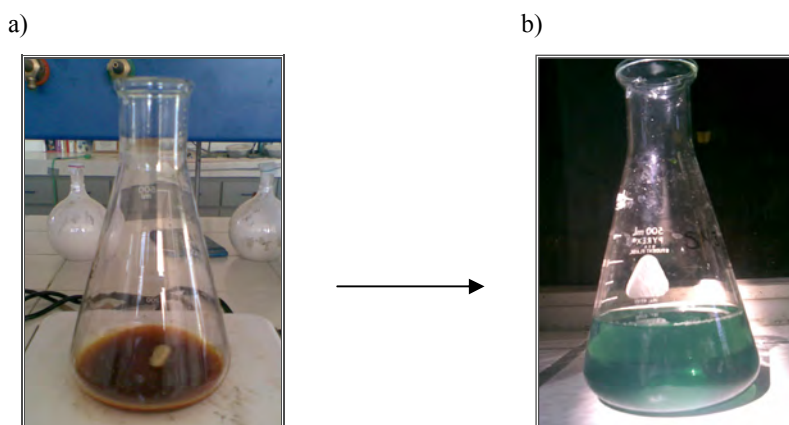


Figura 5.4. a) Apariencia de la muestra al inicio de la determinación de MO_T.
b) Punto final de la valoración (observado por el vire del indicador).

^a Dicromato de potasio.

^b Sulfato de plata.

^c Ácido sulfúrico.

^d Ácido fosfórico.

^e Fluoruro de sodio.

^f Difenilamina.

^g Sulfato ferroso amoniacal.

El porcentaje (en peso) de materia orgánica se calcula con la fórmula:

$$\% \text{ de materia orgánica} = 10(L-T/S) \times [(L \times 0.003) \times (100/W)]$$

Donde:

- S = ml de solución ferrosa empleada en la titulación del blanco
T = ml de solución ferrosa empleada en la titulación de la muestra
(el factor T/S anulará el efecto de la normalidad de la solución ferrosa)
0.003 = $12/4000$ = meq peso de carbono
L = normalidad del $K_2Cr_2O_7$ (1N)
10 = volumen adicionado de $K_2Cr_2O_7$
W = peso en gramos de la muestra del sedimento

5.4. Extracción de bitumen (Materia Orgánica Extraíble: MO_E)

⁵La extracción de materia orgánica soluble (bitumen) se llevó a cabo por medio de reflujos sucesivos con disolventes orgánicos de alta pureza (hexano, acetato de etilo y metanol, grado HPLC). El proceso se llevó a cabo de la siguiente manera:

Dentro de un matraz balón de 500 ml se colocaron aproximadamente 100 g de sedimento (ver tabla AII.2) y se le adicionó el disolvente correspondiente (iniciando con hexano) en proporción 1:1.5 (peso/volumen). Éste se colocó dentro de una mantilla de calentamiento y se le adaptó un tubo refrigerante con circulación continua de líquido a baja temperatura para evitar la pérdida del disolvente por evaporación (ver figura 5.5). Minutos después de que el disolvente alcanzara su punto de ebullición, éste comenzó a evaporarse y a recondensar dentro del matraz (reflujo), a partir de este punto se dejaron transcurrir 50 h bajo las mismas condiciones.

⁵ Laboratorio de Geoquímica del Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra y Materiales (CICTyM), Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH), apoyado por Dr. Kinardo Flores Castro



Figura 5.5. Sistema de reflujo termo-regulado para extracción de MO_E, rotavapor (al centro de la imagen) y recirculador automatizado (derecha).

Una vez alcanzado este tiempo se retiró la mantilla de calentamiento – sin interrumpir la circulación del líquido refrigerante – y se dejó enfriar la muestra. El extracto obtenido (disolvente + compuestos orgánicos en solución) se recuperó por medio de filtración (Fig. 5.6a), mientras que el sedimento se dejó secar antes de repetir el procedimiento con acetato de etilo, y finalmente con metanol.

Para concentrar el extracto se empleó un rotavapor (Büchi R-205 con baño termostático B-490), en éste el volumen se redujo (hasta obtener entre 1 y 2 ml) y se transfirió a un vial esterilizado de vidrio (previamente pesado y etiquetado), el resto del disolvente se dejó evaporar a temperatura ambiente (Fig. 5.6b). Los viales fueron cubiertos con papel aluminio para evitar la interacción (contaminación) del contenido con el material plástico (*septum*) de la tapa y pesados para calcular por diferencia de peso la cantidad total de bitumen obtenido (tabla AII.3). Todos los extractos fueron analizados por medio de ⁶Cromatografía de Gases-acoplada a Espectrometría de Masa (CG-Ms).

⁶ Análisis llevados a cabo por Dr. Richard Gibson y M. en C. Juan Carlos Durán Álvarez, en el Instituto de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México.

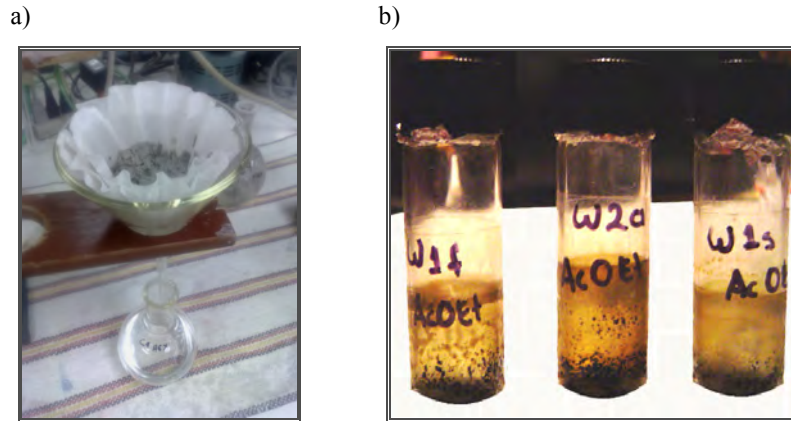


Figura 5.6. a) Recuperación del extracto por medio de filtración. b) Ejemplo de extractos concentrados (libres de disolvente).

5.5. Análisis de bitumen

Para determinar la composición de la MO_E se empleó un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard Modelo 5973 Network, con inyector 7683 B, acoplado a un detector selectivo de masas Agilent 6890 N (Fig. 5.7) equipado con una columna capilar de sílice fundida (HP5-MS) de 30 m longitud, 0.25 mm de diámetro y 0.25 μm de espesor de la fase estacionaria.



Figura 5.7. Cromatógrafo de gases y espectrómetro de masas (Instituto de Ingeniería, UNAM).

5.5.1. Condiciones de operación CG-MS

La temperatura del horno se programó de 100° C a 280° C a intervalos de 20° C/min, una vez alcanzada ésta se mantuvo durante 10 minutos antes de inyectar la muestra. El inyector se mantuvo en modo *splitless*, a una temperatura de 250° C, empleando helio como gas portador (flujo constante de 1 ml/min).

El voltaje de ionización fue de 70 eV, a una temperatura de 230° C; mientras que las temperaturas de la interfase y del cuadrupolo se mantuvieron constantes (280° C y 150° C, respectivamente).

5.5.2. Identificación de compuestos orgánicos

La detección de los picos fue hecha en modo *full-scan* en un intervalo de 50-500 m/z, mientras que la identificación de grupos particulares de compuestos se realizó por medio del uso de iones específicos (tabla 5.3). Adicionalmente se consideraron aspectos tales como: tiempo de retención y peso molecular, correspondencia del espectro de masa (>90%) con aquéllos de la biblioteca del equipo de cromatografía (Wiley 138), así como los patrones de elución y de fragmentación característicos de sus estructuras.

5.5.3. Cuantificación de alcanos normales e isoprenoides

La cuantificación de isoprenoides, particularmente 2,6,10,14-tetrametil-pentadecano (Pristano, Pr) y 2,6,10,14-tetrametil-hexadecano (Fitano, Ph) se llevó a cabo por medio de la comparación entre el factor de respuesta de los ⁷estándares correspondientes, (inyectados al equipo en una concentración conocida) y las señales de dichos compuestos en los extractos hexánicos.

⁷ Estándar Pristano, marca Sigma-Aldrich, identificación fabricante: 80165, pureza mayor al 98%. Estándar Fitano, marca Sigma-Aldrich, identificación fabricante: P2870, pureza mayor al 98.5%

Una vez determinada la concentración de Pr y Ph en las muestras se procedió a determinar la de alcanos alifáticos y otros isoprenoides (nor-Pr 2,6,10-trimetil-tetradecano, y 2,6,10,15,19-pentametil eicosano), empleando la relación de área que existe entre las señales correspondientes a dichos isoprenoides y las de los *n*-alcanos, así como con respecto a otros homólogos.

Tabla 5.3. Iones empleados para la identificación de grupos y/o compuestos específicos.

| Grupo/compuesto | Ion (m/z) |
|--|----------------------------|
| A'-Neogammacer-22(29)-eno | 192, 216, 412 |
| Ácidos grasos | 73 |
| Alcanos alifáticos e isoprenoides | 57, 85 |
| Alcanos ramificados (mono- y dimetil- alcanos) | 57, 85, 155, 197, 225, 295 |
| Benzo[k]fluoranteno, benzo[e]pireno, perileno | 252 |
| Colestenos | 370 |
| Colestadienos | 368 |
| Derivados de azufre | 228, 285 |
| Esteranos | 217 |
| Fenantreno/antraceno | 239 |
| Fluoranteno/Pireno | 184 |
| Fluorenos | 165, 166, 180 |
| Hopanoides | 191, 341, 398, 412 |
| Isoprenoides | 69 |
| Maleimidas | 139 |
| Metil-Naftalenos | 142 |
| Neofitadieno | 278 |
| PMI | 239 |
| TMN's | 155, 170 |
| Trifenileno/criseno | 228 |
| 6,10,14-trimetil-2-pentadecanona | 250 |

5.5.3.1. Cálculo de índices

Conociendo la concentración individual de los n -alcanos identificados en las muestras fue posible calcular algunos índices que permiten establecer parámetros tales como su distribución (SRL), origen y grado de madurez (CPI).

5.5.3.1.1. SRL (*Short Relative to Long Chain alkanes*)

Este índice representa la proporción relativa entre alcanos de cadena corta a intermedia (nC_{12} - nC_{20}) con respecto a alcanos lineales con un número de átomos de carbono $>nC_{20}$ (Scheffler, 2004). Se calcula con la siguiente fórmula:

$$SRL = \frac{\Sigma[nC_{12}-nC_{20}]}{\Sigma[nC_{21}-nC_{29}]}$$

Donde: $\Sigma[nC_{12}-nC_{20}]$ y $\Sigma[nC_{21}-nC_{29}]$ corresponden a la suma de la concentración (ng/g) de compuestos individuales desde nC_{12} hasta nC_{20} y desde nC_{21} hasta nC_{29} , respectivamente; es decir:

$$\Sigma[nC_{12}-nC_{20}] = [nC_{12}] + [nC_{13}] + [nC_{14}] + [nC_{15}] + [nC_{16}] + [nC_{17}] + [nC_{18}] + [nC_{19}] + [nC_{20}]$$

y

$$\Sigma[nC_{21}-nC_{29}] = [nC_{21}] + [nC_{22}] + [nC_{23}] + [nC_{24}] + [nC_{25}] + [nC_{26}] + [nC_{27}] + [nC_{28}] + [nC_{29}]$$

Interpretación.

| SRL | Distribución: |
|-------------------|---|
| > 0.7 | Unimodal con tendencia hacia los alcanos de cadena corta a intermedia (nC_{12} - nC_{20}) |
| < 0.4 | Unimodal hacia los alcanos de cadena larga (nC_{21} - nC_{29}) |
| $0.4 < SRL < 0.7$ | Bimodal |

5.5.3.1.1.2. CPI

El índice de preferencia de carbono (CPI por sus siglas en inglés: *Carbon Preference Index*) fue propuesto originalmente por Bray y Evans (1961), se basa en el cambio progresivo de la distribución de alcanos normales durante la maduración y se determina a partir de la relación en peso entre las moléculas constituidas por un número impar de átomos de carbono (C_{impar}) con respecto a las que presentan un número par (C_{par}) de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\text{CPI} = \frac{1}{2} \left[\frac{C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}}{C_{24}+C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}} + \frac{C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}}{C_{24}+C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}} \right]$$

Para fines prácticos CPI puede aplicarse a diversos intervalos, tales como los que se presentan en la tabla 5.4

Tabla 5.4. Intervalos para el cálculo de CPI.

| Intervalo nC_n | Índice | Interpretación | Referencia |
|-------------------|--------|---|--|
| $nC_{14}-nC_{23}$ | CPI~1* | Origen petrogenético, que puede atribuirse a MO reciclada. | Jeng y Huh, 2008. |
| $nC_{15}-nC_{34}$ | CPI>1 | Procedencia de fuentes naturales, y que la contaminación por productos orgánicos de origen antropogénico (petróleo, pesticidas, fertilizantes y materia orgánica altamente degradada) es mínima, o nula. | Simoneit <i>et al.</i> , 1991. |
| $nC_{16}-nC_{24}$ | CPI<1 | Predominio de C_{par} atribuido al aporte de productos metabólicos bacterianos. | Nishimura y Baker, 1986. |
| $nC_{24}-nC_{35}$ | CPI>1 | Predominio de C_{impar} . Indica aporte terrígeno ¹ , Sin embargo, los n -alcanos que presentan un predominio de C_{impar} en el mismo intervalo también se observan en varias microalgas ² . Hidrocarburos de este intervalo son térmicamente maduros ³ . | ¹ Bray y Evans, 1961. ² Kolattukudy, 1976; Lichtfouse <i>et al.</i> , 1994. ³ Simoneit, 1978. |
| | CPI~1* | Compuestos derivados de MO marina | Peters y Moldowan, 1993. |

* 0.8<CPI<1.2. Tissot y Welte, 1984.

6. Resultados y discusión

Para fines prácticos los resultados, así como la discusión de los mismos, se presentan de acuerdo a los sitios de muestreo incluidos en la tabla 6.1 y ubicados en la figura 6.1, que corresponden a grupos de muestras cercanas entre sí (ver también figura 5.1 y tabla 5.2 para mayor detalle).

6.1. Materia Orgánica Total (MO_T) y Bitumen (MO_E)

Como resultado de la cuantificación de MO_T en las muestras analizadas se observó como generalidad una baja concentración de ⁸MO_T con un intervalo de variación de 0.59 a 1.98% en peso, mientras que la fracción soluble de MO extraída (MO_E o bitumen) varió ampliamente: 1.02 y 5.76 mg/g, lo que corresponde al 0.08 y 0.58% respectivamente. A su vez, el bitumen representa entre 4.70 y 48.48% de la MO_T (tabla 6.2).

Tabla 6.1. Sitios de muestreo.

| Sitio | Muestra | T (°C) | Muestra | T (°C) | Sitio | Muestra | T (°C) | Sitio | Muestra | T (°C) |
|-------|---------|--------|---------|--------|-------|---------|--------|-------|---------|--------|
| A | W18 | 18.2 | W31 | 17.5 | B | W14 | 15.3 | D | W22 | 15.70 |
| | W18a | 20.6 | W31a | 17.1 | C | W1 | 16.10 | | W26 | 16.20 |
| | W18b | 17.6 | W31b | 21.4 | | W1a | 16.50 | W3 | --- | |
| | E1 | 18.1 | W31c | 20.1 | | W2a | 16.60 | W4 | --- | |
| | E3 | 17.0 | W31d | 26.3 | D | W20 | 15.80 | W5 | --- | |
| | E7 | 16.7 | W31f | 18.0 | | W20b | 15.50 | W6 | 16.10 | |
| | E8 | 16.6 | W30 | 16.8 | | W21a | 15.50 | W34 | 16.00 | |
| | E9 | 16.7 | | | | | | | | |

⁸ Comparado con el valor promedio de 2% reportado para la Cuenca de Guaymas (Galimov *et al.*, 1982; Simoneit, 1992)

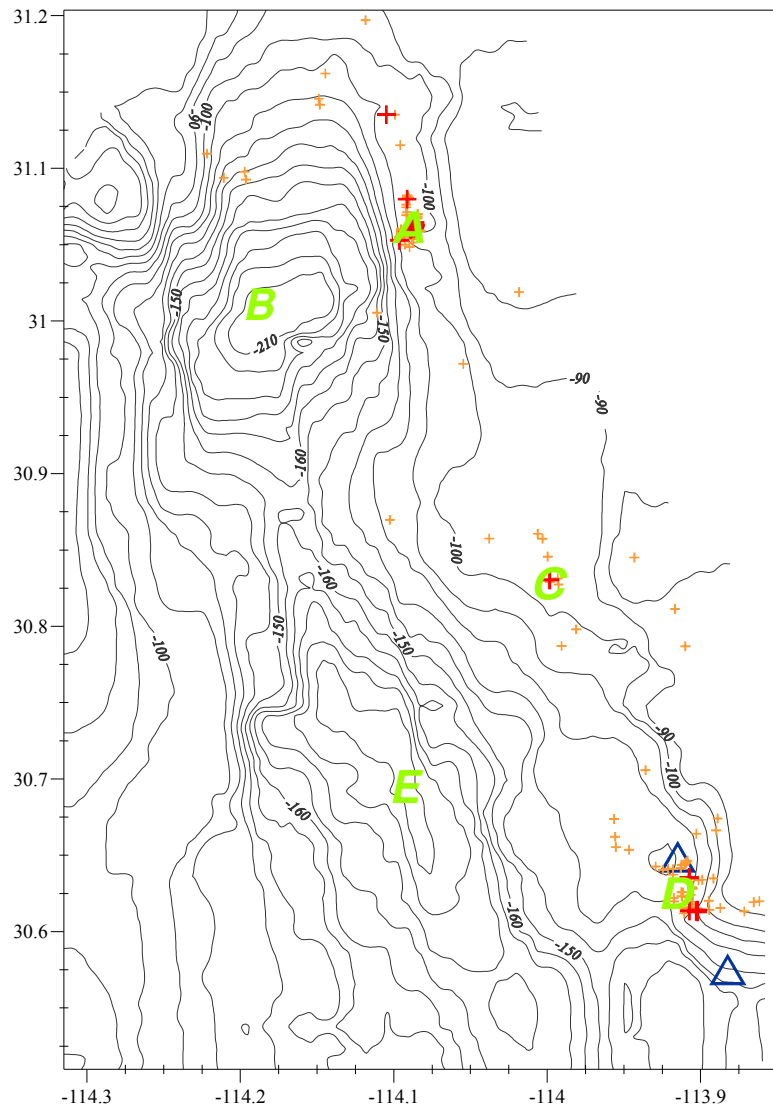


Figura 6.1. Ubicación de los sitios de muestreo (A, B, C, D, E) con respecto a batimetría y estructuras de interés (ventilas hidrotermales +, + y Volcanes de lodo Δ. (Modificado a partir de Canet *et al.*, 2010).

En las muestras W18b, E3, E8, W31a, b y d (Sitio A); W1f (Sitio C); todas las del sitio D (Excepto W2a) se observa que el bitumen representa más del 20% en peso MO_T , lo que sugiere que su grado de madurez es considerable (Bordenave, 1993).

Tabla 6.2. Materia orgánica total (MO_T) y bitumen (MO_E) en las muestras.

| Muestra | (1) %MO _T | (2) MO _E (mg/g) | (3) %MO _E | (4) %MO _E -MO _T |
|---------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------|--|
| W1a | 1.17 | 1.14 | 0.11 | 9.72 |
| W1f | 0.59 | 1.91 | 0.19 | <u>32.44</u> |
| W1s | 1.10 | 1.43 | 0.14 | 12.96 |
| W2a | 1.79 | 2.75 | 0.28 | 15.38 |
| W2b | 1.12 | 2.49 | 0.25 | <u>22.19</u> |
| W3s | 1.79 | 1.41 | 0.14 | 7.88 |
| W3f | 1.90 | 2.54 | 0.25 | 13.41 |
| W4s | 1.73 | 1.48 | 0.15 | 8.58 |
| W4f | 1.73 | 3.12 | 0.31 | 18.05 |
| W5s | 0.73 | 1.12 | 0.11 | 15.45 |
| W5f | 1.78 | 1.50 | 0.15 | 8.38 |
| W6s | 1.32 | 1.36 | 0.14 | 10.28 |
| W6f | 1.69 | 2.04 | 0.20 | 12.10 |
| W14s | 1.32 | 0.85 | 0.08 | 6.43 |
| W14f | 1.92 | 0.91 | 0.09 | 4.77 |
| W18 | 1.12 | 1.13 | 0.11 | 10.03 |
| W18a | 1.67 | 2.61 | 0.26 | 15.63 |
| W18b | 1.19 | 5.76 | 0.58 | 48.48 |
| E1 | 1.16 | 2.06 | 0.21 | 17.81 |
| E3A | 1.20 | 2.89 | 0.29 | <u>24.01</u> |
| E3B | 1.05 | 2.50 | 0.25 | <u>23.87</u> |
| E7 | 1.03 | 1.61 | 0.16 | 15.60 |
| E8 | 0.89 | 2.03 | 0.20 | <u>22.79</u> |
| E9 | 0.75 | 1.36 | 0.14 | 18.05 |
| W20 | 1.08 | 2.07 | 0.21 | 19.12 |
| W20b | 1.06 | 2.51 | 0.25 | <u>23.75</u> |
| W21a | 0.26 | 1.02 | 0.10 | <u>39.93</u> |
| W22 | 0.59 | 1.41 | 0.14 | <u>23.97</u> |
| W26 | 1.06 | 2.62 | 0.26 | <u>24.72</u> |
| W30 | 1.53 | 1.96 | 0.20 | 12.85 |
| W31 | 1.12 | 1.87 | 0.19 | 16.61 |
| W31a | 0.79 | 1.76 | 0.18 | <u>22.18</u> |
| W31b | 0.91 | 2.74 | 0.27 | <u>30.02</u> |
| W31c | 1.34 | 2.60 | 0.26 | 19.39 |
| W31d | 0.83 | 2.16 | 0.22 | <u>26.07</u> |
| W31f | 1.11 | 1.36 | 0.14 | 12.26 |
| W34 | 1.98 | 2.19 | 0.22 | 11.07 |

(1) y (3) % con respecto al peso total de la muestra. (2) mg de bitumen por gramo de muestra. (4) % de bitumen con respecto a contenido de MO_T. Los datos resaltados en negritas corresponden a los valores mínimos y máximos obtenidos para cada categoría, mientras que los subrayados representan porcentajes que sugieren un grado de madurez considerable (Bordenave, 1993).

6.2. Alcanos alifáticos (*n*-alcanos)

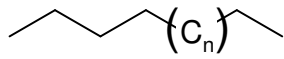


Figura 6.2. Estructura general de los alcanos alifáticos (*n*-alcanos)

La serie de compuestos dominantes en todos los extractos son los alcanos normales (⁹*n*-alcanos, figura 6.2). Se observan homólogos entre 14 y 36 átomos de carbono (*n*C₁₅-*n*C₃₄) (anexo III-A), cuya concentración se determinó a partir de estándares (sección 5.5.3) y se presenta en el anexo III (tablas AIII-B.1-5). Entre los diferentes sitios de muestreo se observan ligeras variaciones con respecto al intervalo de compuestos identificados: *n*C₁₅-*n*C₃₄ en los sitios A, B y C; *n*C₁₄-*n*C₃₂ en D; y *n*C₁₄-*n*C₃₆ en E (Tablas AIII-B.1-5).

6.2.1. Origen y distribución de alcanos alifáticos

El origen de los *n*-alcanos, así como su grado de madurez se determinó a partir de los valores obtenidos de CPI (ver tabla AIII-B.6). Los alcanos alifáticos contenidos en la mayoría de las muestras (*n*C₁₅-*n*C₃₄) provienen de fuentes naturales y la contaminación por productos orgánicos de origen antrópico (petróleo, pesticidas, fertilizantes y materia orgánica altamente degradada) es mínima, o nula (CPI>1, Simoneit *et al.*, 1991).

Para el intervalo *n*C₁₄-*n*C₂₃ se observa un ligero predominio de C_{par} (CPI₁₄₋₂₃<1) en W18b, W31c y W31f, lo que puede atribuirse al aporte de productos metabólicos bacterianos (Nishimura y Baker, 1986).

Los valores de CPI obtenidos para el intervalo *n*C₂₄-*n*C₃₅ son característicos de materia orgánica de origen predominantemente marino (CPI₂₄₋₃₅<1.2. Peters *et al.*, 2005). En algunas muestras (W18a, W5s, W3b, W20 y W26) se observan valores de CPI₂₄₋₃₅>1.2, lo que puede interpretarse como un aporte de MO_s de origen terrígeno, debido a que se ha observado patrón similar en ceras de hojas de plantas superiores. Sin embargo, los *n*-alcanos que presentan un predominio de C_{impar} también se presentan en varias microalgas (Kolattukudy, 1976; Lichtfouse *et al.*, 1994).

⁹ Fórmula general C_nH_{2n+2}

El hecho de que en algunas muestras los homólogos con más de 24 átomos de carbono existan en mayor proporción que los alcanos normales más ligeros ($>nC_{23}$), independientemente de su origen, se debe a que éstos últimos son biodegradados y/o removilizados con mayor facilidad en el medio marino (Meyers *et al.*, 1984; Gagosian y Peltzer, 1986).

En general, el grado de madurez térmica de los n -alcanos es moderado, pues no se observa un predominio notable de alcanos con número impar de átomos de carbono (nC_{impar}) sobre homólogos con nC_{par} en el intervalo nC_{15} - nC_{34} (Simoneit, 1978); sin embargo, tanto los hidrocarburos del intervalo nC_{14} - nC_{23} y nC_{24} - nC_{35} presentan valores asociados con alteración térmica.

Para las muestras W18, W18a, W18b; E1, W30, W31b, W31c y W31f el valor de $CPI_{14-23} \sim 1$ sugiere que estos compuestos se originaron por procesos diagenéticos (origen petrogénico. Jeng y Huh, 2008); mientras que para el intervalo nC_{24} - nC_{35} , los valores de $CPI_{24-35} < 1.2$ sugieren que estos alcanos pueden proceder de la alteración (desfuncionalización) de ácidos, alcoholes o ésteres con número par de átomos de carbono, dando como resultado la elevada proporción de alcanos con número C_{impar} con respecto a los alcanos con C_{par} (Peters *et al.*, 2005).

La distribución de alcanos alifáticos en 32 de las 37 muestras analizadas es unimodal, en la mayoría de ellas predominan los homólogos de cadena intermedia a larga ($\geq nC_{20}$, $SRL < 0.4$) y presentan una abundancia progresiva de moléculas con número de C_{impar} al incrementar el tamaño, con un máximo en nC_{29} , tal característica es común en sedimentos recientes (Bray y Evans, 1961. En la figura 6.3 se presenta la distribución espacial de nC_{29}). Solo en W26 y W31b se observa una tendencia hacia los alcanos de bajo peso molecular ($< nC_{20}$, $SRL > 0.7$), mientras que el resto de las muestras (W1a, W2b, W5f, W14s, W34) presentan una distribución bimodal (ver figuras 6.4 a 6.6 y tablas AIII-B.7).

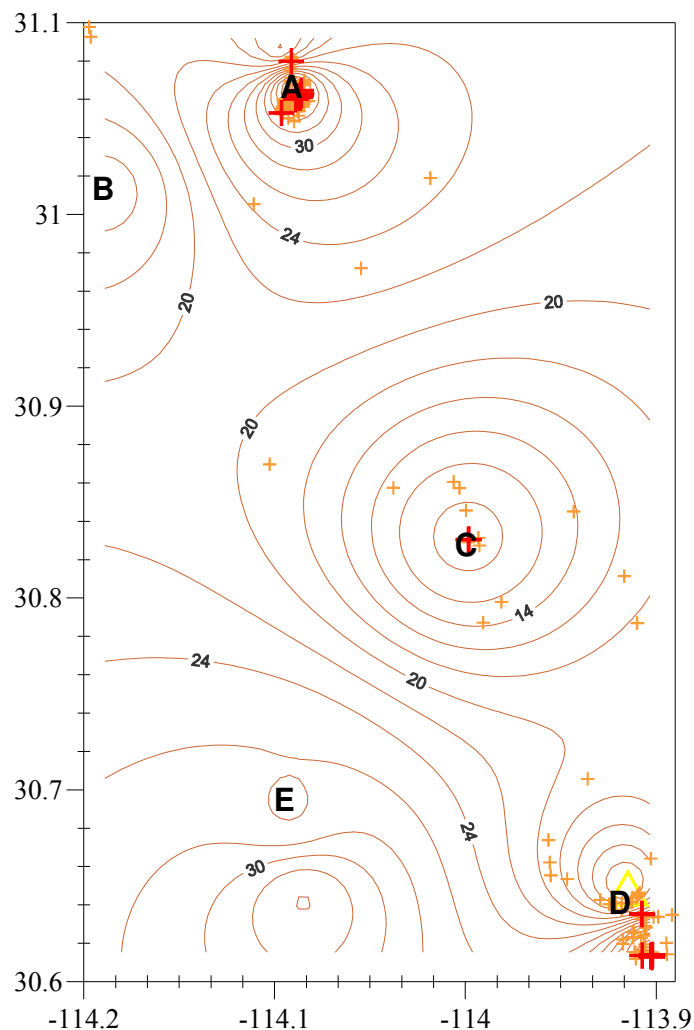


Figura 6.3. Distribución espacial de nC_{29} en la zona de estudio. *A, B, C, D, E* Sitios de muestreo. +,+ Ventilas hidrotermales. Δ Volcanes de lodo (Modificado a partir de Canet *et al.*, 2010).

Tanto las muestras donde predominan los alcanos ligeros (W31b y W26), como las que presentan una distribución bimodal (W14s, W1a, W2b, W5f y W34) pueden estar asociadas con sitios de alta productividad biológica caracterizados por concentraciones elevadas de alcanos de cadena corta (nC_{15} - nC_{19}) e intermedia (nC_{21} - nC_{23}), que son producidos por organismos fotosintéticos (cianobacterias marinas o algas) y por actividad bacteriana, respectivamente (Han y Calvin, 1969; Cranwell, 1973; Johnson y Calder, 1973; Hatcher *et al.*, 1977; Hoffman *et al.*, 1987; Fowler, 1992; van Kaam-Peters *et al.*, 1997). En la figura 6.7 se presenta la distribución de nC_{17} y nC_{23} .

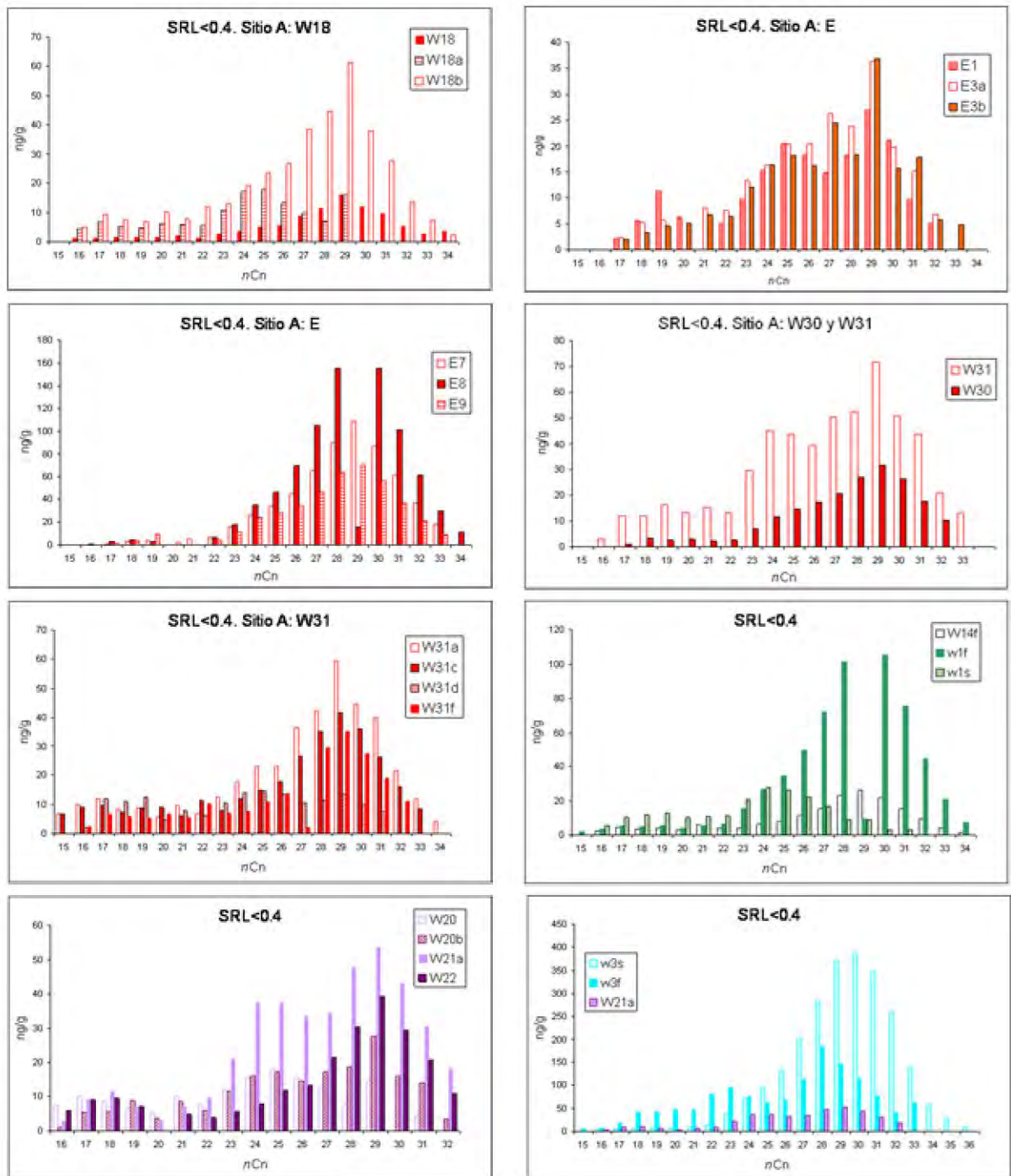


Figura 6.4. Distribución unimodal de n -alcanos con predominio de los homólogos más pesados ($>nC_{21}$)

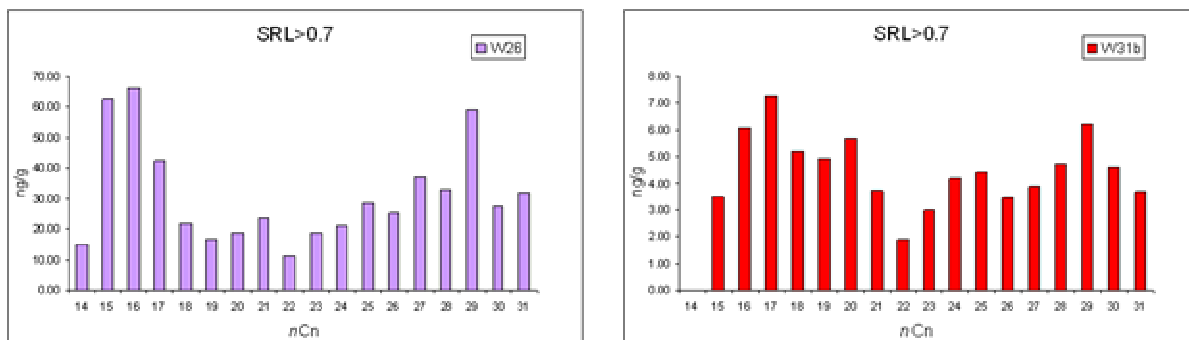


Figura 6.5. Distribución de n -alcanos con predominio de los homólogos más ligeros ($<nC_{20}$)

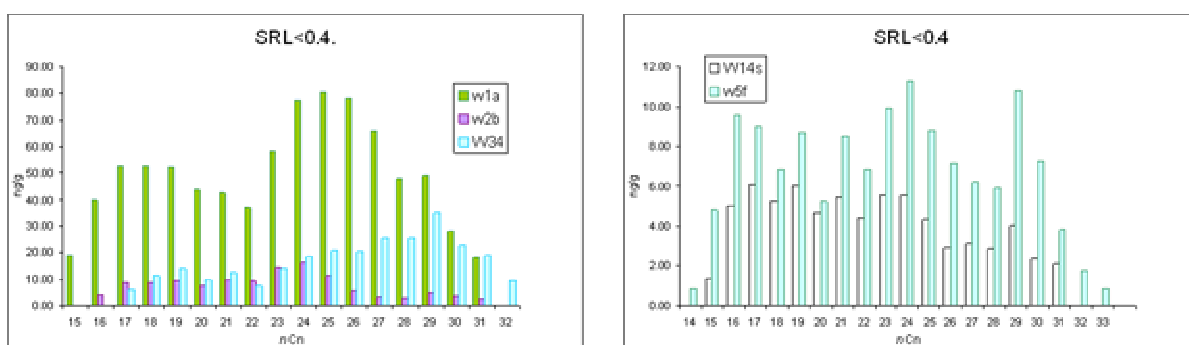


Figura 6.6. Distribución bimodal de n -alcanos ($0.4 < SRL < 0.7$).

Otro factor que podría influir en la distribución de alcanos alifáticos es la temperatura, como lo sugiere la correlación directa entre ésta y SRL en los sitios A ($r=0.70$) y D ($r=0.61$). Tal correlación también se observa con respecto a la concentración de nC_{17} ($r=0.52$) y nC_{18} ($r=0.46$) en el sitio A, mientras que nC_{25} - nC_{33} presentan una correlación inversa ($r=-0.41$ a -0.50) (tabla AIII-B.8).

6.3. Alcanos ramificados

6.3.1. Metil-alcanos

Las señales correspondientes a este tipo de compuestos se observan en los cromatogramas parciales (m/z 85) de las muestras W5f, W6s, W14s, W18a, W18b, W20b (p.e. figuras AIII-A.6 y AIII-A.10 y tabla AIII-A.1).

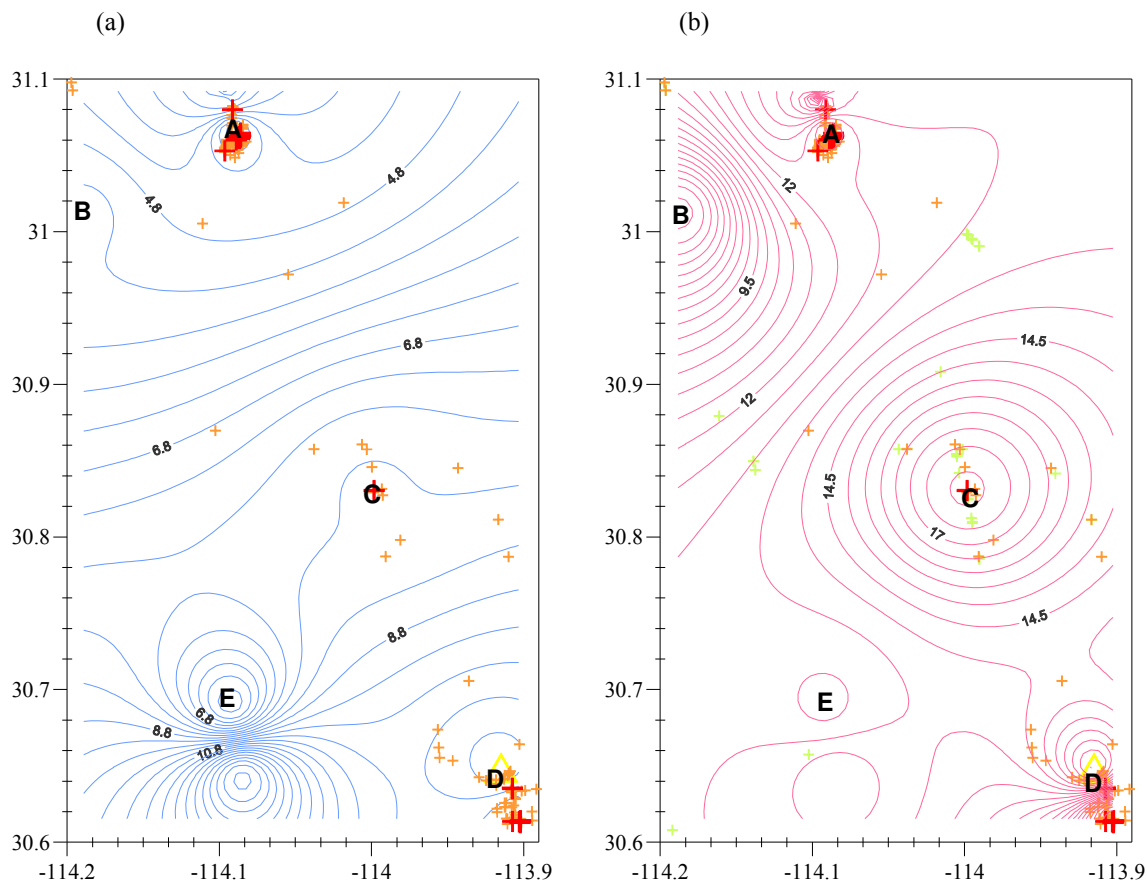


Figura 6.7. (a) Distribución espacial de nC_{17} y (b) nC_{23} en la zona de estudio. *A, B, C, D, E* Sitios de muestreo. ++ Ventilas hidrotermales. Δ Volcanes de lodo (Modificado a partir de Canet *et al.*, 2010).

Considerando las características particulares del ambiente en la zona de estudio, los metil-alcanos pueden tener un origen tanto biológico –asociado con la presencia de cianobacterias (de Leeuw *et al.*, 1985; Shiea *et al.*, 1990; Kenig *et al.*, 1995)– como inorgánico, pues pueden formarse como producto de la catálisis ácida de alquenos producidos durante la degradación térmica de MO_S (Kissin, 1993).

6.3.2. Isoprenoides

Los isoprenoides son compuestos formados como resultado de la polimerización de unidades repetitivas de isopreno (estructura i, apéndice I). Los procesos de degradación y diagénesis

conducen a la pérdida de los dobles enlaces, generando los compuestos insaturados contenidos en sedimentos y rocas.

En las muestras se identificaron diferentes isoprenoides (ver tabla AIII-A.2 y apéndice I, estructuras I-VI): 2,6,10-trimetil-pentadecano (nor-Pristano); 2,6,10,14-tetrametil-pentadecano (Pristano, Pr); 2,6,10,14-tetrametil-hexadecano (Fitano, Ph); 2,6,10,15,19-pentametil-eicosano (PMI); 6,10,14-trimetilpentadecan-2-ona (Fitona, Fi) y 7,11,15-trimetil-3-metilen-1-hexadeceno (neofitadieno, NP). La importancia de este grupo de compuestos se debe tanto a su origen (PMI, fitona y neofitadieno) como a la proporción que guardan entre ellos (Pr/Ph) y con sus análogos saturados (Pr/nC₁₇, Pr/nC₁₈).

6.3.2.1. Neofitadieno y Fitona

Un mecanismo probable de formación del neofitadieno es la deshidratación de fitol (estructura VII) (Grossi *et al.*, 1996), aunque también podría compartir su origen con el de la fitona, ambos como productos de la biodegradación de clorofila-*a* (estructura VIII) (Grossi *et al.*, 1998).

6.3.2.2. PMI

El 2,6,10,15,19-pentametil-eicosano (PMI) se considera derivado del crenarchaeol (Sinningh Damsté *et al.*, 2002. Estructura IX), que es un lípido característico del *phylum Crenarchaeota*, cuya temperatura óptima de crecimiento oscila entre 75 a 105° C, por lo que es común encontrarlas en ambientes hidrotermales (Madigan *et al.*, 2003). Este compuesto también ha sido asociado con bacterias (*archaea*) metanogénicas y metanotróficas (Schouten *et al.*, 1997; Elvert *et al.*, 1999; Thiel *et al.*, 1999).

También se han identificado PMI's (isómeros saturados e insaturados) en extractos de sedimentos inmaduros asociados con *cold seeps* (Sinningh Damsté *et al.*, 1997; Schouten *et al.*, 1997; Elvert *et al.*, 1999; Elvert *et al.*, 2000), así como en volcanes de lodo (Pancost *et al.*, 2000, 2001a, 2001b;

Aloisi *et al.*, 2002). PMI es el isoprenoide predominante en la mayoría de las muestras, excepto en W6f, W18b, E8, W21a, W22, W26, W31b y W31c (ver tabla 6.3). La distribución espacial de PMI se presenta en la figura 6.8.

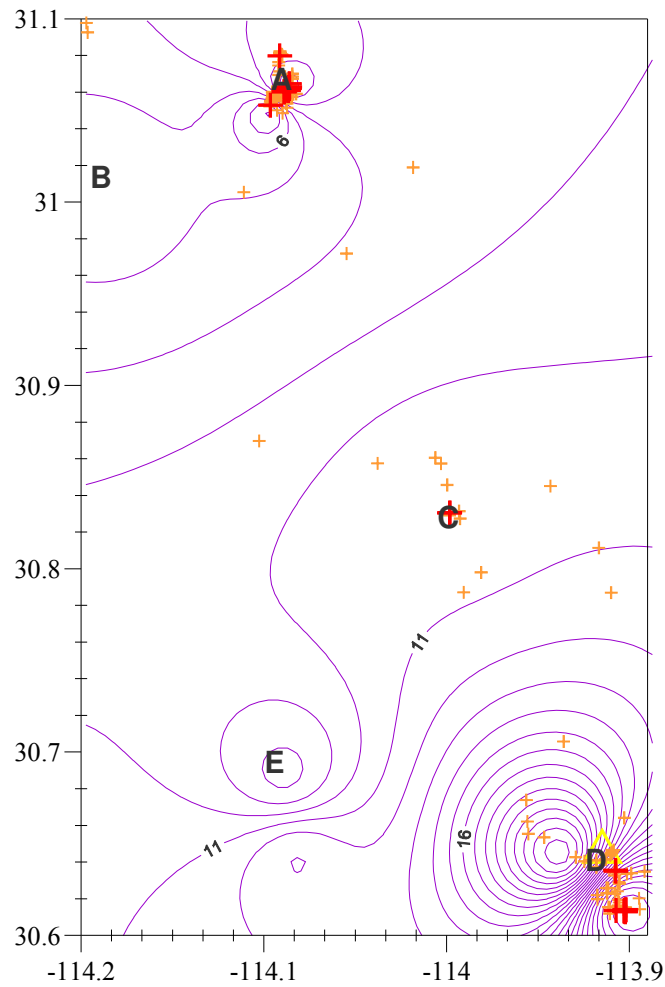


Figura 6.8. Distribución espacial de PMI en la zona de estudio. *A, B, C, D, E* Sitios de muestreo. ++ Ventilas hidrotermales. Δ Volcanes de lodo (Modificado a partir de Canet *et al.*, 2010).

6.3.2.3. Pristano y Fitano

El Pristano y Fitano provienen de la cadena lateral de la clorofila, y dependiendo de las condiciones del ambiente de depósito se favorecerá la preservación de uno sobre otro, por lo que la proporción que guardan entre sí ha sido empleada para determinar algunos parámetros tales como su origen y/o el grado de madurez térmica. La distribución espacial de estos compuestos se presenta en la figura 6.9 respectivamente. En las muestras W6f, E8, W21a, W22 y W26 el isoprenoide predominante es Ph (ver tabla 6.4), por lo que la relación Pr/Ph resulta menor a uno, algunos autores atribuyen el enriquecimiento de Ph a la presencia de organismos metanogénicos (Didyk *et al.*, 1978; Brassell *et al.*, 1981), comunes en ambientes hidrotermales.

Los valores obtenidos para las Pr/nC_{17} y Ph/nC_{18} varían desde 0.52 a 2.83, y 0.52 a 2.40, respectivamente (tabla 6.4), tales valores sugieren que la MO_S contenida en estas muestras se depositó en un ambiente reductor (Akinlua *et al.*, 2007. figuras 6.10). En la figura 6.11 se presenta un diagrama que permite discriminar el origen de dichos compuestos (Scheffler, 2004), las muestras se ubican en el intervalo correspondiente al origen marino, sin influencia de material terrígeno, excepto W18, W26 (sitio D) y W31b. Como se mencionó en párrafos anteriores, estas muestras en particular presentan evidencia de alteración térmica, por lo que la proporción de Ph y nC_{18} disminuye con respecto a Pr y nC_{17} (Ten Haven *et al.*, 1987; Peters y Moldowan, 1993).

6.4. Ácidos grasos

Estos compuestos son precursores de *n*-alcanos (Koike *et al.*, 1992; Barakat y Rullkötter, 1995; El-Sabagh y Al-Dhafeer, 2000), pueden ser producidos por algas (predomina $C_{14}H_{28}O_2$. Cranwell *et al.*, 1987) o por actividad bacteriana (predominan $C_{16}H_{32}O_2$ y $C_{18}H_{36}O_2$. Peters *et al.*, 2005).

Tabla 6.3. Parámetros calculados a partir de la concentración de isoprenoides.

| Muestra | %PMI | % nor-Pr | % Pr | % Ph | Pr/Ph | Pr/nC ₁₇ | Ph/nC ₁₈ |
|-------------------|-------|----------|-------|-------|-------|---------------------|---------------------|
| ^C W1a | 23.51 | 8.97 | 16.94 | 13.90 | 1.22 | 0.92 | 0.76 |
| ^C W1f | 27.37 | 7.33 | 18.24 | 13.39 | 1.36 | 1.03 | 0.84 |
| ^C W1s | 22.76 | 6.95 | 14.98 | 15.55 | 0.96 | 0.81 | 0.73 |
| ^D W2a | 28.56 | 6.31 | 15.51 | 13.47 | 1.15 | 0.87 | 0.73 |
| ^D W2b | 31.31 | 6.56 | 14.80 | 14.24 | 1.04 | 0.89 | 0.86 |
| ^E W3s | 24.80 | 7.29 | 14.72 | 14.24 | 1.03 | 0.75 | 0.74 |
| ^E W3f | 48.69 | 4.86 | 9.26 | 14.24 | 0.65 | 1.35 | 0.88 |
| ^E W4s | 19.89 | 9.84 | 12.66 | 18.04 | 0.70 | 0.58 | 1.03 |
| ^E W4f | 31.68 | 7.63 | 10.44 | 13.80 | 0.76 | 1.06 | 0.52 |
| ^E W5s | 30.59 | 5.07 | 14.32 | 12.11 | 1.18 | 0.80 | 0.60 |
| ^E W5f | 21.16 | 9.41 | 12.64 | 18.15 | 0.70 | 0.57 | 1.09 |
| ^E W6s | 24.95 | 6.60 | 13.99 | 13.48 | 1.04 | 0.75 | 0.60 |
| ^E W6f | 14.74 | 10.63 | 12.78 | 19.32 | 0.66 | 0.52 | 1.08 |
| ^B W14s | 20.39 | 9.93 | 13.29 | 15.80 | 0.84 | 0.61 | 0.84 |
| ^B W14f | 28.01 | 7.29 | 14.22 | 16.16 | 0.88 | 0.72 | 1.10 |
| ^A W18 | 34.01 | 12.46 | 12.50 | 12.01 | 1.04 | 0.92 | 0.78 |
| ^A W18a | 23.63 | 6.91 | 21.69 | 14.02 | 1.55 | 1.16 | 0.93 |
| ^A W18b | 22.24 | 7.80 | 28.73 | 13.05 | 2.20 | 1.85 | 1.03 |
| ^A E1 | 42.20 | 0.00 | 14.64 | 19.08 | 0.77 | 2.16 | 1.10 |
| ^A E3a | 59.32 | 0.00 | 6.17 | 14.69 | 0.42 | 1.01 | 1.07 |
| ^A E3b | 63.30 | 0.00 | 7.29 | 12.29 | 0.59 | 1.16 | 1.13 |
| ^A E7 | 48.85 | 0.00 | 8.57 | 18.05 | 0.47 | 1.52 | 0.95 |
| ^A E8 | 27.86 | 2.61 | 13.38 | 32.48 | 0.41 | 1.39 | 2.31 |
| ^A E9 | 32.87 | 0.00 | 18.12 | 30.09 | 0.60 | 2.83 | 2.40 |
| ^D W20 | 23.74 | 6.48 | 19.68 | 14.25 | 1.38 | 1.01 | 0.87 |
| ^D W20b | 29.12 | 4.15 | 18.12 | 18.79 | 0.96 | 1.23 | 1.25 |
| ^D W21a | 16.05 | 6.11 | 16.99 | 33.20 | 0.51 | 1.38 | 2.16 |
| ^D W22 | 0.00 | 11.33 | 21.26 | 24.49 | 0.87 | 1.01 | 1.12 |
| ^D W26 | 14.39 | 19.98 | 16.42 | 11.69 | 1.40 | 0.66 | 0.93 |
| ^A W30 | 43.20 | 0.00 | 11.06 | 21.86 | 0.51 | 1.88 | 1.21 |
| ^A W31 | 26.48 | 5.32 | 22.05 | 16.13 | 1.37 | 1.46 | 1.09 |
| ^A W31a | 21.22 | 11.29 | 20.40 | 13.11 | 1.56 | 1.02 | 0.93 |
| ^A W31b | 21.32 | 9.91 | 27.03 | 11.52 | 2.35 | 1.53 | 0.91 |
| ^A W31c | 21.69 | 9.60 | 29.02 | 11.76 | 2.47 | 1.82 | 0.98 |
| ^A W31d | 20.46 | 6.56 | 18.61 | 19.94 | 0.93 | 1.03 | 1.22 |
| ^A W31f | 25.90 | 7.46 | 21.60 | 11.98 | 1.80 | 1.25 | 0.76 |
| ^E W34 | 27.54 | 0.00 | 13.94 | 21.27 | 0.66 | 1.07 | 0.88 |

A, B, C, D Sitios de muestreo. %PMI, %nor-Pr, %Pr, %Ph, calculados con respecto del contenido total de isoprenoides en cada muestra

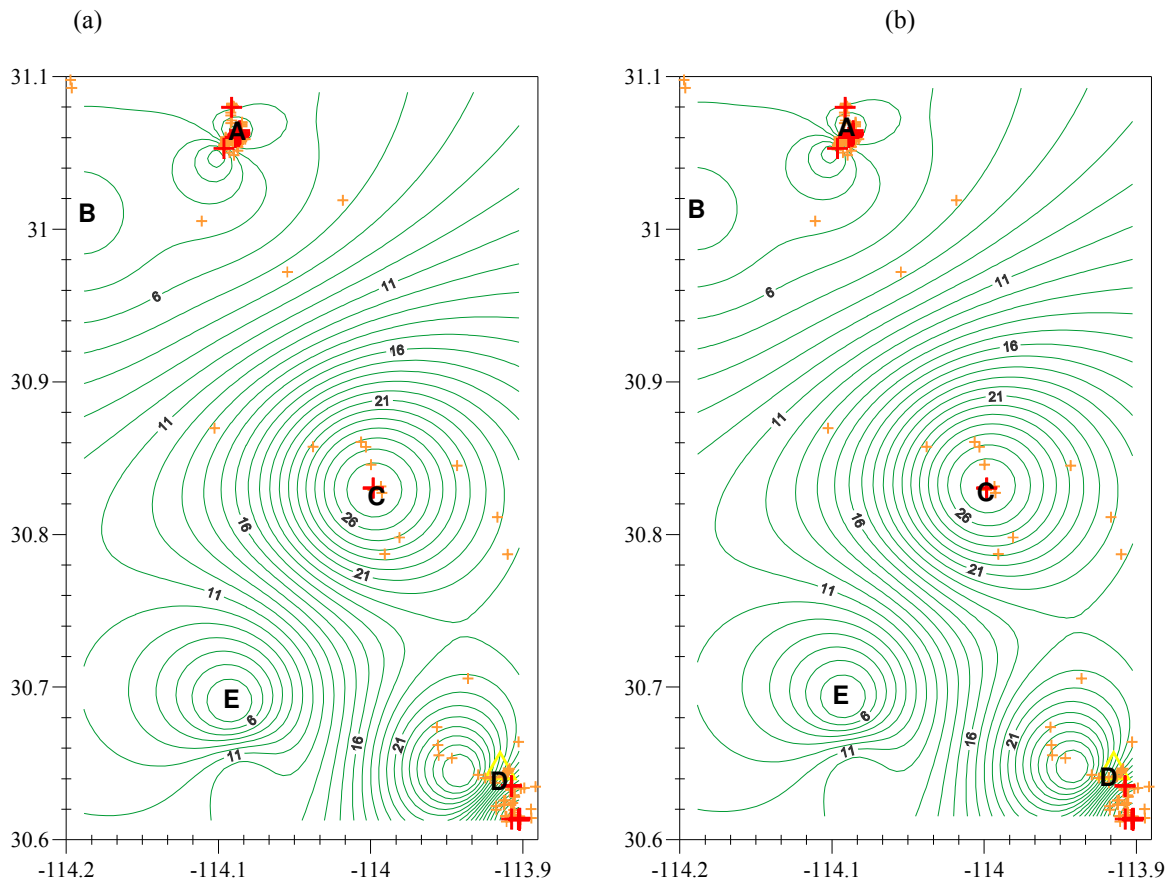


Figura 6.9. (a). Distribución espacial de Pr (ng/g) y (b) Ph (ng/g) en la zona de estudio. Las mayores concentraciones de estos compuestos se observan alrededor de los sitios C y D. **A, B, C, D, E** Sitios de muestreo. +,+ Ventilas hidrotermales. Δ Volcanes de lodo (Modificado a partir de Canet *et al.*, 2010).

En la tabla AIV.1 se presentan los ácidos identificados ($C_9H_{18}O_2$ - $C_{18}H_{36}O_2$) en algunas muestras (W18, W31b, W14s, W14f, W4s, W4f, W5s y W5f), se observa que los compuestos predominantes son $C_{14}H_{28}O_2$ y $C_{16}H_{32}O_2$ (ver ejemplos en anexo IV). Considerando que la distribución de alcanos alifáticos en las muestras W31b, W14 y W5 (sección 6.2.1) indica que están asociadas con sitios de elevada productividad biológica, queda establecido que los ácidos identificados son de origen autóctono.

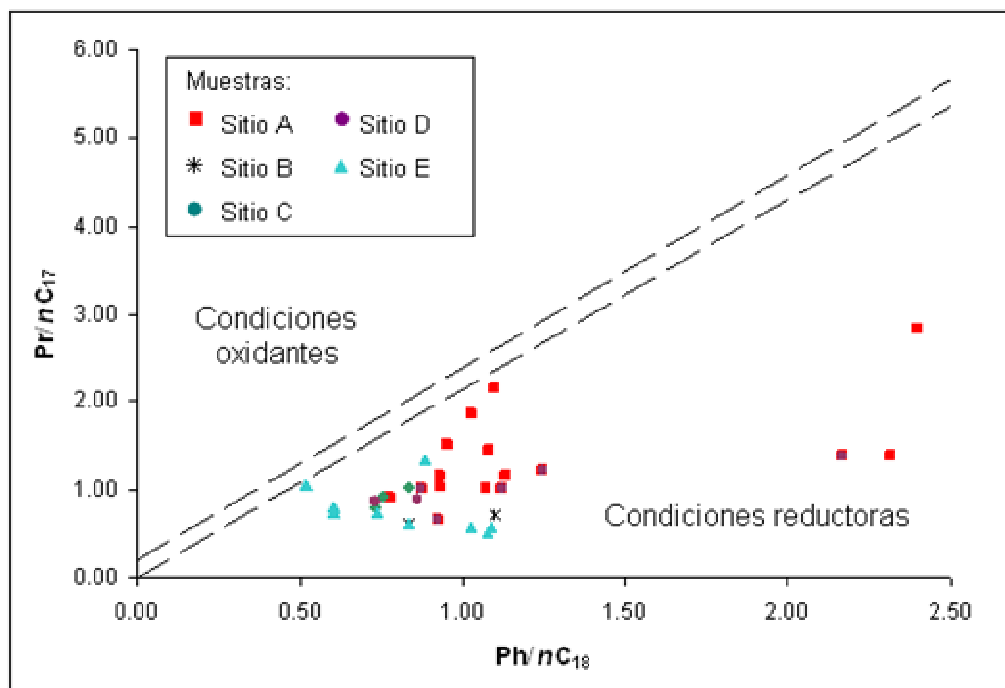


Figura 6.10. Diagrama bivalente Ph/nC_{18} vs Pr/nC_{17} . Las muestras se ubican en la región correspondiente a un depósito bajo condiciones reductoras. El área comprendida entre las líneas punteadas corresponde a un ambiente de depósito mixto/transicional (Akinlua *et al.*, 2007).

6.5. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP's)

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP's) son compuestos formados por anillos bencénicos fusionados que no contienen heteroátomos. De acuerdo a su origen pueden clasificarse en tres tipos (Alberty y Reif, 1988):

- a) **Petrogénicos**: se forman por procesos diagenéticos de baja temperatura que actúan sobre la materia orgánica sedimentaria (MO_S).
- b) **Pirogénicos** (o pirolíticos): resultan tanto de procesos naturales (vulcanismo, alteración hidrotermal o catagénesis de MO_S) así como antropogénicos (combustión de materia orgánica reciente y combustibles fósiles).

c) **Biogénicos**: se generan por procesos biológicos o como producto de etapas tempranas de diagénesis en sedimentos marinos.

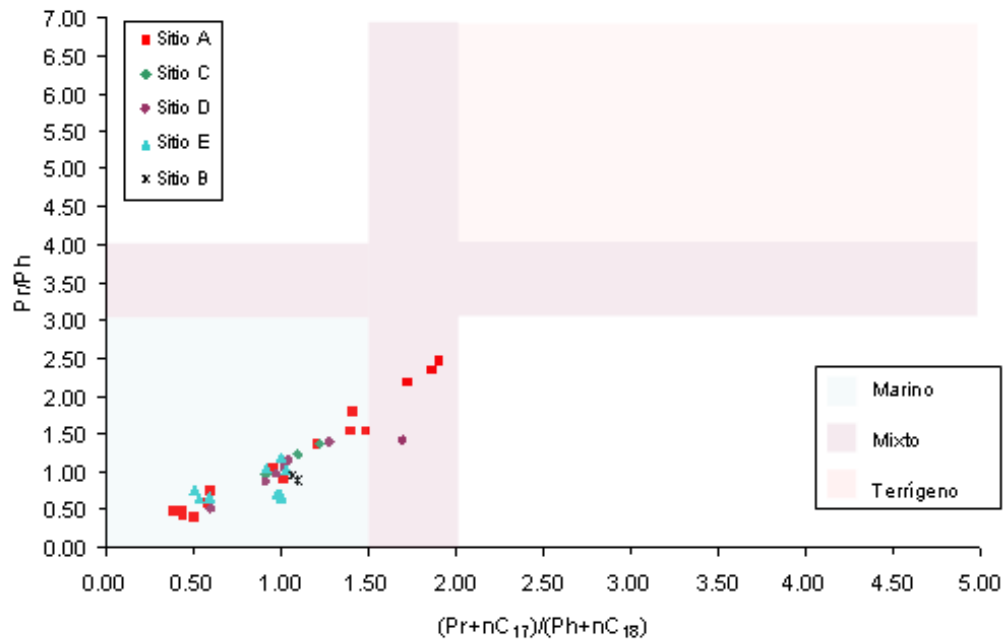


Figura 6.11. Diagrama de discriminación de origen Pr/Ph vs $(Pr+nC_{17})/(Ph+nC_{18})$ (Scheffler, 2004).

En zonas de expansión oceánica, el origen de los HAP's se ha asociado directamente con la alteración de materia orgánica como consecuencia de la actividad hidrotermal. Estos compuestos pueden formarse como resultado de la fragmentación pirolítica y reordenamiento (ciclización y/o aromatización) de precursores biológicos policíclicos tales como esteroides y terpenoides, así como de la deshidrogenación o dealquilación de precursores biológicos (p.e. McCollom *et al.*, 1999).

Los HAP's identificados en las muestras se presentan en el anexo V. Todas las muestras que contienen HAP's proporcionan evidencia de actividad hidrtotermal, éstos compuestos asociados con máximos en nC_{27} o mayores (como ocurre en la mayoría de las muestras del presente estudio, ver sección 6.2.1) indican que los hidrocarburos fueron sometidos a temperaturas elevadas por un periodo corto de tiempo (Whelan y Farrington, 1992).

La presencia de compuestos con dos ó tres anillos, así como el predominio de HAP's metilados, sobre sus homólogos no sustituidos se debe a que su origen es petrogénico ($T < 60^{\circ}\text{C}$). Dicho origen también es sugerido por la asociación de HAP's con $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -Hopanos (Yunker *et al.*, 1991 y 1993). Se identificaron también algunos compuestos con más de tres anillos (estructuras XXI, XXII, XXVI-XXX. Excepto en sitio B), se ha establecido que su origen es pirolítico.

Otro indicador de que la materia orgánica en las muestras ha sido alterada por la actividad hidrotermal es el predominio de los isómeros 2,3,6-, 1,3,6-, 1,3,5-TMN sobre 2, 3, 5-, 1,2,7-, 1, 2, 5-TMN, pues son térmicamente más estables (Radke *et al.*, 1982; Alexander *et al.*, 1995). En el anexo V se un ejemplo de la identificación de TMN's por CG-Ms. En las muestras del sitio B, esta relación se invierte, es decir, los isómeros térmicamente estables son los que se encuentran en menor proporción.

Aunque pertenece al grupo de los HAP's, el perileno (estructura XVIII) es de origen biológico (diatomeas principalmente, ver figuras A.I a, b, c, d), tiene la particularidad de requerir condiciones reductoras, así como de una alta productividad biológica para poder preservarse en los sedimentos (Venkatesan, 1988).

6.6. Biomarcadores

Hopanoides. Se derivan principalmente de los bacteriohopanepolioides, que son lípidos membranales de diferentes tipos bacterianos (Rohmer *et al.*, 1984; Farrimond *et al.*, 1998), principalmente cianobacterias (Schoell, 1992) de ambientes reductores-anóxicos (Peters y Moldowan 1993, Köster *et al* 1997). Son triterpenos pentacíclicos formados a partir de la ciclización de isoprenoides (Ourisson *et al.*, 1979), muy resistentes a la biodegradación y constituyentes comunes de petróleos crudos. El isómero natural presenta la configuración $17\beta(\text{H})-21\beta(\text{H})$ (estructura XXXI) y puede encontrarse en sedimentos recientes. Durante procesos diagenéticos y catagenéticos, la estereoespecificidad de los precursores biológicos se pierde y es generado un isómero termodinámicamente más estable, por lo que el isómero $\alpha\beta$ (estructura XXXII) predomina en MO

alterada térmicamente (Prince *et al.*, 1994). Este compuesto se identificó en todas las muestras de los sitios A (Excepto E1, W30 y W31b), B, C (excepto W1f), D (excepto W2b, W21a, W22, W26) y E (excepto W3s y 4s). En los cromatogramas de las muestras se observó una señal correspondiente a un hopanoide, mismo que no fue posible nombrar dado que no está incluido en la base de datos existente (Anexo VI).

En algunas muestras también se presentan (a nivel de trazas) otros compuestos terpenoides, tales como: 5α 18 α 14 β Colestano y 5α -estigmastano (metil-colestano).

Como consecuencia de la actividad hidrotermal algunos hopanoides son alterados, lo que produce en los mismos algunas insaturaciones y formación de grupos cetónicos (Simoneit, 1994), generando compuestos como los que se observan en las estructuras XXXIII-XXXVI (Apéndice I). Como puede observarse en la estructura XXXVI, este compuesto presenta una insaturación terminal, tal característica es indicadora que el Neogammacer-22(29)-eno fue originado *in situ*, pues los alquenos terminales no son estables durante la migración dentro de fluidos hidrotermales (McKenzie, 1982). Este compuesto se observa en todos los sitios de muestreo, excepto en B. Las muestras específicas que lo contienen se indican en la tabla AVI.2.

A medida que la influencia hidrotermal aumenta, los biomarcadores son transformados en moléculas más pequeñas al perder grupos metilo (CH_3 -); dando como resultado los nor-hopanos (XXXVII-XXXVIII) (Simoneit, 1994). Estos compuestos solo se identificaron en algunas muestras:

- ✓ 29-nor-(17 α (H),21 β (H))-hopano. Muestras E3a, E7 y W21a.
- ✓ 28-nor-(17 α (H),21 β (H))-hopano: W1s, W18, E3b, E8, W31c y W31f.
- ✓ 22, 29, 30-Trisnor-(17 α (H))-hopano: W1a, W1f, W2a, W3f, W4f, W6f.

Es conveniente destacar que tampoco se identificaron este tipo de compuestos en las muestras del sitio B, por lo que es probable que los biomarcadores contenidos en ellas no hayan sido formado *in situ*, y que su presencia se deba al transporte desde –probablemente– el sitio A (ver figura 6.12).

6.7. Compuestos heteroatómicos

Son compuestos que además de contener carbono en su estructura, también incluyen heteroátomos tales como azufre, nitrógeno y oxígeno.

6.7.1. Compuestos sulfurados

El más sencillo de los compuestos sulfurados contenido en muestras de los sitios A-E se identificó como el 1-octadecanetiol (XXXIX). Los tioles son los análogos azufrados de alcoholes y se oxidan con facilidad (Morrison y Boyd, 1998), por lo que solo son estables en ambientes reductores.

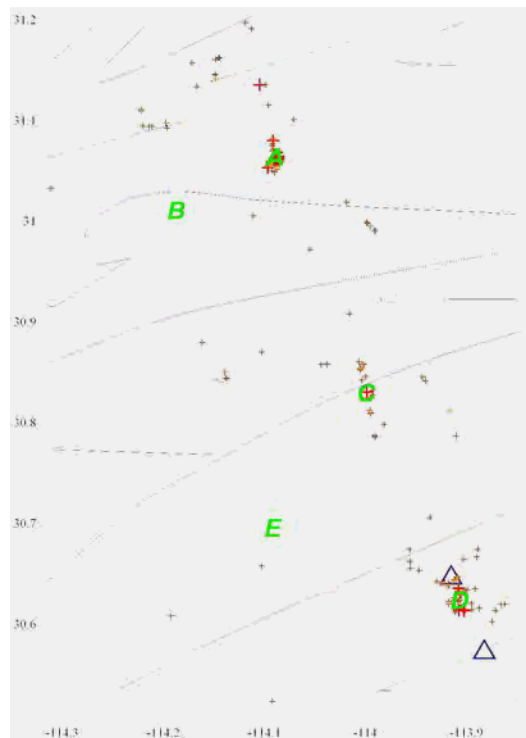


Figura 6.12. Dispersión de sedimentos en la zona de estudio. *A, B, C, D, E* Sitios de muestreo. ++ Ventilas hidrotermales. Δ Volcanes de lodo. ← Vector de transporte. ⇓ Transporte Inter.-cuenca. (Modificado a partir de Carriquiry *et al.*, 2001y Canet *et al.*, 2010).

Se identificó también un compuesto azufrado análogo del criseno (estructura XL, resaltado con líneas más oscuras que el resto de la estructura), que además presenta sustituyentes aromáticos: 2-(o-Hydroxymetilbenzil)naphtho[1,2-b]tiofeno. Ambas condiciones son características de materia orgánica alterada por influencia de actividad hidrotermal (Whelan y Farrington, 1992). Este compuesto se presenta en los sitios A, C y D.

Destacan dos diferencias importantes con respecto al contenido de compuestos heteroatómicos en el sitio B: 1) no se identificó el compuesto análogo del criseno; 2) se identificaron el 4-bromo fenol (XLIII) y 5-bromo indol (XLIV), estos compuestos son secretados por algunos gusanos ¹⁰poliquetos como “arma química” contra depredadores (Yoon *et al.*, 1994).

6.7.2. Compuestos nitrogenados.

En la mayoría de las muestras se identificó un tipo de compuesto nitrogenado que es producto de la degradación de pigmentos fotosintéticos (clorofila a) de origen planctónico: 3-etil-4-metil-maleimida (estructura XLI). Se emplea como indicador de fotosíntesis anoxigénica en la columna de agua (Grice *et al.*, 1996).

6.8. Azufre molecular (S₈)

En los extractos hexánicos de todas las muestras (modo TIC, en el anexo VII se presentan algunos ejemplos) se observa una señal intensa, que de acuerdo con la biblioteca Wiley138 corresponde a azufre molecular (S₈, XLII). No ocurre lo mismo en los demás extractos (AcOEt, MeOH) debido a que la solubilidad del azufre en disolventes orgánicos es a menudo similar a la de los ¹¹alcanos, por lo que su concentración es mayor en disolventes no polares como el hexano. En cromatogramas del sitio B también se observa esta particularidad, lo que puede deberse a las condiciones reductoras

¹⁰ *Nomastus Lobatus*. Phylum: *Annelida*.

¹¹ Puacz, W., Szahun, W., Siepak, J., Sobczyński, T. 2001. Determination of selected sulphur speciation forms in fresh water lakes and bottom sediments. Polish Journal of Environmental . v. 10, n. 5, p. 365-370

sugeridas anteriormente por otros parámetros discutidos en secciones anteriores o al transporte desde el sitio A.

Solo en las muestras de la estación E3 se encontró evidencia complementaria de la presencia de azufre.

6.8.1. Estación E3

En la figura AVII.4 (Anexo VII) se presentan los cromatogramas de las muestras de la estación E3 (extractos hexánicos), en las que se observa una señal intensa que corresponde a azufre molecular (S_8). La presencia de azufre elemental en estas muestras también se hizo evidente por la precipitación espontánea de cristales de color amarillo durante el proceso de secado (figura 6.13). La composición semicuantitativa de dichos cristales se determinó por medio de microanálisis realizado en Microscopio Electrónico de Barrido ¹²(MEB)-EDS con detector de estado sólido, dando como resultado un 83% de S y algunas trazas de Fe para E3a; 84% de S, trazas de Fe y Co para E3b (tabla AVII.1 y figura AVII.14).

Una característica particular de estas muestras se define a partir de la proporción Pr/Ph para E3a (0.42) y E3b (0.59), tales valores indican que existe un enriquecimiento de Ph, que se relaciona con la actividad de organismos metanogénicos (Didyk *et al.*, 1978; Brassell *et al.*, 1981), comunes en zonas con actividad hidrotermal. Tales valores asociados con un alto porcentaje de azufre (%S=2.16. E. Schumilin, comunicación personal) se consideran característicos de condiciones reductoras durante la sedimentación (Peters *et al.*, 1995). En la muestra E7 también se presenta esta asociación (%S=1.08. E. Schumilin, comunicación personal) (Pr/Ph= 0.47).

¹² MEB-EDS del Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra y Mariales (UAEH) con el Apoyo del Dr. Juan Hernández Ávila.

6.9. Análisis elemental (C, H)

El análisis de C, H y O indica el potencial de generación de la materia orgánica en sedimentos. La composición elemental está en función del tipo de MO y de la madurez térmica. Para las muestras del presente estudio solo fue posible determinar el contenido de carbono e hidrógeno. Los valores obtenidos se presentan en la tabla 6.5

La proporción de $^{13}\text{C}/\text{H}$ en las muestras W31 y W22 es similar a la del kerógeno tipo I ($\text{H}/\text{C} > 1.25$), que tiende a producir rápidamente hidrocarburos líquidos y está constituido principalmente por proteínas y lípidos. En el extremo opuesto se encuentran las muestras W1f-W4f, cuya relación C/H (< 0.5) es similar a la del kerógeno tipo IV, sin potencial para generar hidrocarburos. El resto de las muestras presenta una composición similar a la del kerógeno tipo II, que tiende a generar hidrocarburos bajo condiciones reductoras.

¹³ Análisis llevados a cabo por Dra. Yolanda Marmolejo Santillán, en el Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

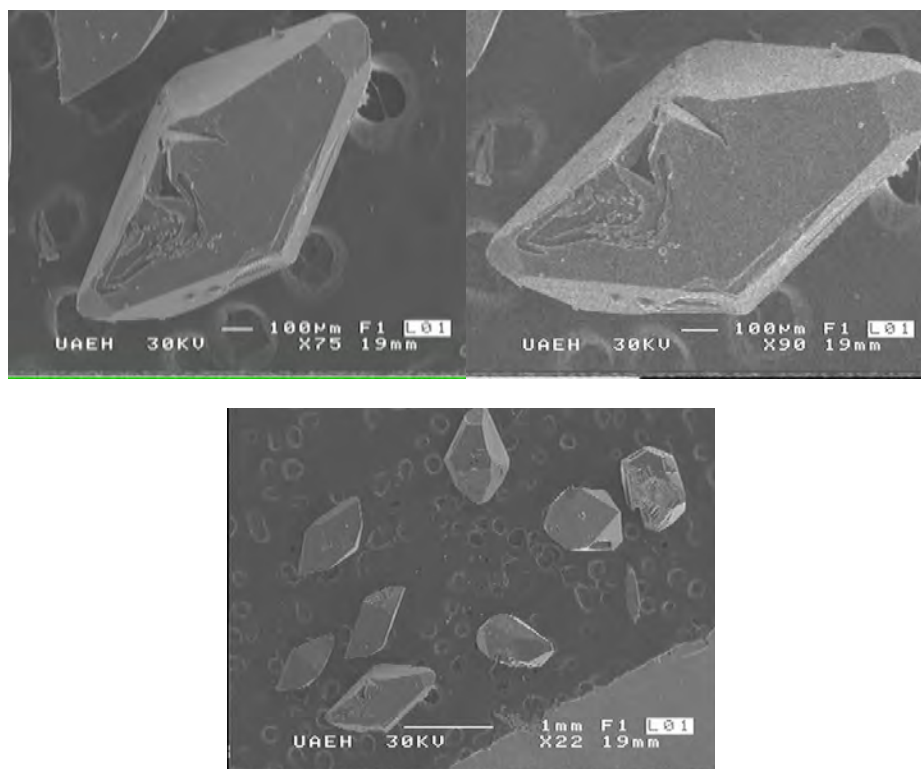


Figura 6.13. Imágenes de MEB de los cristales de azufre elemental precipitados durante el proceso de secado de las muestras E3a y E3b.

Tabla 6.5. Porcentaje de Carbono e Hidrógeno en bitumen. Las muestras está agrupadas en orden decreciente con respecto al valor obtenido de la proporción H/C.

| Muestra | %H | %C | H/C | Muestra | %H | %C | H/C |
|---------|------|------|------|---------|------|------|------|
| W31b | 3.35 | 1.59 | 2.11 | W26 | 1.52 | 2.08 | 0.73 |
| W31f | 1.23 | 0.63 | 1.95 | W31a | 2.81 | 4.05 | 0.69 |
| W21a | 1.69 | 0.88 | 1.92 | W31 | 2.84 | 4.15 | 0.68 |
| E3a | 2.15 | 1.18 | 1.82 | W1a | 3.24 | 4.89 | 0.66 |
| W31c | 1.60 | 0.90 | 1.78 | E9 | 2.93 | 4.55 | 0.64 |
| W22 | 2.11 | 1.47 | 1.44 | W5f | 1.10 | 1.75 | 0.63 |
| W2b | 2.74 | 2.44 | 1.12 | W30 | 3.20 | 5.30 | 0.60 |
| W31d | 4.64 | 4.24 | 1.09 | W3s | 0.43 | 0.76 | 0.57 |
| W18a | 0.95 | 0.87 | 1.09 | W1f | 0.54 | 1.20 | 0.45 |
| E1 | 3.74 | 4.04 | 0.93 | W34 | 1.03 | 2.43 | 0.42 |
| W20b | 2.91 | 3.32 | 0.88 | E7 | 2.09 | 5.21 | 0.40 |
| W14f | 2.32 | 2.82 | 0.82 | E8 | 2.48 | 8.93 | 0.28 |
| W20 | 0.42 | 0.57 | 0.74 | W4f | 2.34 | 8.82 | 0.27 |

7. Conclusiones

El contenido total de materia orgánica (MO_T) en todos los sitios de muestreo corresponde a un valor bajo, probablemente debido a que al tratarse de sedimentos superficiales, la MO_S contenida en ellos (principalmente de origen bacteriano y algáceo) es muy susceptible a sufrir biodegradación.

La cuantificación del contenido de bitumen y su relación con el contenido de MO_T proporcionó la primera evidencia de la alteración térmica de las muestras, pues en algunas de ellas, éste representa más del 20% del total de MO_T , lo que sugiere que su grado de madurez es considerable.

La composición del bitumen consta principalmente de hidrocarburos alifáticos en algunos casos con influencia terrígena. Debido a que la longitud de los núcleos obtenidos resultó insuficiente para destacar las diferencias del aporte de origen continental antes y después del represamiento del Río Colorado.

El cálculo de la concentración individual de los alcanos a partir de estándares, así como de la relación que guardan con sus homólogos insaturados (isoprenoides), permitió establecer que la composición de bitumen en las muestras resulta ser una mezcla de MO_S de origen diverso (principalmente marino con influencia terrígena) y con diferentes grados de madurez, lo que también resulta evidente por la relación Pr/Ph, la presencia de HAP's de origen pirolítico y petrogenético, la presencia de biomarcadores (insaturados, reducidos, funcionalizados y demetilados) y la proporción elemental H/C en el bitumen .

Para las muestras del sitio A (ubicado al NE de la Cuenca Wagner) y D se observó una correlación directa entre la temperatura del sedimento y la proporción de alcanos ligeros (nC_{14} - nC_{20}) con respecto a los más pesados. Esta tendencia también se observa en la concentración de nC_{17} y nC_{18} , mientras que la concentración de alcanos de peso intermedio a elevado (nC_{25} - nC_{33}) presenta una correlación inversa.

La identificación de un isoprenoide particular, el PMI, que regularmente se asocia con la presencia de organismos del phylum *Crenarchaeota*, cuya temperatura óptima de crecimiento oscila entre 75 a

105° C, podría considerarse como una aproximación de la temperatura a la que ocurren los procesos de alteración de la MO_s en la zona de estudio.

Los compuestos heteroatómicos extraídos de las muestras (tioles y 2-(o-Hidroximetilbenzyl)naphto[1,2-b]tiofeno), así como la evidencia de S₈ en casi todos los cromatogramas de gases, y en el caso particular de las muestras de la estación E3 (tomada en el depocentro de la Cuenca Consag), precipitación espontánea de cristales azufre sugieren condiciones reductoras en el ambiente de depósito e influencia considerable de la actividad hidrotermal sobre la alteración de MO_s.

Aunque se identificaron algunos grupos de compuestos relacionados con procesos de alta temperatura, resulta evidente que la mayoría de ellos han sido transportados fuera del sitio donde se originaron. Tal condición se refleja en la variabilidad que se observa en el grado de madurez de la MO_s en sitios muy cercanos entre sí, lo que puede atribuirse a su removilización y transporte como consecuencia de la interacción con fluidos hidrotermales, así como los procesos de dispersión de los sedimentos.

Referencias Bibliográficas.

- Aguilar-Campos, C. 2007. Sísmica de reflexión en el alto Golfo de California. Tesis de Maestría en Ciencias Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE), Baja California, México.
- Aguilar-Campos, C., González-Escobar, M., Martín-Barajas, J.A. 2008. Geometría de la Cuenca Wagner, Golfo de California, a partir de sísmica de reflexión. *GEOS Unión Geofísica Mexicana*. v. 28, n. 3, p. 1-11.
- Alberty, R.A., Reif, A.K. 1988. Standard chemical thermodynamic properties of polycyclic aromatic hydrocarbons and their isomer groups. I. Benzene series. *Journal of Physical and Chemical References Data*. v. 17, p. 241-253.
- Albrecht P., Ourisson, G. 1971. Biogenic substances in sediments and fossils. *Angew. Chem.internat. Edit.* 10, p. 209-286.
- Alexander, R., Kagi, R. I., Rowland, S. J., *et al.*, 1995. The effects of thermal maturity on distribution of dimethylnaphthalenes and trimethylnaphthalenes in some ancient sediments and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49: 385-395.
- Alison, E.C. 1964. Geology of the area bordering the Gulf of California. *En: Marine Geology of the Gulf of California: A Symposium*. American Association of Petroleum Geologists Memoir. v.3, p. 3-29.
- Aloisi, G., Bouloubassi, I., Heijs, S.K., Pancost, R.D., Pierre, C., Sinninghe Damsté, J.S., Gottschal, J.C., Forney, L.J., Rouchy, J. M. 2002. CH₄-consuming microorganisms and the formation of carbonate crusts at cold seeps. *Earth and Planetary Science Letters*. v. 203, p. 195-203.
- Álvarez, L. G., Suárez-Vidal, F., Mendoza-Borunda, R., González-Escobar, M. 2009. Bathymetry and active geological structures in the Upper Gulf of California. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*. v. 61, n. 1, p. 129-141.
- Anderson, C.A., Durham, J.W., Shepard, F.P., Natland, M.L., Revelle, R. 1950. 1940 E. W. Scripps Cruise to the Gulf of California. *The Geological Society of America Memoir*, 43.
- Angeles-Cruz, C. A., Flores-Castro, K., Rojas-Lima, S., López- Ruiz, H., Torres-Valencia, J. M., Esquivel-Macías, C. 2004. Caracterización de materia orgánica en sedimentos jurásicos de la Sierra Madre Oriental (Hidalgo y Puebla): implicaciones paleoambientales. *Revista de la Sociedad Química de México*. v. 48, n. 2. p. 125.
- Angelier, J., Colletta, B., Chorowicz, J., Ortlieb, L., Rangin, C. 1981. Fault tectonics of the Baja California peninsula and the opening of the Sea of Cortez, Mexico. *Journal of Structural Geology*. v. 3, p. 347-357.
- Aragón-Arreola, M. 2006. Structural evolution of basins in the Northern and Central Gulf of California. Implications for rift kinematics and strain accommodation. Tesis de Doctorado, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE), Baja California, México.
- Aragón-Arreola, M., Martín-Barajas, A. 2007. Westward migration of extension in the northern Gulf of California, Mexico. *Geology*. v. 35, p. 571-574.
- Atwater, T. 1970. Implications of plate tectonics for the Cenozoic tectonic evolution of western North America. *Geological Society of America Bulletin*. v.81, p. 3513-3536.
- Baba, J., Peterson, C.D., Schrader, H.J. 1991a. Modern finegrained Sediment in the Gulf of California during the last century. *En: The Gulf and Peninsular Province of the Californias*. Dauphin, J.P., Simoneit, B.R.T. (Eds.). American Association of Petroleum Geologists Memoir. v. 47, p. 569-587.
- Baba, J., Peterson, C.D., Schrader, H.J. 1991b. Fine-grained terrigenous Sediment supply and dispersal in the Gulf of California during the last century. *En: The Gulf and Peninsular Province of the Californias*. American Association of Petroleum Geologists Memoir. v. 47, p. 589-602.
- Bailey, N. J. L., Jonson, A. M. y Rogers, M. A. 1973a. Bacterial degradation of crude oil: Comparison of field and experimental data. *Chemical Geology*. v. 11. p. 203-211.
- Bailey, N. J. L., Jonson, A. M. y Rogers, M. A. 1973a. Bacterial degradation of crude oil: Comparison of field and experimental data. *Chemical Geology*. v. 11. p. 203-211.
- Bailey, N. J. L., Krouse, H. R., Evans, C. R., Evans, C. R. y Rogers, M. A. 1973b. Alteration of crude oils by water and bacteria – evidence from geochemical and isotope studies. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. v. 57. p. 1276-1290.
- Barakat, A.O., RullKötter, J. 1995. Extractable and bound fatty acids in cores sediments from the Nördlinger Ries, southern Germany. *Fuel*. v. 74, p. 416-25.
- Barret T. L., Jambor J. L. (eds.). 1988. *Seafloor Hydrothermal Mineralization*. The Canadian. Mineralogist, Special Publication. v. 26, 460p
- Baumgartner, T. R., Ferreira, V., Schrader, H. J. 1991. Varve formations in the Central Gulf of the California: a reconsideration of the origin dark laminae from the 20th century varve record. *En: The Gulf and Peninsular Province of the Californias*. American Association of Petroleum Geologists Memoir. v. 47, p. 617-635.

- Bazylnski, D.A., Farrington, J.W., and Jannasch, H.W., 1988. Hydrocarbons in surface sediments from a Guaymas Basin hydrothermal vent site. *Organic Geochemistry*, 12:547-558.
- Beal, C.H. 1946. Reconnaissance of the geology and the oil possibilities of Baja California. Geological Society of America Memoir. v. 31, 138p.
- Becker, K. 1981. Heat flow studies of the spreading center hydrothermal processes. Dissertation, Universidad of California, San Diego. Scripps Institution of Oceanography. 149p.
- Becker, K., Von Herzen, R. P. 1983. Heat flow on western East Pacific Rise at 21°N. *Journal of Geophysical Research*. v. 88, p. 1057-1066.
- Berner, R. A. 1964. Distribution and diagenesis of sulphur in some seiments from the Gulf of California. *Marine Geology*, v. 1, n. 2, p. 117-140.
- Birosta, E., Canet, C., Tauler, E., Alfonso, P., Prol-Ledesma, R. M., Camprubí, A., Melgarejo, J.C. 2008. Estudio mineralógico de los sedimentos de las Cuencas de Wagner y Consag, Golfo de California México. *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, v. 9, p. 55-56.
- Blumer, M., Guillard, R.R.L., Chase, T., 1971. Hydrocarbons of marine phytoplankton. *Marine Biology*. v. 8, p. 183-189.
- Blumer, M., 1975. Curtisite, idrialite and pendletonite, polycyclic aromatic hydrocarbon minerals: their composition and origin. *Chemical Geology*, v. 16, p. 245-256.
- Bordenave, M. L. 1993. *Applied petroleum geochemistry*. Editions Technip, Paris. 524p.
- Brassell, S. C., Eglinton, G., Maxwell, J. R., Philp, R. P. 1978. Natural background of alkanes in the aquatic environment. In: Hultzinger, O., Van Lelyveld, I. H., Zoeteman, b. C. J. (Eds.), *Aquatic Pollutants*. Pergamon, Oxford, p. 69-86.
- Brassell, S. C., Wardroper, A. M. K., Thomson, I. D., Maxwell, J. R. and Eglinton, G. 1981. Specific acyclic isoprenoids as biological markers of methanogenic bacteria in marine sediments. *Nature*. v. 290, p. 693-696.
- Brault, M., Simoneit, B. R. T., Marty, J. C., Saliot, A. 1988 Hydrocarbons in waters and particulate material from hydrothermal environments at the East Pacific Rise, 13°N. *Organic Geochemistry*. v. 12, n. 3, p. 209-219.
- Bray, E. E. and Evans, E. D. 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 22, p. 2-15.
- Brooks, J. D. 1970. The use of coals as indicators of occurrence of oil and gas. *APEA Journal (Australia)*. v. 10, n. 2, p. 35-50.
- Canet, C., Prol-Ledesma, R. M. 2007. Mineralizing processes at shallow submarine hydrothermal vents: Examples from Mexico. *Geological Society of America Special Papper*. v. 42, p. 359-376.
- Canet, C., Prol-Ledesma, R. M., Dando, P. R., Vázquez-Figueroa, V., Shumilin, E., Birosta, E., Sánchez, A., Robinson, C. J., Camprubí, A., Tauler, E. 2010. Discovery of massive seafloor seepage along the Wagner Fault, northern Gulf of California. *Sedimentary Geology*. v. 228, n. 3-4, p. 292-303.
- Carriquiry, J.D. 1993. Dynamics of Sedimentation in the deltaic system of the Colorado River. *Proc. 2nd Int. Mtg. Geology of the Baja California Peninsula*. Ensenada, Baja California.
- Carriquiry, J.D., 2001. Sedimentation in the northern Gulf of California after cessation of the Colorado River discharge. *Sedimentary Geology*. v. 144, p. 37-72.
- Carriquiry, J.D., Cupul, M., A.L., Castro C., P.G. 1992a. Anomalía en el balance Sedimentario en el delta del Río Colorado. *GEOS, Unión Geofísica Mexicana*. v. 12, p. 15.
- Carriquiry, J.D., Cupul, M., A.L., Ortiz, C., E. 1992b. Flujos de Sedimentos y nutrientes en la desembocadura del Río Colorado durante mareas muertas. *GEOS, Unión Geofísica Mexicana*. v. 12, p. 16
- Carriquiry, J. D., Sánchez, A. 1999. Sedimentation un the Colorado River delta and upper Gulf of California after nearly a century of dicharge loss. *Marine Geology*. v. 158, p. 125-45.
- Carriquiry, J. D., Sánchez, A., Camacho-Ibar, F. 2001. Sedimentation in the northern Gulf of California after cessation of the Colorado River discharge. *Sedimentary Geology*. v. 144, p. 37-62.
- Case, T. J., Cody, M. L. 1983. Synthesis: pattern and process in island biogeography. En: Case, T. J. y Cody, M. L. (Eds.) *Island Biogeography in the Sea of Cortez*. University of California Press. P. 307-341.
- Castro, R. R., Méndez, O., Pérez-Vertti, A., Mendoza, A., Inzunza, L. 2007. Seismicity in the Gulf of California Region Recorded by the NARS-Baja Array: Preliminary Results. *American Geophysical Union (AGU) Joint Assembly, Acapulco, México, 22-25th May 2007*.
- Clifton, C. G., Walters, C. C., Simoneit, B. R. T. 1990. Hydrothermal petroleums from Yellowstone National Park, Wyoming, U.S.A. *Applied Geochemistry*. v. 5, p. 169-191.
- Connan, J., Restle, A., Albretch, P. 1980. Biodegradation of crude oil in the Aquitaine Basin. En: *Advances in Organic Geochemistry 1979* (eds. A. G. Douglas y J. R. Maxwell). Pergamon Press. p. 1-7.

- Corliss, J. B., Dymond, J., Gordon, L. I., Edmond, J. M., Von Herzen, P. Ballar, R. D., Green, K. Williams, D., Bainbridge, A., Crane, K., Van Andel, T. H. 1979. Submarine thermal springs on the Galapagos Rift. *Science*. v. 203, n. 4385, p. 1073-1083.
- Corrigan, D., Kloos, C. S., O'connor, C., Timoney, R.F. 1973. Alkanes from four species of Sphagnum moss. *Phytochemistry*. v. 12, p. 213-214.
- Cranwell, P. A., Eglinton, G and Robinson, N. 1987. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments-2. *Organic Geochemistry*. v. 11, p. 513-527.
- Curiale, J. A. 1993. Oil to source rock correlation: concepts and case studies. En: Engel, M. H., Macko, S. A. (Eds.), *Organic Geochemistry: Principles and Applications*. Plenum, NY, p. 473-490.
- Curray, J. R., Moore, D. G., Aguayo, E. J. 1979. Leg 64 seeks evidence on development of basins. *Geotimes*. v. 24, n. 7, p. 18-20.
- Curray, J. R., Moore, D. G., Kelts, K., Einsele, G. 1982. Tectonics and geological history of the passive continental margin al the tip of Baja California. Initial reports of the Deep Sea Drilling Project. U.S. Government Printing Office. Washington, D.C. v. 64, p. 1089-1116.
- Daesslé, L. W., Carriquiry, J. D., Camacho-Ibar, v., Ramos, S. E. 2001. On how the erosion of the colorado river delta affects the Sediment geochemistry of the northern Gulf of California. *Earth System Processes - Global Meeting* (June 24-28, 2001).
- Degens, E., Ross, D. A. 1969. *Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea*. New York, Springer-Verlag, 600p.
- Delgado-Argote, L.A. 2000. Evolución Tectónica y Magmatismo Neógeno de la Margen Oriental de Baja California Central. Tesis Doctoral. Universidad Nacional Autónoma de México. 175p.
- Delgado-Argote, L.A., López-Martínez, M., Perrillat, M.C. 2000. Geologic reconnaissance and Miocene age of volcanism and associated fauna from Sediments of Bahía de los Angeles, Baja California, central Gulf of California. En: Delgado Granados, H., *et al.* (Eds.), *Cenozoic tectonics and volcanism of Mexico*. Geological Society of America Special Paper. v. 334, p. 111-121.
- De la Lanza-Espino, G. 1991. *Oceanografía de mares mexicanos*. AGT Editor, S. A., México. 569 p.
- De Leeuw, J. W., Sinnighé-Damsté, J. S., Klok, J., Schenck, P. A., Boon, J. J. 1985. Biogeochemistry of Gavish Sabkha sediments. I. Studies on neutral reducing sugars and lipid moieties by gas chromatography-mass spectrometry. En: *Hypersaline Ecosystems*. (Eds.) G. M. Friedman y W. E. Krumbein. Springer-Verlag, Berlín. v. 53, p. 350-367.
- DeMets, C.A. 1995. Reappraisal for seafloor spreading lineations in the Gulf of California: Implications for the transfer of Baja California to the Pacific Plate and estimates of Pacific North America plate motion. *Geophysical Research Letters*. v. 22, p. 3545-3548.
- Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C., Eglinton, G., 1978. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*. v. 272, p. 216-222.
- Edmond, J. M., Von Damm, K. L., McDuff, R. E., Measures, C. I. 1982. Chemistry of hot springs on the East Pacific Rise and their effluent dispersal. *Nature*. v. 297, p. 187-191.
- Eglinton G. (1969) *Organic Geochemistry. The Organic Chemist's Approach*. In *Organic Geochemistry, Methods and Results* (Edited by Eglinton G. and Murphy M. T. J.), p. 20-73, Springer, Berlin.
- El-Sabagh, S.M., Al-Dhaffer, M.M. 2000. Occurrence and distribution of *n*-alkanes and *n*-fatty acids in Saudi Arabian crude oils. *Petroleum Science and technology*. v. 18, p.743-754
- Elvert M., Suess E., and Whiticar M. J. (1999) Anaerobic methane oxidation associated with marine gas hydrates: superlight C-isotopes from saturated and unsaturated C₂₀ and C₂₅ irregular isoprenoids. *Naturwissenschaften* 31, 1175-1187.
- Eglinton G. (1969) *Organic Geochemistry. The Organic Chemist's Approach*. In *Organic Geochemistry, Methods and Results* (Edited by Eglinton G. and Murphy M. T. J.), p. 20-73, Springer, Berlin.
- Elvert, M., Suess, E., Whiticar, M. J. 1999. Anaerobic methane oxidation associated with marine gas hydrates: superlight C-isotopes from saturated and unsaturated C₂₀ and C₂₅ irregular isoprenoids. *Naturwissenschaften*. v. 86, p.295-300.
- Elvert, M., Suess, E., Greinert, J., Whiticar, M. J. 2000. Archaea mediating anaerobic methane oxidation in deep-sea sediments at cold seeps of the eastern Aleutian subduction zone. *Organic Geochemistry*. v. 31, p. 1175-1187.
- Espinosa-Cardena, J.M. 2003. Tectonic implications of gravity anomalies in the northern Gulf of California and Salton on trough rift systems. *Cordilleran Section - 99th Annual Meeting*.
- Farrimond, P., Fox, P.A., Innes, H.E., Miskin, I.P., Head, I.M. Bacterial sources of hopanoids in recent sediments: improving our understanding of ancient hopane biomarkers. *Ancient Biomolecules*. v. 2, p.147-166.

- Fenby, S.S and Gastil, R.G. 1991. Geologic-Tectonic Map of the Gulf of California and Surrounding Areas. En: *The Gulf and Peninsular Provinces of the Californias*, AAPG Bulletin Bulletin.Memoir. v. 47, p. 79-83.
- Flores-Castro, K., Pérez-Angeles, C. D., Angeles-Cruz, C. A., Gibson, R., Pérez-Moreno, F., Ramírez-Cardona, M., Esquivel-Macías, C. 2009. Interpretación de biomarcadores en rocas evaporíticas de la región de San Nicolás, Estado de Hidalgo. *Actas INAGEQ*, v.15, n. 1, p. 7-12
- Fowler, M.G. 1992. The influence of *Gloeocapsomorpha prisca* on the organic geochemistry of oils and organic-rich rocks of late Ordovician age from Canada. En: *Early Organic Evolution: Implications for mineral and energy resources*. Schidlowski, M., Golubik, S. Kimberly, M. y Trudinger, P.A. (Eds.):Springer, Berlin. p. 336-356.
- Frez, J., and González, J. J. 1991. Crustal Structure and Seismotectonics of Northern Baja. En: Dauphin, J. P. y Simoneit, B. R. T. (eds.). *The Gulf and Peninsular Provinces of the Californias*. American Association of Petroleum Geologists. v. 47, p. 261-283.
- Gagosian, R. B., Peltzer, E. T. 1986. The importance of atmospheric input of terrestrial organic matter to deep sea sediments. *Organic Geochemistry*. v. 10, p. 661-669.
- Galimov, E. M., Kodina, L. A. 1981. organic matter in oceanic sediments of high thermogradient (DSDP Leg 64, Gulf of California). *Advances in Organic Geochemistry*. p. 431-437.
- Galimov, E. M., Kodina, L. A., Bogacheva, M. P., Shirinsky, v. G. 1982. Organic geochemical studies of samples from Deep Sea Drilling Project Leg 64, Gulf Of California: sites 474, 477, 478, 479, and 481. En: *Initial reports of the Deep Sea Drilling Project*. Curray, J. R., Moore, D. G. *et al.*, (Eds.). U. S. Government Printing Office, Washington, D. C. v. 64, n.2, p. 819-836.
- Gaudette, H. E., Flight, W. R., Toner, L. y Folger, D. W. 1974. An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. *Journal of Sedimentary Petrology*. v. 44, n. 1, p. 249-253.
- Geissman, T. A., Sim, K. Y., Murdoch, J. 1967. Organic minerals: Picene and chrysene as constituents of the mineral curtisiite (idrialite). *Experientia*, v. 23, p. 793-794.
- Gelpi, E., Schneider, H., Mann, J., Oró, J. 1970. Hydrocarbon of geochemical significance in microscopic algae, *Phytochemistry*. v. 9, p. 603-612.
- Gieskes, J.M., Simoneit, B.R.T., Brown, T, Shaw, T, Wang, Y.-C, and Magenheim, A., 1988. Hydrothermal fluids and petroleum in surface sediments of Guaymas Basin, Gulf of California: a case study. *Canadian Mineralist*. v. 26, p. 589-602.
- Gilbert, D., Summerhayes, C.P. 1982. Organic facies and hydrocarbon potential in the Gulf of California. En: *Initial Reports of the Deep Sea Project*, v. 64, n. 2, p. 865-870.
- González-Escobar M., Aguilar-Campos, C., Suárez-Vidal, F., Martín-Barajas, A. 2009. Geometry of the Wagner basin, upper Gulf of California based on seismic reflections. *International Geology Reviews*. v. 51, n. 2, p. 133-144.
- González-Escobar, M., Suárez-Vidal, F., Hernández-Pérez, J. A., Martín-Barajas, A. 2010. Seismic reflection based evidence of a transfer zone between the Wagner and Consag basins: implications for defining the structural geometry of the northern Gulf of California. *Geo-Marine Letters*. DOI 10.1007/s00367-010-0204-0.
- Graham, U.M., Bluth, G.J., and Ohmoto, H., 1988. Sulfide-sulfate chimneys on the East Pacific Rise, 11° and 13° N latitudes. Part 1: mineralogy and paragenesis. In *Seafloor Hydrothermal Mineralization* (eds. Barret, T.J., and Jambor, J.L.). 26, p. 487-504.
- Grice, K., Gibbison, R., Atkinson, J. E., Schwark, L., Eckardt, C. B., Maxwell, J. R. 1996. Maleimides (1H-pyrrole-2,5-diones) as indicators of anoxygenic photosynthesis in ancient water columns. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 60, p.39-13-24.
- Grijalva, N., Cox, C. S., Melo, F. 1987. Investigación de la energía geotérmica en la depresión de Wagner en el Golfo de California, latitud 31°00' al 31°15' y longitud 113°50' al 114°10'. Comisión Federal de Electricidad, México.
- Grossi, v., Baas, M., Schogt, N., Klein Breteler, W.C.M., De Leeuw, J.W., Rontani, J.F., 1996. Formation of phytadienes in the water column: myth or reality? *Organic Geochemistry*. v. 24, p. 833-839.
- Grossi, v.; Hirschler, A.; Raphel, D.; Rontani, J.-F.; De Leeuw, J.W.; Bertrand, J.-C., 1998. Biotransformation pathways of phytol in recent anoxic sediments. *Organic Geochemistry*. v. 29, p. 845-861.
- Harada, N., Handa, N., Fukuchi, M., Ishiwatari, R. 1995. Hydrocarbon record of a marine sediment core from Lutzow-Holm Bay. Antarctica. *Proc. NIPR Symp. Polar Biol*. v.8, p.163-176.
- Hein, J. R., Yeh, W. 1979. Some effects of hydrothermal activity at the intersection of spreading centers and fracture zones in the Gulf of California. *Geological Society of America, Abstracts with Programs*. v. 11, n. 7, p. 442.
- Henley, R. W., Ellis, A. J. 1983. Geothermal systems, ancient and modern. A geochemical Review. *Earth sciences Reviews*. v. 19, n. 1, p. 1-50.
- Hernández-Pérez, J.A. 2008. Estructura y estratigrafía en las cuencas Wagner y Consag, Golfo de California, a partir de sísmica de reflexión. Tesis de Maestría en Ciencias, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE), Baja California, México.

- Hoffmann, C.F., Foster, C.B., Powell, T.G., Summons, R.E., 1987. Hydrocarbon biomarkers from Ordovician sediments and the fossil alga *Gloeocapsomorpha prisca*. *Zalessky, 1917. Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 51, p. 2681-2697.
- Humphris, S. E., Herzig, P. M., Millar, D. J., Alt, J. C., Beckert, K., Brown, D., Brüggmann, G. Chiba, H., Bouquet, Y., Gemmell, J. B., Guerin, G., Hannington, M. D., Hola, N. G., Honores, J. J., Itturino, G. J., Knott, R., Ludwig, R., Nakamura, K., Petersen, S., Reysenbach, A. L., Rona, P. A., Smith, S., Sturz, A., Tivey, M. K., y Zhao X. 1995. The internal structure of an active sea-floor massive sulphide deposit. *Nature*. v. 377, p. 713-716.
- Hunt, J.M., 1979. *Petroleum Geochemistry and Geology*. 2da. edición San Francisco (W.H. Freeman). 743p.
- Hurtado-Artunduaga, A.D. 2002. Modelo estructural de de Cuenca de Wagner en el Golfo de California basado en sísmica de reflexión multicanal. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México. 109p.
- Hurtado-Artunduaga, A.D., González-Fernández, A., Martín-Barajas, A., Contreras, J. P. y Mortera-Gutiérrez, C. 2004. Modelo estructural de la Cuenca de Wagner (Golfo de California) a partir de sísmica de reflexión. *Geos, Unión Geofísica Mexicana*. v. 22. p. 172.
- Jeng, W.L., Huh, C. A., 2008. A comparison of sedimentary aliphatic hydrocarbon distribution between East China Sea and southern Okinawa Trough. *Continental Shelf Research*. v. 28, p. 582-592.
- Johnson, R. W., Calder, J. A. 1973. Early diagenesis of fatty acids and hydrocarbons in a salt marsh environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 37, p. 1943-1955.
- Kartsev, A. A., Vassoevich, N. B., Geodekian, A. A., Neruchev, S. G. y Sokolov, v. A. 1971. The principal stage in formation of petroleum. *Proceedings of th 8th Petroleum Congress*. v. 2. p. 3-11.
- Kawka, O. E., Simoneit, B. R. T. 1988. Hydrothermal effects on organic matter: A synthesis of results from the Guaymas Basin study. *Symposium on Organic Matter in Hydrothermal systems, maturation migration and biogeochemistry. Third Chemical Congress of North America, Toronto, Canada*.
- Kawka, O. E., Simoneit, B. R.T. 1990. Polycyclic aromatic hydrocarbons in hydrothermal petroleum from the Guaymas Basin spreading center. *Applied Geochemistry*. v. 5, p. 17-27.
- Kawka, O. E., Simoneit, B. R.T. 1994. Hydrothermal pyrolysis of organic matter in Guaymas Basin: I. Comparison of hydrocarbon distributions in subsurface sediments and seabed petroleum. *Organic Geochemistry*. v. 22, n. 6, p. 947-978
- Kendrick, J. W. 1982. Petroleum-generating potential of sediment on the Gulf of California. *En: Initial reports of the Deep Sea Project*. v. 64, n.2, p. 871-875.
- Kenig, F., Sinninghe Damsté, J.S., de Leeuw, J.W., Huc, A.Y. 1995. Occurrence and origin of mono-, di- and trimethylalkanes in modern and Holocene cyanobacterial mats from Abu Dhabi, United Arab Emirates. *Geochimica et Cosmochimica*. v. 59, p. 2999-3015.
- Kissinm Y. v. 1993. Catagenesis of light acyclic isoprenoids in petroleum. *Organic Geochemistry*. v. 20, p. 1077-1090.
- Knopoff, L., Pilant, L. 1966. A proposal for a seismological study of the Gulf of California. *Geofísica Internacional*, v. 6, n. 1, p. 1-21.
- Koike, L., Reboucas, L.M., Reis, FDAM *et al.*, 1992. Naphtenic acids from crude oils of Campos Basin. *Organic Geochemistry*. v. 18, p. 851-860
- Kolattukudy P. E. (Ed.) 1976. *Chemistry and biochemistry of natural waxes*. Elsevier, Amsterdam.
- Kvenvoldekn., A., Rapp, J. B., Golan-Bac, M., Hostettlerf, D. 1987. Multiple sources of alkanes in Quaternary oceanic sediment of Antarctica. *Organic Geochemistry*. v.11, p. 291-302.
- Kvenvolden, K. A., Golan-Bac, M., Rapp, J. B. 1987. Hydrocarbon geochemistry of sediments offshore from Antarctica: I. Wilkes Land Continental Margin. *En: The Antarctic Continental Margin: Geology and Geophysics of Offshore Wilkes Land*. Circum-Pacific Council for Energy and Natural Resources. Eitrtreim, S. L., Hampton, M. A. (Eds.). Earth Science Series 5A, p. 205-213.
- Kvenvolden, K.A., Simoneit, B.R.T. 1987. Petroleum from Northeast Pacific Ocean Hydrothermal systems in Escanaba Trough and Guaymas Basins. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v. 71, n. 5, p. 580.
- Kvenvolden, K.A., Simoneit, B.R.T. 1990. Hydrothermal derived petroleum: Examples from Guaymas Basin, Gulf of California and Escanaba Trough, North East Pacific Ocean. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. v. 74, p. 223-237.
- Lalou, C. 1983. Genesis of ferromanganese deposits: Hydrothermal origin. *En: Hydrothermal Processes at Seafloor Spreading Centers*. Proceedings of a NATO advanced Research Institute. Conf. Serv. IV, Marine Sciences, v. 12, p. 503-534.
- Lalou, C., Bricchet, E., Rekinian, R. 1985. Age datind of sulphide deposits from axial and off-axial structures on the East Pacific Rise near 12° 50'N. *Earth and Planetary Sciences letters*, v. 75, n. 1, p. 59-71.

- Landry, W. R. 1976. Reconnaissance of hot springs in northern Baja California. San Diego State Geology Department Undergrad. Res. Rep. v. 28, n. 2, p. 1-51.
- Larson, P.A. 1970. Near bottom studies of the East Pacific Rise crest and tectonic of the mouth of the Gulf of California. Dissertation. University of California, 188p.
- Kvenvoldkn., A., Rapp, J. B., Golan-Bac, M., Hostettlerf, D. 1987. Multiple sources of alkanes in Quaternary oceanic sediment of Antarctica. *Organic Geochemistry*. v.11, p. 291-302.
- Larson, P.A. 1970. Sea floor-spreading in the Gulf of California. *Trans American Geophysical Union (EOS)*. v. 51, n. 4, p. 330
- Larson, P.A., Mudie, J.D., Larson, L. 1972. Magnetic anomalies and fracture-zone trends in the Gulf of California. *Geological Society of America Bulletin*, v. 83, n. 11, p. 3361-3368.
- Lavín, M.F., Godínez, v.M., Alvarez, L.G. 1998. Inverse-estuarine features of the Upper Gulf of California. *Estuarine, Coastal Shelf Science*. v. 47, n.6, p. 769-795.
- Lawver, L.A. 1975a. Heat flow in the Gulf of California. En: *Second United Nations Symposium on Development and Use of Geothermal Resources*, San Francisco.
- Lawver, L.A. 1975b, 1975. The history of geothermal observations in the Gulf of California. *CIBCASIO Memories*, v. 1. p. 46-68.
- Lawver, L.A., Williams, D.L., Von Herzen, R. P. 1975. A major Geothermal Anomaly in the Gulf of California. *Nature*, v. 257, n. 5521, p. 23-28.
- Lein, A.Y., Konova, N.I., Listsyn, A.P. 1989. New data on the nature of petroleum of the Guaymas hydrothermal rift system (Gulf of California). *Doklady Adademii Nauk, SSSR*, v. 305, n. 1, p. 207-211.
- Levi, S., Riddihough, R. 1985. Why are marine magnetic anomalies suppressed over sedimented spreading centers? *Geology*. v. 14, n. 8, p. 651-654.
- Lichtfouse, E., Derenne, S., Mariotti, A., Largeau, C. 1994. Possible algal origin of long chain odd n-alkanes in immature sediments as revealed by distributions and carbon isotope ratios. *Organic Geochemistry*. v. 22, p. 1023-1027.
- Lipiatou, E., Saliot, A. 1991. Fluxes and transport of anthropogenic and natural polycyclic aromatic hydrocarbons in the western Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*. v. 32, p. 51-71.
- Lisitsyn, A.P., Bogdanov, A., Zonenshayn, L.P., Kuz'Min, M.I., Podrazhankiy, A.M. 1989. "Black smokers" in the Gulf of California. *International Geology Reviews*, v. 31, n. 6, p. 541-555.
- Lonsdale, P. 1980. Hydrothermal plumes and baritic sulfide mounds at a Gulf of California spreading center. *Trans American Geophysical Union (EOS)*. v. 61, p. 995.
- Lonsdale, P. 1984. Hot vents and hydrocarbon seeps in the Sea of Cortez. *Oceanus*. v. 27, n. 3, p. 21-24.
- Lonsdale, P. 1989. Geology and tectonic history of the Gulf of California. En: Winterer, D. and Hussong, M. (eds.). *The Eastern Pacific Ocean and Hawaii*. The Geology of North America Geological Society of America, Boulder, CO. p. 499-521.
- Lorring, D. H. y Rantala, R. T. T. 1977. Geochemical Analyses of Marine Sediments and suspended Particulate Matter. Fisheries and Marine Service. Technical Report 700, 44p.
- McDonald, K. C., Becker, K., Spiess, F. N., Ballard, R. D. 1980. Hydrothermal heat flux of the "Black smoker" on the East Pacific Rise. *Earth and Planetary Science letters*. v. 48, p. 1-7.
- Mackenzie, A. S., 1982. A hydrothermal plume remobilizes sedimentary organic matter. *Nature*. v. 295, n. 21, p. 187.
- Madigan, M. T., Martinko, J. M., Parker, J. 2003. *Brock: Biología de los microorganismos*. 10ª edición. Pearson-Prentice-Hall, Madrid.
- Magenheim, A., Gieskes, J. 1989. Evolution of hidrothermal alteration of surface sediments of Guaymas Basin and Escanaba Trough. *Trnasactions, American Geophysical Union (EOS)*. v. 70, n. 43, p. 1397
- Martín-Barajas, A., Delgado-Argote, L.A. 1995. Monografía Geológico-Minera de Baja California. Secretaría de Desarrollo del Gobierno del Estado de Baja California, Mexicali, Baja California, Mexico, 112 p.
- Matsueda, H . 1986. Chemical studies on marine large particles with special reference of carbon cycle in the ocean. Ph.D thesis, Nagoya University, 234 p (unpublished).
- Matsumoto, G. I., Matsumoto, E., Sasaki, K., Watanukki, K. 1992. Geochemical features of organic matter in sediment cores from Liitzow-Holm Bay, Antarctica. En: *Organic Matter, Productivity, Accumulation, and Preservation in Recent and Ancient Sediment*, J. K. Whelan And J. W. Farrington (eds.), New York, Columbia Univ. Press, 142-175.
- Matsumotog, I. 1993. Geochemical features of the McMurdo dry valley lakes, Antarctica. *Physical and Biogeochemical Processes in Antarctic Lakes*, ed. by W. J. Greene And E. I. Freidman. Washington, D.C. *Antarct. Res. Ser.* v. 59, p. 95-118 .

- Maynowski, L., Rospondek, M. J., Reckendorf, R. M., Simoneit, B. R. T. 2002. Phenylidibenzofurans and phenylidibenzothiophenes in marine sedimentary rocks and hydrothermal petroleum. *Organic Geochemistry*. v. 33, p. 701–714.
- McCullom, T. M., Simoneit, B. R. T., Shock, E. L. 1999, Hydrous pyrolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and implications for the origin of PAH in hydrothermal petroleum. *Energy and Fuels*, v. 13, p. 401–410.
- Merewether, R. M., Olson, M. S., Lonsdale, P. 1985. Acoustically detected hydrocarbon plumes rising from 2 Km depths in Guaymas Basin, Gulf of California. *Journal of Geophysical Research*, v. 90 (B4): p. 3075-3085.
- Merinero Palomares, R. 2008. Procesos mineralógicos y geoquímicos en chimeneas submarinas de carbonatos metanógenos del Golfo de Cádiz: biogeomarcadores framboidales de sulfuros y oxihidróxidos de hierro. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias geológicas, Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad Complutense de Madrid. 203 p.
- Meyers, P. A., Leenheer, M. J., Kawka, O. E., Trull, T. W. 1984. Enhanced preservation of marine-derived organic matter in Cenomanian black shales from the southern Angola Basin. *Nature*. v. 312, p. 356-359.
- Michaud, E., Calmus, T., Royer, J.-Y., Sosson, M., Bandy, B., Mortera-Gutiérrez, C., Dymont, J., Bigot-Cormier, F., Chabert, A., Bourgeois, J., 2007. Right-lateral active faulting between southern Baja California and the Pacific plate: The Tosco-Abreojos fault, in: Alaniz-Álvarez, S.A., Nieto-Samaniego, A.F. (Eds.), *Geology of México: Celebrating the Centenary of the Geological Society of México*. Geological Society of America Special Paper 422, p. 287–300.
- Milliman, J. K., Meade, R. H. 1983. World-wide delivery of river Sediment to the oceans. *Geology*. v. 21, p. 1-21.
- Morrison, R. T., Boyd, R. N. 1998. Química Orgánica. 5ta edición. Addison Wesley Longman. México. 1474p
- Morrison R. I. 1969. Soil Lipids. En: *Organic Geochemistry, Methods and Results* (Edited by Eglinton G. and Murphy M. T. J.), 558-575, Springer, Berlin
- Nachmanr, . J. 1985. Unusual predominance of even-carbon hydrocarbons in a Antarctic food chain. *Lipids*. v. 20, p. 629-633.
- Nagy, E. A. and Stock, J. M., 2000. Structural controls on the continent-ocean transition in the northern Gulf of California. *Jornual of Geophysical Research*. v.105, n. 16, p. 251-16,269.
- Nichols P. D., Volkman J. K., Palmisano A. C., Smith G. A., and C W. D. 1988. Occurrence of an isoprenoid C₂₅ di-unsaturated alkene and high neutral lipid content in Antarctic sea-ice diatom communities. *J. Phycol.* v. 24, p. 90-96.
- Nishimura, M., Baker, E.W., 1986. Possible origin of n-alkanes with a remarkable even to odd predominance in recent marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 50, p. 299–305.
- Nix, R. K. 2004. The Gulf of California. A physical, geological and biological study. Teaching Units for Science Educators. University of Dallas, Texas. Disponible en línea: http://www.utdallas.edu/~rnix/MAT-SE_Units/gulf_cal.pdf.
- Okuda, T. 1964. Some problems for the determination of organic carbon in marine sediments. *Boletín del Instituto Oceanográfico de la Universidad de Oriente*. v. 3, p. 106-117.
- Orem, W. H., Spiker, E. C., Kotra, K. 1990. Organic matter in hydrothermal metal ores and hydrothermal fluid.
- Ortega-Osorio, A., Paez-Osuna, F. 1989. Composición geoquímica y mineralógica de los depósitos hidrotermales de la Dorsal del Pacífico Mexicano (21°N) y la Cuenca de Guaymas. *Geofísica Internacional*. v. 28, n. 4, p. 737-262.
- Ortlieb, I. 1991. Quaternary shoreline along the northeastern Gulf of California; geochronological data and neotectonic implications. En: *Studies of Sonoran Geology*. Geological Society of America Bulletin Special Paper. v.254, p. 95-120.
- Oudin, E. 1983. Les cheminees hidrotermales de haute temperatura de la Ride Est- Pacifique (21°N). En: *Les Sources Hydrothemales Oceaniques*. Oceanis Ser doc. Oceanogr., Paris, v. 9, n. 5, p. 445-450.
- Ourisson, G., Albrecht, P., Rohmer, M. 1979. The hopanoids. *Pure & Appi. Chemistry*. v.51, p. 709—729.
- Pancost, R.D., Bouloubassi, I., Aloisi, G., Sinninghe Damsté, J.S., 2001a. Three series of non isoprenoidal dialkyl glycerol diethers in cold-seep carbonate crusts. *Organic Geochemistry*. v. 32, p. 695–707.
- Pancost, R.D., Hopmans, E.C., Sinninghe Damsté, J.S., 2001b. Archaeal lipids in Mediterranean cold seeps: molecular proxies for anaerobic methane oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 65, p.611–1627.
- Pancost, R.D., Sinninghe Damsté, J.S., de Lint, S., van der Maarel, M.J.E.C., Gottschal, J.C., The Medinaut Shipboard Scientific Party. 2000 Biomarker evidence for widespread anaerobic methane oxidation in Mediterranean sediments by a consortium of methanogenic archaea and bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*. v. 66, p.1126-1132.
- Paredes, T. 1920. El petróleo en algunas islas del Golfo de California. *Bol. Petróleo*, v. 9, n. 5, p. 403-415.
- Parson, L.M., Walker, C.L., Dixon, D.R. (eds.), 1995, *Hydrothermal vents and processes*: Geological Society Special Publication 87, 411 p.

- Pencer, J.E., Normark, W.R. 1989. Neogene plate-tectonic evolution of the Baja California Sur continental margin and the southern Gulf of California, Mexico. En: Winterer, E.L., Hussong, D.M., Decker, R.W. (Eds.), *The Eastern Pacific Ocean and Hawaii*. Geological Society of America, Boulder, Colorado, USA, p. 489–497.
- Pérez, G.A. 1980. Exploración petrolera de la porción noroccidental del Golfo de California. Boletín de la Asociación Mexicana de Geofísicos de Exploración. v 21, p. 81–128.
- Pérez-Cruz, G. 1982. Algunos resultados de la investigación geológico-geofísica en la porción noroccidental del Golfo de California: Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros. v. 34, p. 71–77.
- Pérez-Cruz, G.A. 1982. Evolución geológica, interpretación geofísica y perspectivas petroleras de la provincia “San Felipe-Tiburón, Golfo de California”. Ingeniería Petrolera, v. 22, n. 2, p. 20-32.
- Pérez-Tinajero, C. 2007. Sísmica de reflexión en el Desierto de Altar, Sonora, México. Tesis de Maestría. Centro de Investigación Científica y Educación Superior de Ensenada (CICESE). Ensenada, Baja California, México.
- Persaud, P. 2003. Images of early continental breakup in and around the Gulf of California and the role of basal shear in producing wide plate boundaries. Ph.D. Thesis, California Institute of Technology, 144 pp.
- Persaud, P., Stock, J. M., Steckler, M., Martín-Barajas, A., Diebold, J. B., Gonzalez-Fernandez, A., Mountain, G., 2003. Active deformation and shallow structure of the Wagner, Consag and Delfin Basins, Northern Gulf of California, Mexico. *Journal of Geophysical Research*, v. 108, (B7):2355. doi:10.1029/2002JB001937.
- Peters, K.E., Simoneit, B.R.T. 1982. Rock-eval pyrolysis of quaternary sediments from Leg 64, sites 479 and 480, Gulf of California. En: *Initial Reports of the Deep Sea Project*, v. 64, n. 2, p. 925-931.
- Peters, K. E., Moldowan, J. M. 1993. *The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. v. 1. Prentice Hall. New Jersey. 363 p.
- Peters, K.E., Clark, M.E., das Gupta, U., McCaffrey, M.A., Lee, C.Y. 1995. Recognition of a Infracambrian source rock based on biomarkers in the Bagehwala-1 oil, India. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. v. 79, p. 1481-1494
- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005, *The Biomarker Guide, Volume 2: Biomarkers and isotopes en the environment and the human history*. Cambridge University Press, United Kingdom. 1155p.
- Phillips, R.P. 1964. Seismic refraction studies in Gulf of California. En: *Marine Geology of the Gulf of California –a symposium*. The American Association of Petroleum Geologists Memoir, v. 3, p. 90-121.
- Philp, R. P. 1993. Oil-oil and oil-source rock correlations: techniques. En: Engel, M. H., Macko, S. A. (Eds.), *Organic Geochemistry: Principles and Applications*. Plenum, NY, p. 445-460.
- Powell, T. G., and McKirdy, D. M., 1973. The effect of source material, rock type and diagenesis on *n*-alkane content of sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*. v. 37, p. 623-633.
- Price, L.C. 1976. Aqueous solubility of petroleum as applied to its origin and primary migration. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v. 60, p. 213-244.
- Price, L.C., Wenger, L.M., Ging, T., Blount, C.W. 1983. Solubility of crude oil in methane as a function of pressure and temperature. *Organic Geochemistry*, v. 4, p. 201-221.
- Prince, R. C., Elmendorf, D. L., Lute, J. R., Hsu, C. S., Halt, C. E., Senius, J. D., Dechert, G. J., Douglas, G. S., Butler, E. L. 1994. 17 α (H),21 β (H)-hopane as conserved internal marker for estimating the biodegradation of crude oil. *Environmental Science and Technology*. v. 28, p. 142-145.
- Puacz, W., Szahun, W., Siepak, J., Sobczyński, T. 2001. Determination of selected sulphur speciation forms in fresh water lakes and bottom sediments. *Polish Journal of Environmental*. v. 10, n. 5, p. 365-370.
- Radke, M., Welte, D. H., Willsch, H., 1986. Maturity Parameters Based on Aromatic Hydrocarbons: Influence of the Organic Matter Type. *Organic Geochemistry*. v. 10, p. 51–63.
- Rohmer, M., Bouvier-Nave P., Ourisson, G. 1984. Distribution of hopanoid triterpenes in prokaryotes. *Journal of General Microbiology*. v. 130, p. 1137-1150.
- Roldán-Quintana, 1982. Recursos minerales del Golfo de California y costas adyacentes. En: *Simposio sobre el medio ambiente del Golfo de California*. Memoria Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, publicación especial, v. 37, p. 167-169.
- Rona, P. A., Boström, K., Laubier, L., Smith, K. L. (eds.). 1983. *Hydrothermal processes at Seafloor Spreading Centers*. Plenum Press, New York
- Rona, P.A. 1988. Hydrothermal mineralization at oceanic ridges. *Canadian Mineralogist*, v. 26, p.431-465.
- Rona, P.A., Boström, K., Laubier, L., Smith, K.L., Jr. (Eds.), 1983. *Hidrothermal Processes at Seafloor Spreading Centers: New York* (Plenum).
- Rullkötter, J., Welte, D. H. 1981. Maturation of organic matter in areas of high heat flow: A study of sediments from DSDP Leg 63, offshore California, and Leg 64, Gulf of California. En: Bjoroy, M. *et al.* (ed.) *Advances in Organic Geochemistry 1981*. New York, Wiley, p. 438-448.

- Sánchez, Z., Couch, R.W., Ness, G.E., Dauphin, J.P. 1986. Crustal structure and thermal implications of the northern Gulf of California from spectral analysis of marine magnetic anomalies. *Trans American Geophysical Union (EOS)*, v. 67, 44, p. 1209.
- Sánchez, Z., Calderón, G., Couch, R.W., Ness, G.E. 1990. Estructura de la corteza en el norte del Golfo de California basada en el análisis espectral de anomalías magnéticas. En: *Resúmenes VIII Congreso Nacional de Oceanografía*. Escuela de Ciencias del Mar, U.A.S. p. 32.
- Sánchez-Guillén, L, 2004, Estructura de la cuenca de Wagner y la Falla Cerro Prieto en el Golfo de California mediante el análisis de datos sísmicos de reflexión multicanal. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería, Tesis de Licenciatura, 55 p.
- Sanchez-Zamora, O., Doguin, P., Couch, R.W., Ness, G.E. 1991. Magnetic anomalies of the Northern Gulf of California: structural and thermal interpretations. En: Dauphin, J.P., Simoneit, B.R. (eds) *The Gulf and Peninsular provinces of the Californias*. American Association of Petroleum Geologists Memoir 47, p. 377–401.
- Scalan, R. S. and Smith, J. E. 1970. An improved measure of the odd-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 34, p. 611-620
- Scheffler, K. 2004. Reconstruction of sedimentary environment and climate conditions by multi-geochemical investigations of Late Palaeozoic glacial to postglacial sedimentary sequences from SW-Gondwana. Universidad Rheinische Friedrich-Wilhelms, Facultad de Matemáticas y Ciencias naturales, Tesis doctoral. 213p.
- Schoell, M., McCaffrey, M. A., Fago, F. J., Moldowan, J. M. 1992. Carbon isotopic compositions of 28,30-bisnorhopanes and other biological markers in a Monterey crude oil. *Geochimica et Cosmochimica acta*. v. 56, p. 1391
- Schouten S., van der Maarel M. J., Huber R., and Sinninghe Damsté J. S. (1997) 2,6,10,15,19-pentamethylcosenes in *Methanolobus bombayensis*, a marine methanogenic archaeon, and in *Methanosarcina mazei*. *Organic Geochemistry*. v. 26, p. 409-414.
- Schouten, S., Van der Maarel, M.J.E.C., Huber, R., Sinninghe Damsté, J.S. 1997. 2,6,10,15,19-pentamethylcosenes in *Methanolobus bombayensis*, a marine methanogenic archaeon, and in *Methanosarcina mazei*. *Organic Geochemistry*. v. 26, p. 409-414.
- Schwartzlose, R. A., Alvarez-Millán, D., Brueggeman, P. (Eds.). 1991. *Golfo de California, Bibliografía de Ciencias Marinas*. Instituto de Investigaciones Oceanológicas, Universidad Autónoma de Baja California, 425p.
- Scott, S.D., 1997. Submarine hydrothermal systems and deposits. En: *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. Barnes, H.L.(ed.) 3ra Edición. John Wiley and Sons, USA, p. 797–875.
- Seewald, J.S., Seyfried, W.E., Thornton, E.C. 1990. Organic-rich sediment alteration: an experimental and theoretical study at elevated temperatures and pressures. *Applied Geochemistry*. v. 5, n.1-2, p. 193-209.
- Shepard, F. P. 1950. Part III Submarine topography of the Gulf of California. En: *1940 E. W. Scripps cruise to the Gulf of California*. Geological Society of America Memoir. v. 43, p. 1-32.
- Shiea, J., Brassell, S.C., Ward, D.M., 1990. Mid-chain branched mono- and dimethyl alkanes in hot spring cyanobacterial mats: a direct biogenic source for branched alkanes in ancient sediments? *Organic Geochemistry*. v. 15, p. 223–231.
- Simoneit, B. R. T. 1978. The organic chemistry of marine sediments. En: *Chemical Oceanography* Riley, J.P., and Chester, R. (Eds.), 2nd ed., v. 7. New York (Academic Press), 233-311.
- Simoneit, B. R. T. 1982a. The composition sources and transport of organic matter to marine sediments – the chemical approach. In: *Proceedings of the Symposium of Marine Geochemistry in to the Eighties* (eds. Thompson, J. A. J. y Jamieson, D.). Natural Research Council of Canada, Ottawa. p. 82-112.
- Simoneit, B.R.T. 1982b. Shipboard organic geochemistry and safety monitoring, Leg. 64, Gulf of California. En: *Initial reports of the Deep Sea Drilling Project*, v. 64, p. 723-728.
- Simoneit, B. R. T. 1983. Organic matter maturation and petroleum genesis: Geothermal versus hydrothermal. In: *The Role of Heat in Development of Energy and Mineral Resources in the Northern Basin and Range Province*. Geothermal Research Council Special Report. No. 13. Davies California. p. 215-241.
- Simoneit, B. R. T. 1984. Organic matter in the troposphere. III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States. *Atmospheric Environment*, v. 18, p. 51-67.
- Simoneit, B. R. T. 1984a. Hydrothermal effects on organic matter – High versus low temperature components. En: *Advances on Organic Geochemistry 1983*. *Organic Geochemistry*. v. 6. p. 857-864.
- Simoneit, B. R. T. 1984b. Effects of hydrothermal activity on sedimentary organic matter: Guaymas Basin, Gulf of California –petroleum genesis and protokerogen degradation. In: *Hydrothermal Processes at the Sea Floor*

- Spreading Centers (eds. Rona, P. A., Böstrom, K., Laubier, L. y Smith, K. L. Jr.) NATO-ARI Series Plenum Press. p. 453-474.
- Simoneit, B. R. T. 1985. Application of molecular marker analysis to vehicular exhaust for source reconciliations. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. 22, p. 203-233.
- Simoneit, B. R. T. 1985a. Hydrothermal petroleum: Genesis migration and deposition in Guaymas Basin, Gulf of California. *Canadian Journal of Earth Sciences*. v. 22. p. 1919-1929.
- Simoneit, B. R. T., 1986. Characterization of organic constituents in aerosols in relation to their origin and transport: a review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. 23, p. 207-237.
- Simoneit, B.R.T. 1988. Petroleum generation in submarine hydrothermal systems: an update. *Canadian Mineralogist*, v. 26, p. 827-840.
- Simoneit, B. R. T. 1990. Petroleum generation, an easy and widespread process in hydrothermal systems: an overview. *Applied Geochemistry*. v. 5. p. 3-15.
- Simoneit, B. R. T. (ed.), 1990a. Organic matter in hydrothermal systems—maturation, migration and biogeochemistry. *Applied Geochemistry*. v. 5, p. 1-248.
- Simoneit, B. R. T. 1994. Lipid/Bitumen maturation by hydrothermal activity in sediments of Middle Valley, Leg 1391. Mottl, M.J., Davis, E.E., Fisher, A.T., Slack, J.F. (Eds.). *Proceedings Of The Ocean Drilling Program, Scientific Results*. v. 139, p. 447-465.
- Simoneit, B. R. T., Mazurek, M. A., Brenner, S., Crisp, P. T. y Kaplan, I. R. 1979. Organic geochemistry of recent sediments from Guaymas Basin, Gulf of California. *Deep Sea Research*. v. 26A. p. 879-891.
- Simoneit, B. R. T. y Lonsdale, P. F. 1982. Hydrothermal petroleum in mineralized mounds at the seabed of Guaymas Basin. *Nature*. v. 295. p. 198-202.
- Simoneit, B. R. T., Mazurek, M. A. 1982. Characterization of organic matter of the troposphere-II. Natural background of biogenic lipids matter in aerosols over the rural western United States. *Atmospheric Environment*, v. 16, p. 2139-2159.
- Simoneit, B. R. T. y Philp, R. P. 1982. Organic geochemistry of lipids and kerogen and the effects of basalt intrusions on unconsolidated oceanic sediments: sites 477, 478 and 481, Guaymas Basin, Gulf of California. In: Initial reports of the Deep Sea Drilling Project, 64 (eds. Curray, Moore, D. G. *et al.*). U. S. Government Printing Office, Washington, D. C. p. 883-904.
- Simoneit, B. R. T., Philp, R. P., Jenden, P. D. y Galimov, E. M. 1984. Organic Geochemistry of Deep Sea Drilling Project sediments from the Gulf of California –hydrothermal effects of unconsolidated diatom ooze. *Organic Geochemistry*. v. 7. p. 173-205.
- Simoneit, B. R. T., Summerhayes, C. P., Meyers, P. A. 1986. Sources and hydrothermal alteration of organic matter in Quaternary sediments: a synthesis of studies from the Central Gulf of California. *Marine and Petroleum Geology*. v. 3, p. 282-297.
- Simoneit, B. R. T., Kawka, O. E., Brault, M. 1988. Origin of gases and condensates in the Guaymas Basin hydrothermal system (Gulf of California). *Chemical Geology*. v. 71, p. 169-182.
- Simoneit, B.R.T., Lonsdale, P.F., Edmond, J. M., Shanks, W. C. 1990. Deep water hydrocarbon seeps in Guaymas Basin, Gulf of California. *Applied Geochemistry*, v. 5, n. 1-2, p. 41-49.
- Simoneit, B. R. T., Sheng, G., Chen, X., Fu, J., Zhang, J. 1991. Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China. *Atmospheric environment*, v. 25A, p. 2111-2129.
- Simoneit, B.R.T., Goodfellow, W.D., and Franklin, J.M., 1992. Hydrothermal petroleum at the seafloor and organic matter alteration in sediments of Middle Valley, northern Juan de Fuca Ridge. *Applied Geochemistry*. v. 7, p. 257-264.
- Sinninghe Damsté, J.S., Schouten, S., van Vliet, N. H., Huber, R., Geenevasen, T. A. J. 1997. A polyunsaturated irregular acyclic C₂₅ isoprenoid in a methanogenic archaeon, *Tetrahedron Letters*. v. 38, p. 6881-6884.
- Sinninghe Damsté, J. S., Schouten, S., Hopmans, E. C., van Duin, A. C. T., Geenevasen, J. A. J. 2002. Crenarchaeol: the characteristic core glycerol dibiphytanyl glycerol tetraether membrane lipid of cosmopolitan pelagic crenarchaeota. *Journal of Lipid Research*. v. 43, p. 1641-1651.
- Spencer, J. E., Normak, W. R. 1989. Neogene plate-tectonic evolution of the Baja California Sur continental margin and the southern Gulf of California, Mexico. En: Winterer, E. L., Hussong, D. M., Decker, R. W. (Eds.) *The eastern Pacific Ocean and Hawaii*. Geological Society of America. Denver, Col. p. 489-497.
- Stock, J.M., Hodges, K.V. 1989. Pre-Pliocene extension around the Gulf of California and the transfer of Baja California to the Pacific plate. *Tectonics* v. 8, p. 99–115.
- Sykes, L. R., 1968, Seismological evidence for transform faults, sea-floor spreading, and continental drift. En: *The History of the Earth's Crust*. R. A. Phinney (Ed.). pp. 120-150, Princeton University Press, Princeton, N. J.

- ten Haven H.L., De Leeuw J.W., Rullkötter J., Sinninghe Damsté J.S., 1987: Restricted utility of the Pristane/Phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator. *Nature*, v. 330, p. 641–643.
- Thiel V., Peckmann J., Seifert R., Wehrung P., Reitner J., and Michaelis W. 1999. Highly isotopically depleted isoprenoids: molecular markers for ancient methane venting. *Geochim. Cosmochim. Acta.* v. 63, n. 23-24, p. 3959-3966.
- Tissot, B. P., Pelet, R., Roucaché, J., et al., 1975. Utilisation des Alcanes Comme Fossiles Géochimiques Indicateurs des Environments Géologiques. Institut Français du Pétrole, Ref. 23, 440:Paris (Institut Français du Pétrole), 26.
- Tissot, B.P., and Welte, D.H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence* (2nd ed.): Heidelberg (Springer-Verlag).
- Van Andel, T. H. 1963. Algunos aspectos de la Sedimentación reciente en el Golfo de California. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana.* v. XXVI, n. 2, p. 85-94.
- Van Andel, T. H. 1964. Recent marine Sediments of the Gulf of California. *En: Marine Geology of the Gulf of California: a Symposium.* American Association of Petroleum Geologists Memoir. v. 3, p. 216-310.
- Vassoevich, N. B., Akramkhodzhaev, A. M. y Geodekyan, A. A. 1974. Principal zone of oil formation. In: *Advances in Organic Geochemistry* (eds. Tissot, B. y Bierner, F.). Editions Technip. p. 309-314.
- Vázquez-Figueroa, v., Canet, C., Prol-Ledesma, R. M., Sánchez, A., Dando, P., Camprubí, A., Robinson, C.J., Hiriart, G. 2009. Batimetría y características hidrográficas (Mayo 2007) en las Cuencas de Consag y Wagner, Norte del Golfo de California, México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, v. 61, n. 1, p. 119-127.
- Venkatesan, M.I. 1988. Occurrence and possible sources of perilene in marine sediments – a review. *Marine Chemistry.* v. 25, p. 1-27.
- Von Damm, K.L., 1990. Seafloor hydrothermal activity: black smoker chemistry and chimneys. *Annual Reviews of Earth Planetary Science Letters*, v. 18, p. 173-204.
- Walkey, A. y Black, I. A. 1934. An examination of the Degthareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science.* v. 27, p. 29-38.
- Welhan, J.A., and Lupton, J.E., 1987. Light hydrocarbon gases in Guaymas Basin hydrothermal fluids: thermogenic versus abiogenic origin. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin.*, v. 71, p. 215-223.
- Whelan, J. K. Simoneit, B. R. T., Tarafa, M. 1988. C₁-C₈ hydrocarbons in sediments from Guaymas Basin, Gulf of California –comparison to Peru Margin, Jampan Trench and California Borderlands. *Organic Geochemistry.* v. 12, p. 171-194.
- Whelan, J. K.; Farrington, J. W (Eds.). 1992. Natural Hydrous Pyrolysis: Petroleum Generation in Submarine Hydrothermal Systems Organic Matter: *En: Productivity, Accumulation, and Preservation in Recent and Ancient Sediments.* Columbia University Press.
- Williams, D.L., Becker, K., Lawver, R.P., Von Herzen, P. 1979. Heat flow at the spreading centers of the Guaymas Basin, Gulf of California. *Journal of Geophysical Research*, v. 84 (B12), p. 657-6769.
- Winker, C.D., Kidwell, S. M. 1986. Paleocurrent evidence for lateral displacement of the Pliocene Colorado River delta by the San Andreas Fault system, southeastern California. *Geology.* v. 14, p. 788-791.
- Winters, J. C. y Williams, J. A. 1969. Microbiological alteration of crude oil in the reservoir. *En: Symposium on Petroleum Transportation in Geological Environments.* American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, preprints N. Y.
- Yáñez-Arancibia, A., Aguayo-Camargo, J.E., López-Ochoterena, E., Emilsson, I., Mandelli, E.F., García-Cubas, A., Olivier, S.R. (Eds.). 1983. *Bibliografía del Golfo de California.* Instituto de Ciencias del Mar y Limnología Universidad Nacional Autónoma de México, Publicaciones especiales (7).
- Yoon, K. S., Chen, Y. P., Lovell, C. R., Lincoln, D. E., Knapp, L. W., Woodin, S. A. 1994. Localization of the chloroperoxidase of capitellid polychaete *Notomastus Lobatus*. *Biol. Bull.* v. 187, p. 215-222
- Yunker, M. B., McDonald, M. B., Fowler, B. R., Cretney, W.J., Dallmore, S. R., McLaughlin, F.A. 1991. Geochemistry and fluxes of hydrocarbons to the Beaufort Sea Shelf: A multivariate comparison of fluvial inputs and shoreline erosion of peat using principal component analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* v. 55, p. 255-273.
- Yunker, M. B., McDonald, M. B., Cretney, W.J., Fowler, B. R., McLaughlin, F.A. 1993. Alkene, terpene and poliaromatic hydrocarbon geochemistry of the Mackenzie shelf riverine contributions to the Beaufort sea coastal sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* v. 57, p. 3041-3061.
- Zárate-del Valle, P. F., Simoneit, B. R. T. 2005. La generación de petróleo hidrotermal en sedimentos del Lago Chapala y su relación con la actividad geotérmica del *rift* Citlala en el estado de Jalisco, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas.* v. 22, n. 3, p. 358-370.
- Zierenberg, R.A., Shanks, W.C., Bischoff, L. 1984. Massive sulphide deposits at 21°N., East Pacific Rise: chemical composition, stable isotopes, and phase equilibria. *Geological Society of America Bulletin*, v. 95, n. 8, p. 922-929.

Anexo I. Material bioclástico.

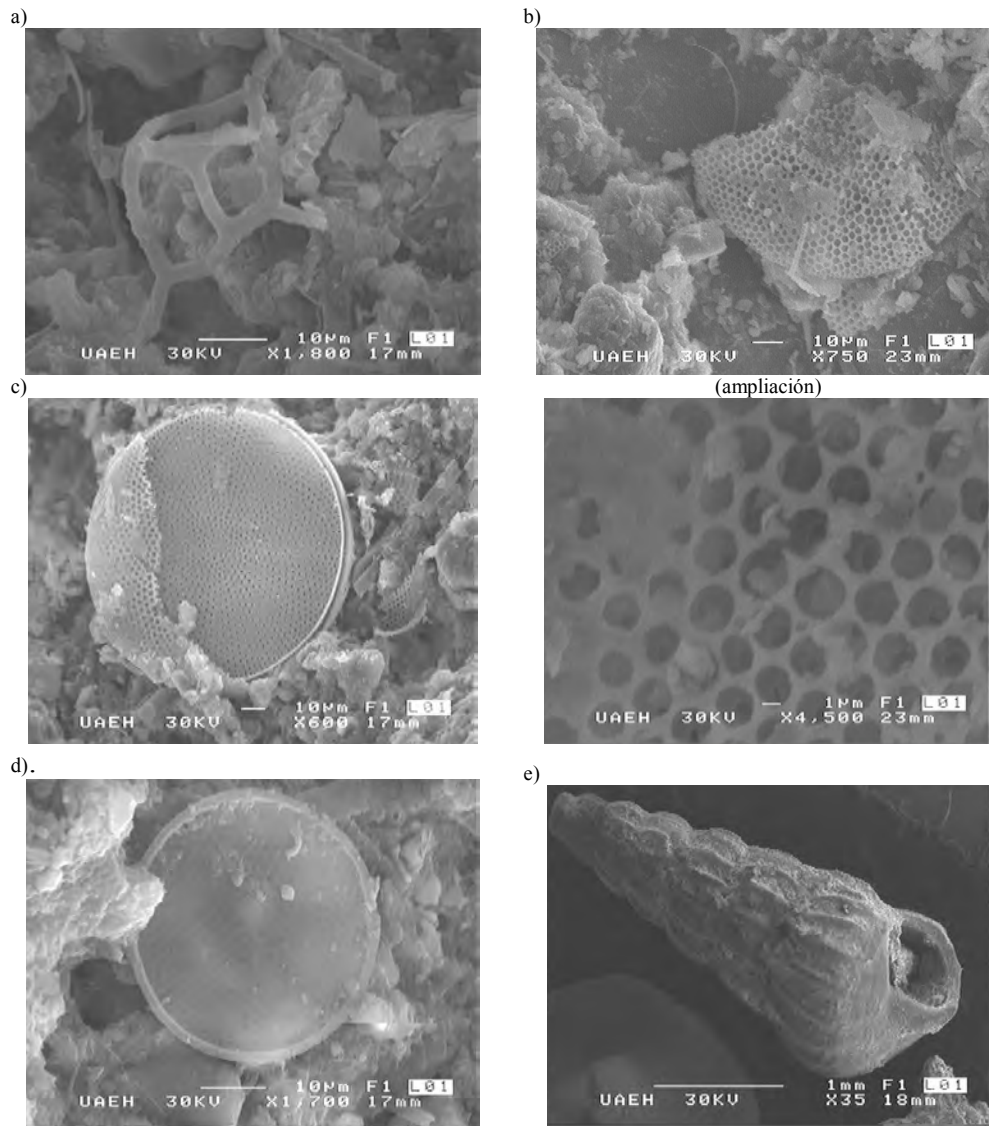


Figura AI.1. Imágenes electrónicas (MEB) de bioclastos identificados.* a) Silico-flagelado (*Dictyota fibula*¹⁴). b-d) Diatomeas centrales: b) Fragmento (no identificada), c) *Coscinodiscus radiatus*¹⁵, d) *Thalassiosira eccentrica* (cleve 1903-1904)³. e) Foraminífero.

* M. en C. Alejandro Estradas (UNAM. Comunicación Personal).

¹⁴ Ehrenberg, C. G. 1838. *Die Infusionstierchen als vollkommene Organismen: Leipzig (Leopold Voss)*, pp. 1-5, pls. 1-508.

¹⁵, ³ Ehrenberg, C. G. 1840. *Über noch zahlreich jetzt lebende Thierarten der Kreidebildung und den Organismus der Polythalamien. Abh. Konigl. Akad. Wiss., Berlin, Physik-Mathem. Klasse*, 81-174.

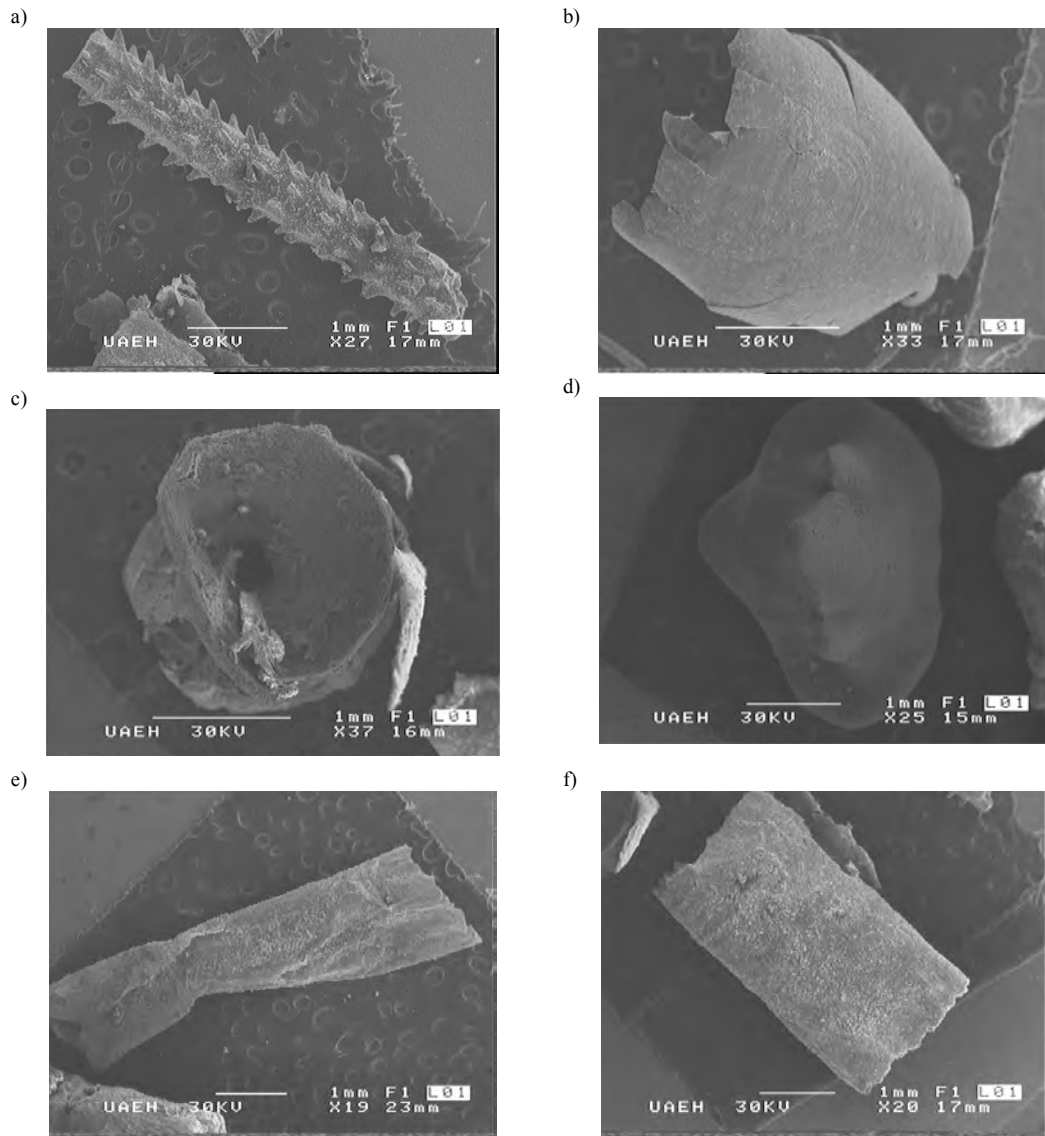


Figura AI.2. Imágenes electrónicas (MEB) de bioclastos de los que no se tiene plena certeza en la identificación.* a) Apéndice de copépodo. b-c) Escama y vértebra de pez. d) Diente de tiburón. e-f) Fragmentos de tubos quitinosos de poliquetos.

* Dr. Alejandro Estradas R. (UNAM. Comunicación Personal).

≡ Dr. Alberto Blanco P. (UAEH. Comunicación Personal).



Figura AI.3. Imágenes electrónicas (MEB) de bioclastos no identificados



Figura AI.4. Ejemplos de bioclastos (restos de exoesqueletos) separados de las muestras.

Tabla AI.1. Porcentaje (en peso) de material bioclástico separado de las muestras.

| Muestra | % bioclastos | Muestra | % bioclastos | Muestra | % bioclastos |
|---------|--------------|---------|--------------|---------|--------------|
| W1a | 0.000 | W14s | 0.003 | W20b | 0.014 |
| W1 | 0.328 | W14f | 0.010 | W21a | 0.156 |
| W2a | 0.035 | W18 | 0.001 | W22 | 4.298 |
| W2b | 0.083 | W18a | 0.103 | W26 | 0.000 |
| W3s | 0.003 | W18b | 0.000 | W30 | 0.008 |
| W3f | 0.002 | E1 | 0.004 | W31 | 0.006 |
| W4s | 0.003 | E3a | 0.100 | W31a | 0.004 |
| W4f | 0.002 | E3b | 0.036 | W31b | 0.012 |
| W5s | 0.010 | E7 | 0.111 | W31c | 0.003 |
| W5f | 0.003 | E8 | 0.701 | W31d | 0.028 |
| W6s | 0.037 | E9 | 0.002 | W31f | 0.075 |
| W6f | 0.006 | W20 | 0.031 | W34 | 0.040 |

Anexo II. Determinación de MO_T y bitumen (MO_E).

Tabla AII.1. cantidad de muestra (g) empleada para la determinación de MO_T

| Muestra | g | Muestra | g | Muestra | g |
|---------|-------|---------|-------|---------|-------|
| W1a | 0.214 | W14s | 0.200 | W20b | 0.200 |
| W1f | 0.225 | W14f | 0.200 | W21a | 0.252 |
| W1s | 0.227 | W18 | 0.200 | W22 | 0.202 |
| W2a | 0.207 | W18a | 0.206 | W26 | 0.212 |
| W2b | 0.200 | W18b | 0.200 | W30 | 0.258 |
| W3s | 0.233 | E1 | 0.248 | W31 | 0.200 |
| W3f | 0.209 | E3a | 0.274 | W31a | 0.200 |
| W4s | 0.212 | E3b | 0.214 | W31b | 0.212 |
| W4f | 0.204 | E7 | 0.292 | W31c | 0.203 |
| W5s | 0.200 | E8 | 0.242 | W31d | 0.207 |
| W5f | 0.200 | E9 | 0.210 | W31f | 0.203 |
| W6s | 0.200 | W20 | 0.207 | W34 | 0.210 |
| W6f | 0.217 | --- | --- | --- | --- |

Tabla AII.2. Cantidad de muestra (g) empleada para la extracción de bitumen.

| Muestra | g | Muestra | g | Muestra | g |
|---------|----------|---------|----------|---------|----------|
| W1a | 120.0941 | W14s | 100.7538 | W20b | 101.0446 |
| W1f | 120.1433 | W14f | 100.4711 | W21a | 100.1975 |
| W1s | 100.3114 | W18 | 100.8038 | W22 | 100.5799 |
| W2a | 100.9159 | W18a | 100.1758 | W26 | 100.4431 |
| W2b | 100.6590 | W18b | 100.2343 | W30 | 100.2250 |
| W3s | 90.6832 | E1 | 100.3210 | W31 | 100.6598 |
| W3f | 100.2072 | E3a | 100.9177 | W31a | 100.2199 |
| W4s | 100.2101 | E3b | 100.1925 | W31b | 100.0631 |
| W4f | 100.5225 | E7 | 100.3722 | W31c | 100.3974 |
| W5s | 100.8152 | E8 | 100.0073 | W31d | 100.6631 |
| W5f | 101.2822 | E9 | 100.0130 | W31f | 100.7461 |
| W6s | 100.3278 | W20 | 100.8649 | W34 | 100.0603 |
| W6f | 100.1895 | --- | --- | --- | --- |

Tabla AII.3. Cantidad de bitumen obtenido por cada gramo de muestra.

| Muestra | mg Bit/g mta | Muestra | mg Bit/g mta | Muestra | mg Bit/g mta |
|---------|--------------|---------|--------------|---------|--------------|
| W1a | 1.14 | W14s | 0.85 | W20b | 2.51 |
| W1f | 1.91 | W14f | 0.91 | W21a | 1.02 |
| W1s | 1.43 | W18 | 1.13 | W22 | 1.41 |
| W2a | 2.75 | W18a | 2.61 | W26 | 2.62 |
| W2b | 2.49 | W18b | 5.76 | W30 | 1.96 |
| W3s | 1.41 | E1 | 2.06 | W31 | 1.87 |
| W3f | 2.54 | E3a | 2.89 | W31a | 1.76 |
| W4s | 1.48 | E3b | 2.50 | W31b | 2.74 |
| W4f | 3.12 | E7 | 1.61 | W31c | 2.60 |
| W5s | 1.12 | E8 | 2.03 | W31d | 2.16 |
| W5f | 1.50 | E9 | 1.36 | W31f | 1.36 |
| W6s | 1.36 | W20 | 2.07 | W34 | 2.19 |
| W6f | 2.04 | --- | --- | --- | --- |

Anexo III-A. Identificación de alcanos e isoprenoides por CG-Ms.

III-A-I. Ejemplos del sitio A. Muestras W18, E1, E3b, W31 y W31a.

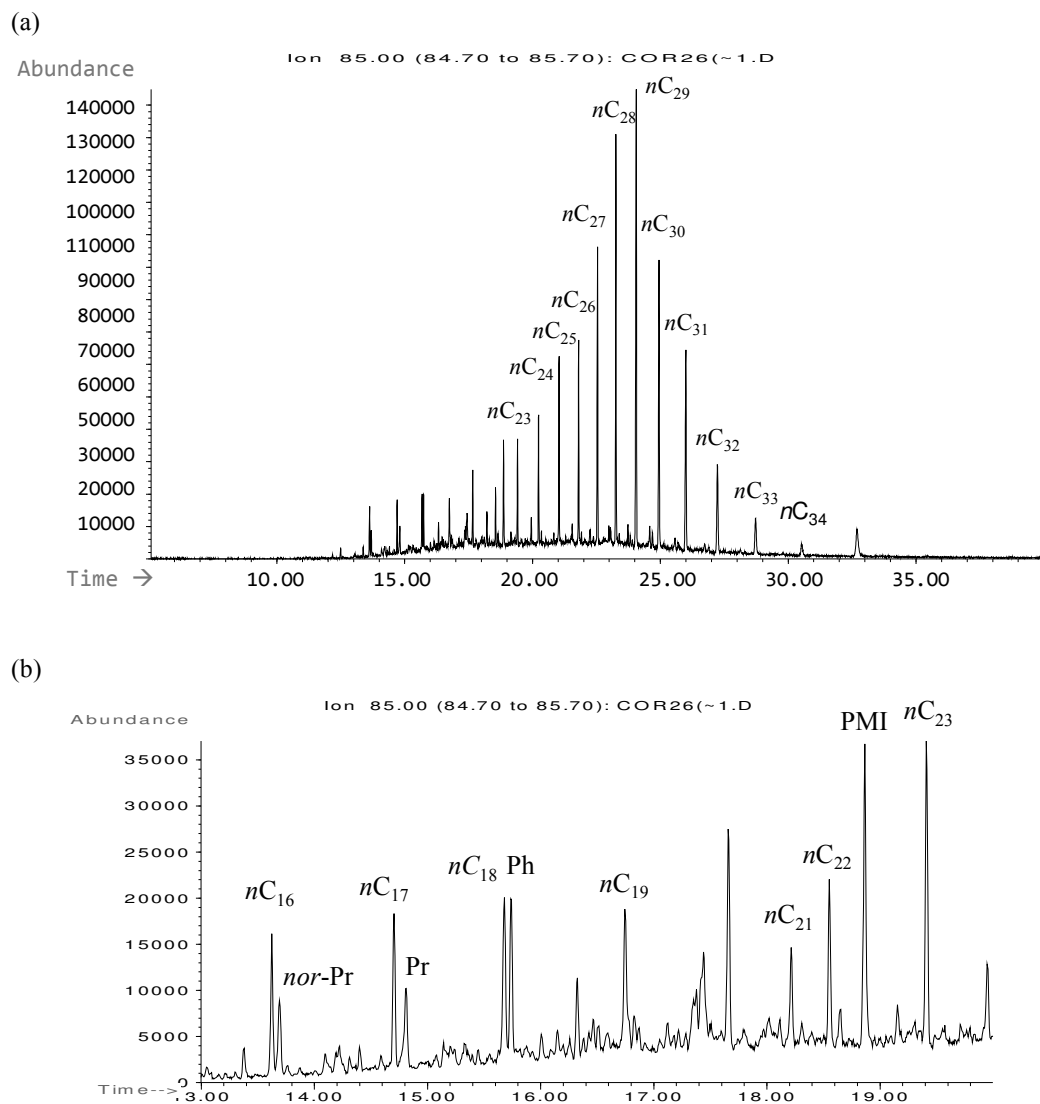


Figura AIII-A.1. (a) Identificación de alcanos en cromatograma parcial (m/z 85) de la muestra W18. (b) Ampliación. *nor-Pr*: nor-pristano, *Pr*: Pristano, *Ph*: Fitano, *PMI*: Pentametil-eicosano.

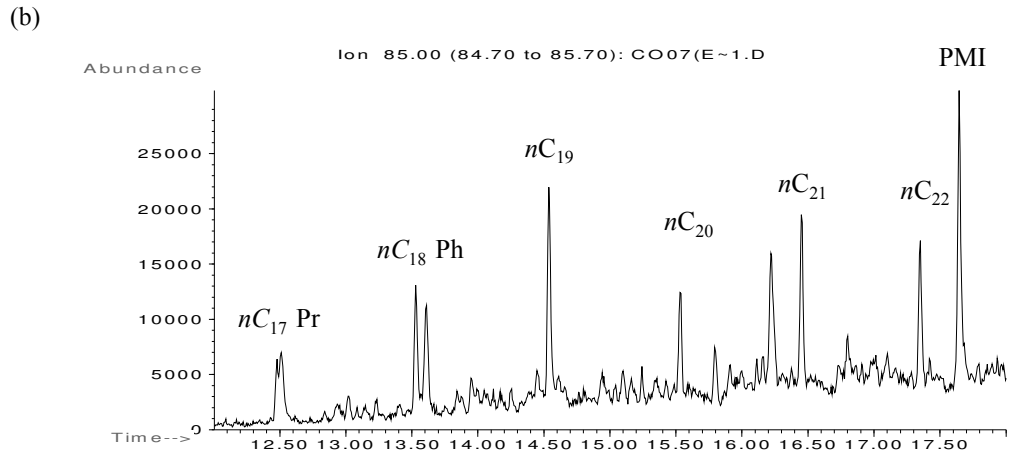
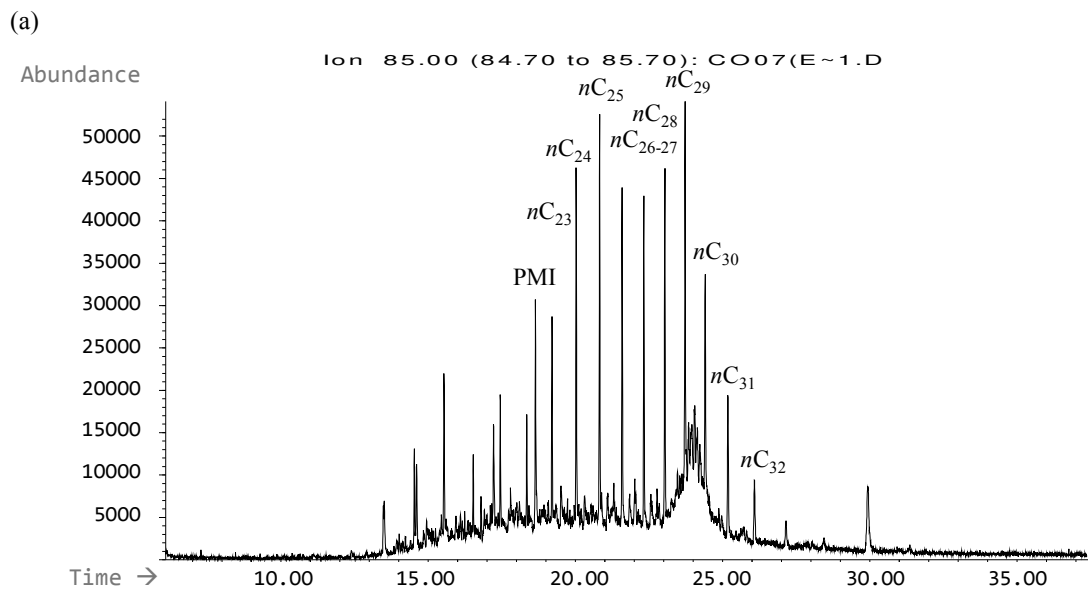


Figura AIII-A.2. (a) Identificación de alcanos en cromatograma parcial (m/z 85) de la muestra E1. (b) Ampliación. Pr: Pristano, Ph: Fitano, PMI: Pentametil-eicosano.

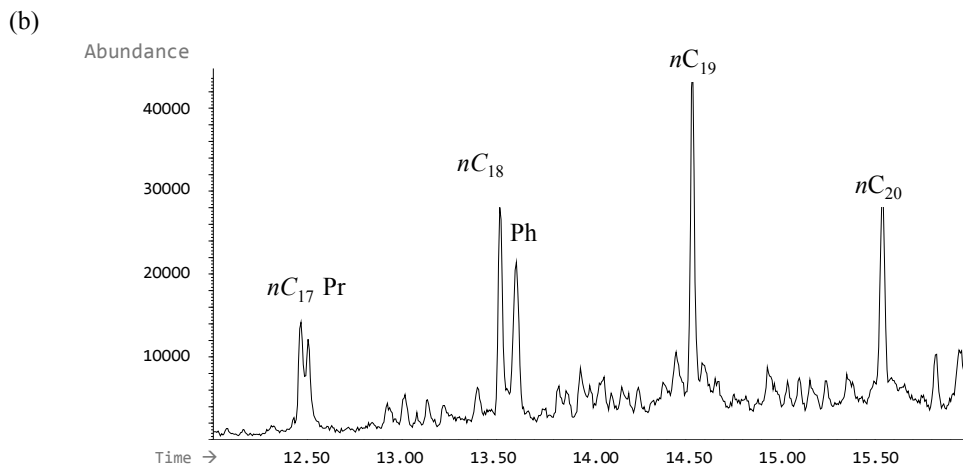
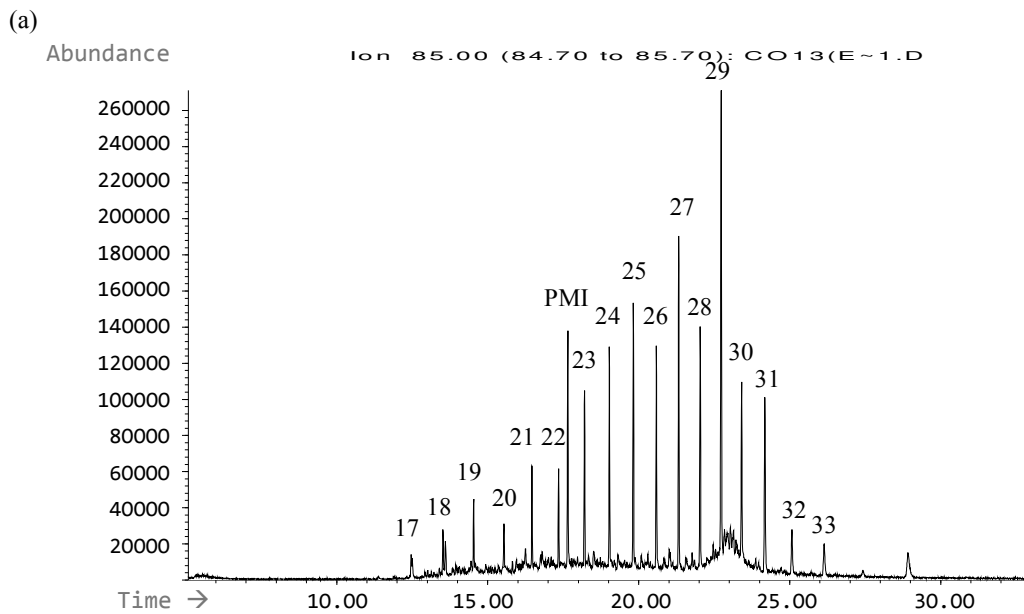


Figura AIII-A.3. (a) Identificación de alcanos en cromatograma parcial (m/z 85) de la muestra E3b. 17, 18...33: número de átomos de carbono en el n -alcano correspondiente. (b) Ampliación. Pr: Pristano, Ph: Fitano, PMI: Pentametil-eicosano.

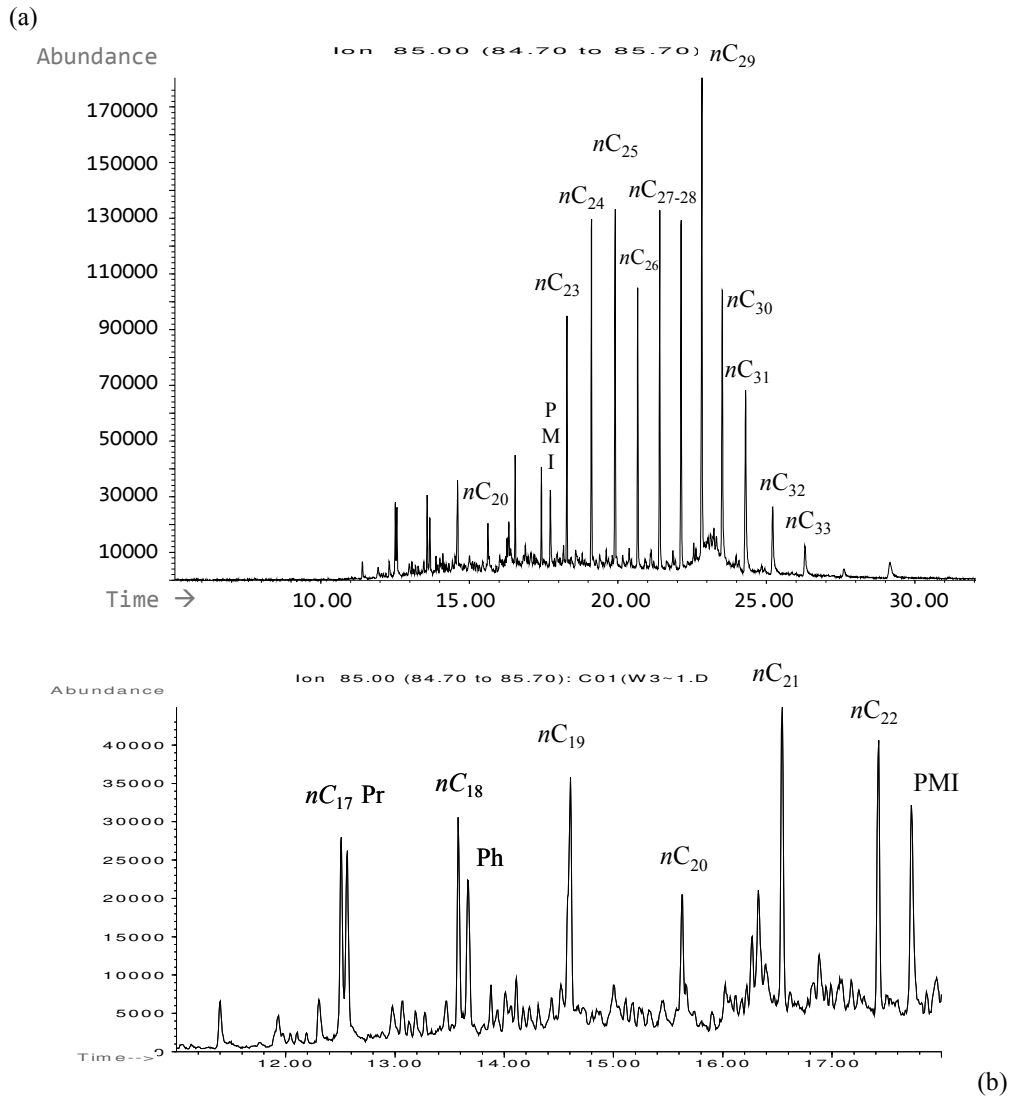


Figura AIII-A.4. (a) Identificación de alcanos en cromatograma parcial (m/z 85) de la muestra W31. (b) Ampliación. Pr: Pristano, Ph: Fitano, PMI: Pentametil-eicosano.

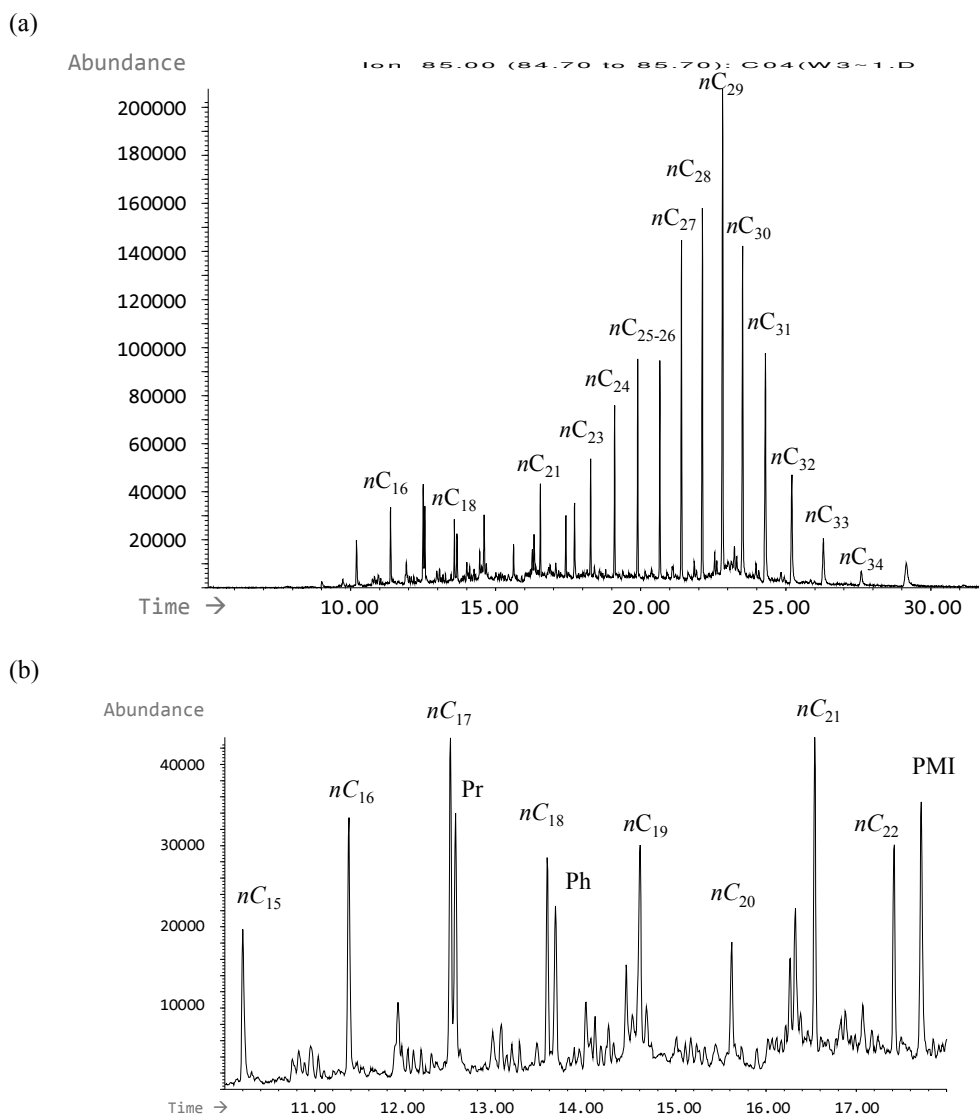


Figura AIII-A.5. (a) Identificación de alcanos en cromatograma parcial (m/z 85) de la muestra W31a. (b) Ampliación. Pr: Pristano, Ph: Fitano, PMI: Pentametil-eicosano.

III-A-III. Ejemplo del Sitio B. Muestra W14s.

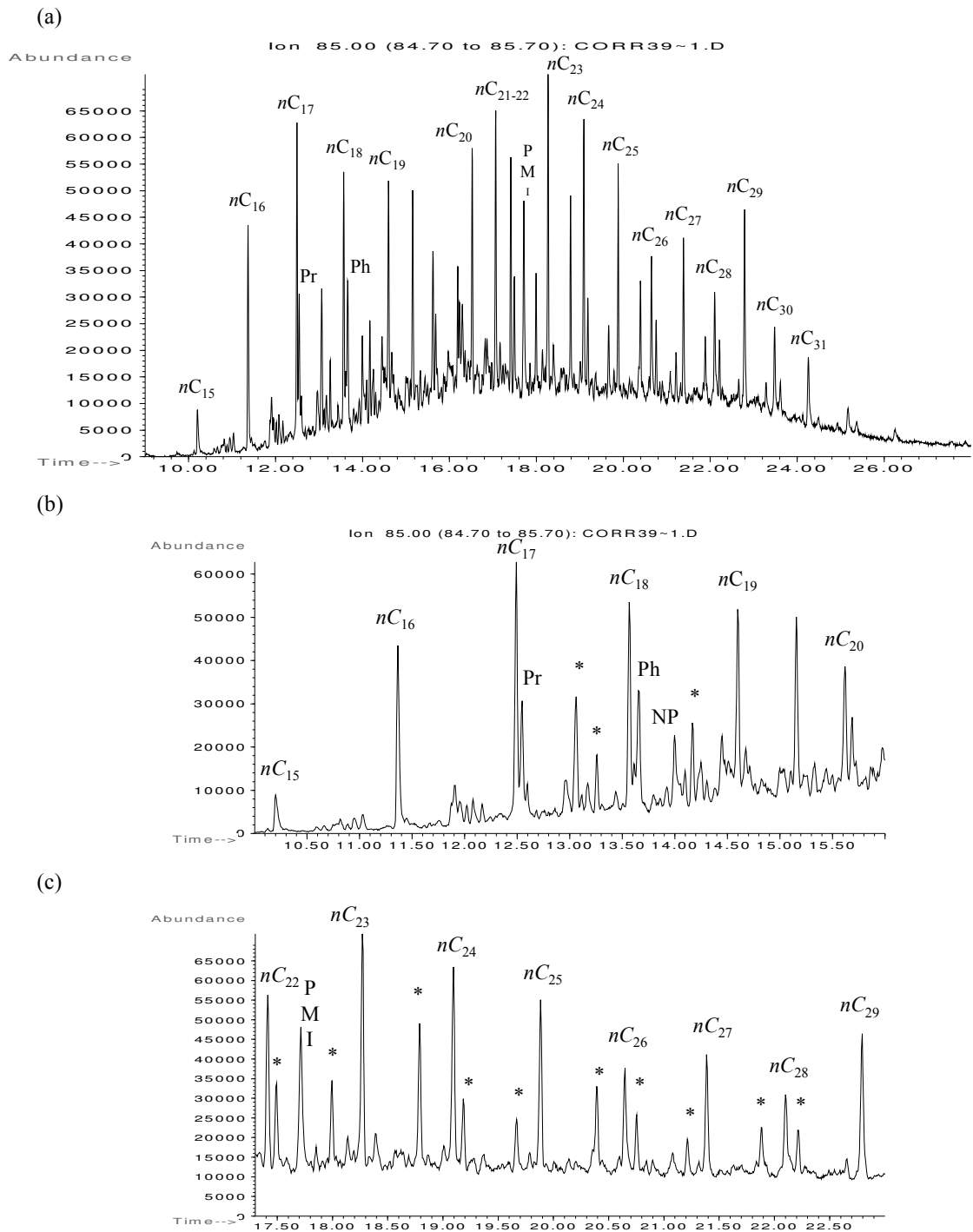


Figura AIII-A.6. (a) Identificación de alcanos en cromatograma parcial (m/z 85) de la muestra W14s. (b) Ampliación (alcanos ligeros). (c) Ampliación. Pr: Pristano, Ph: Fitano, PMI: Pentametil-eicosano, NP: neofitadieno, * Metil-alcanos.

III-A-IV. Ejemplo del Sitio C. Muestra W1a.

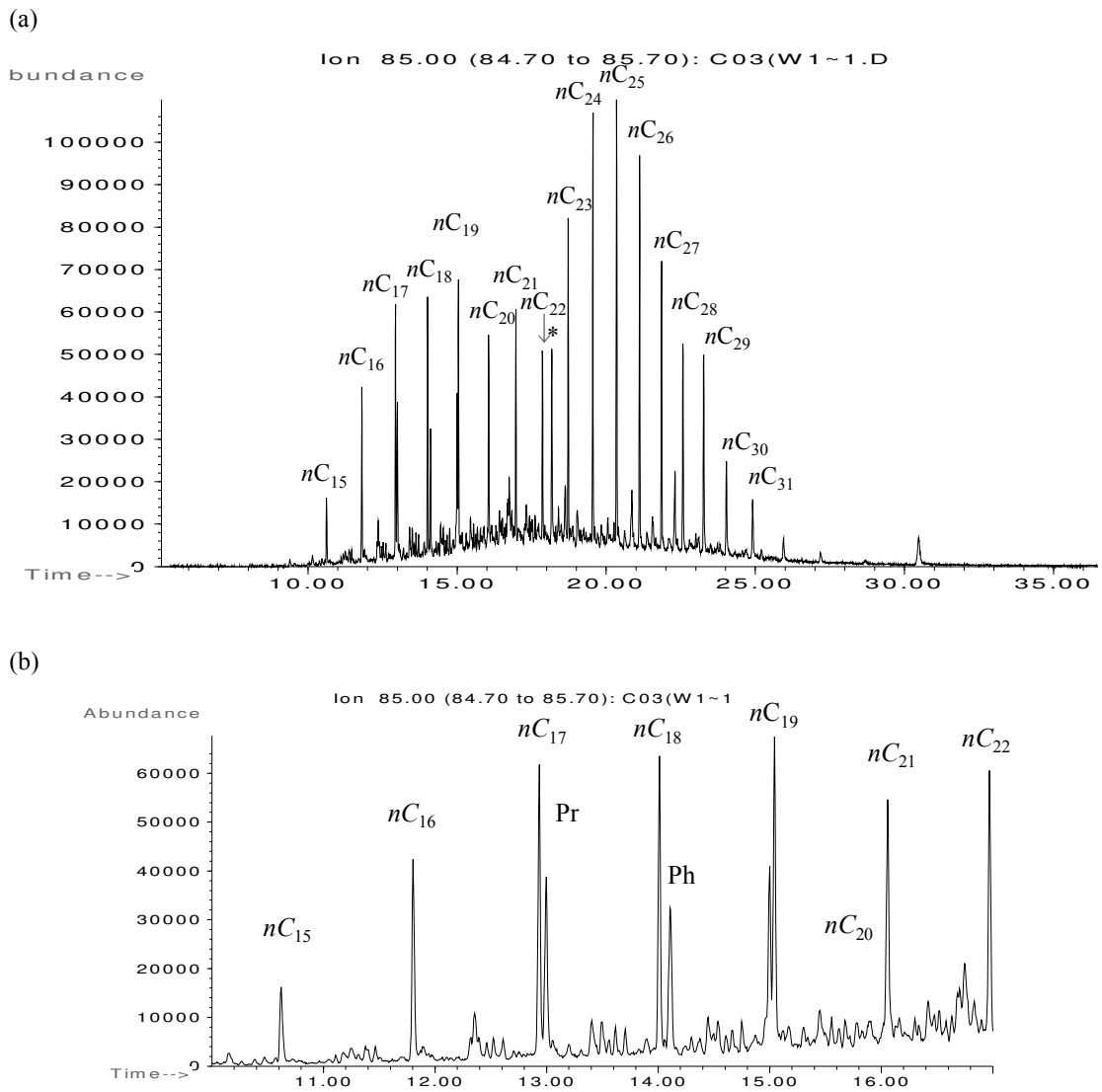


Figura AIII-A.7. (a) Identificación de alcanos en cromatograma parcial (m/z 85) de la muestra W1a. (b) Ampliación. Pr: Pristano, Ph: Fitano, * Pentametil-eicosano.

III-A-IV. Ejemplo del Sitio D. Muestras W2b y W26.

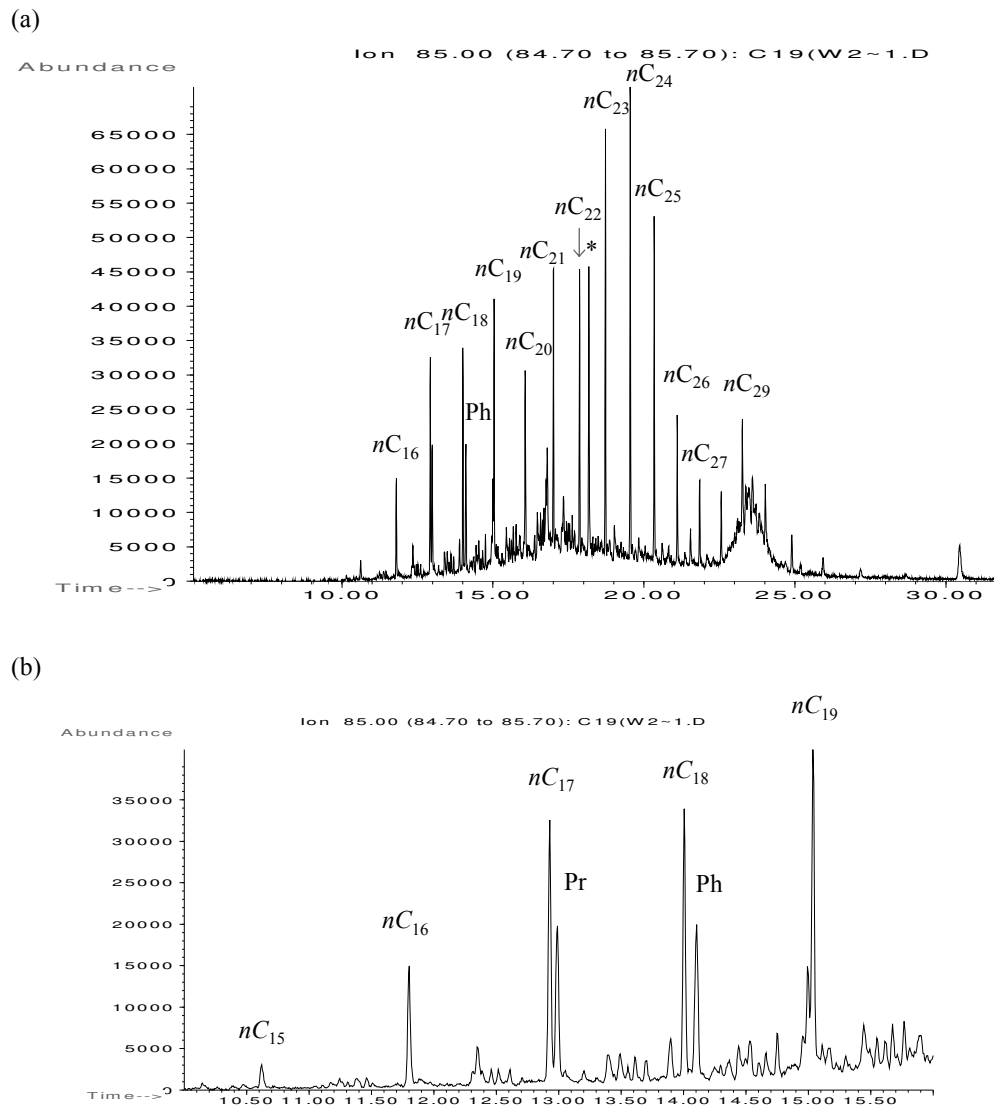


Figura AIII-A.8. (a) Identificación de alcanos en cromatograma parcial (m/z 85) de la muestra W2b. (b) Ampliación. Pr: Pristano, Ph: Fitano, * Pentametil-eicosano.

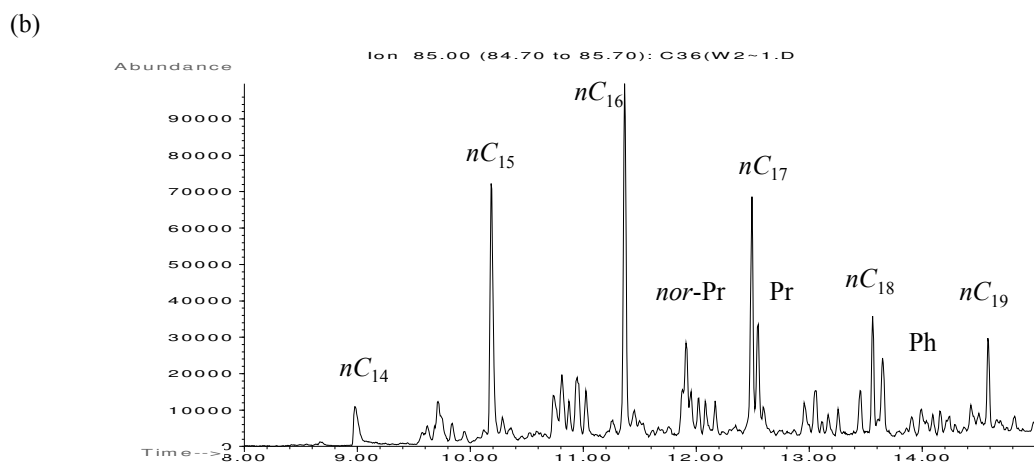
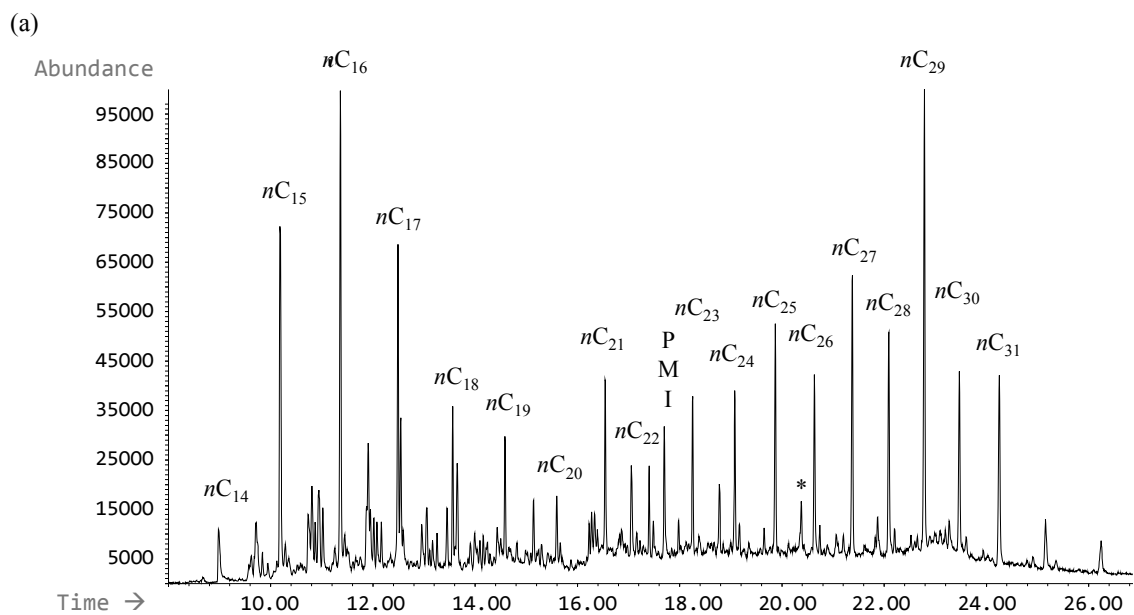


Figura AIII-A.9. (a) Identificación de alcanos en cromatograma parcial (m/z 85) de la muestra W26. (b) Ampliación. *nor-Pr*: *nor*-Pristano, *Pr*: Pristano, *Ph*: Fitano, * Pentametil-eicosano.

III-A-V. Ejemplo del Sitio E. Muestras W5f y W34.

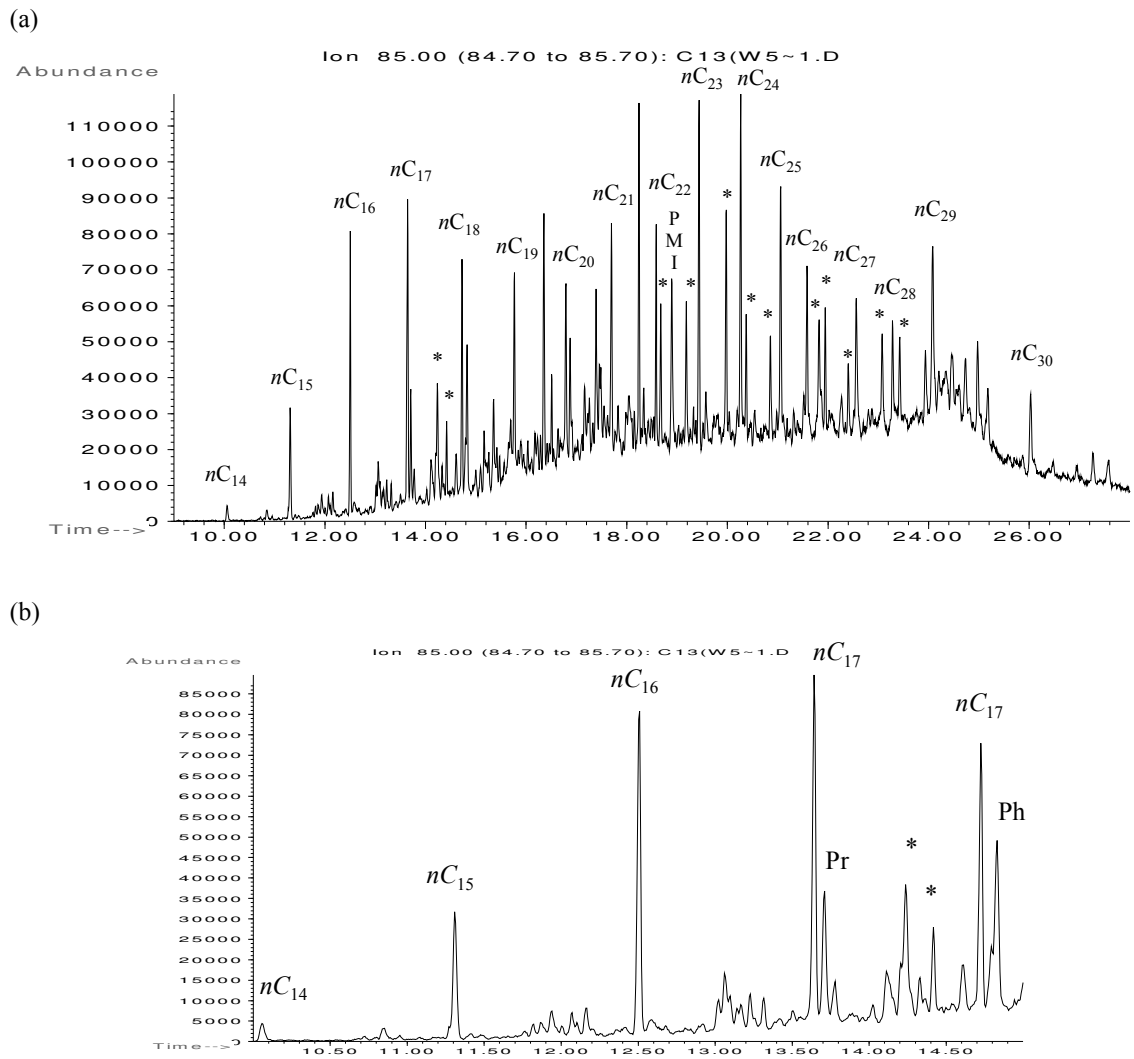
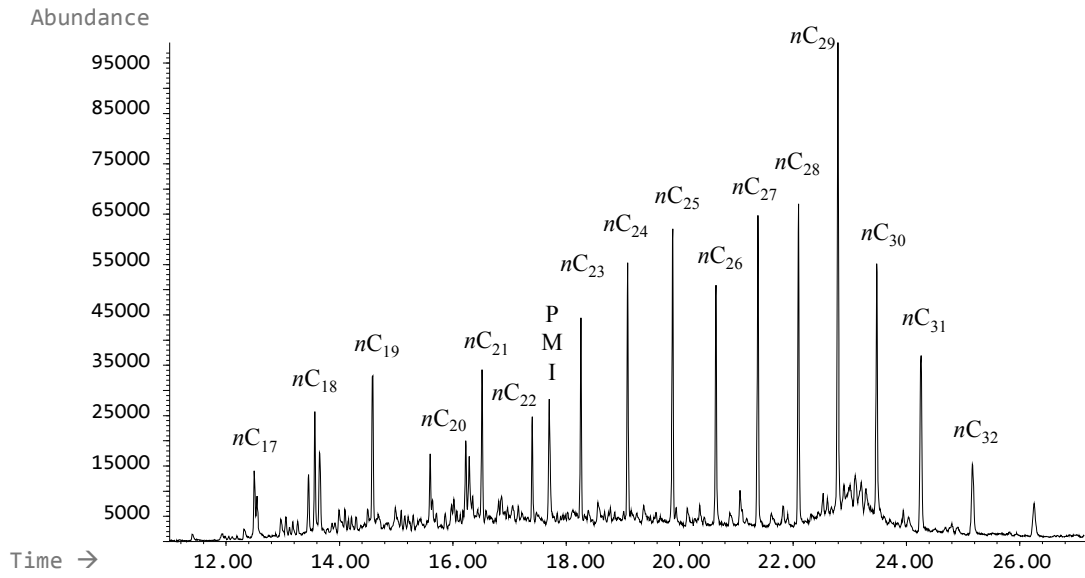


Figura AIII-A.10. (a) Identificación de alcanos en cromatograma parcial (m/z 85) de la muestra W5f. (b) Ampliación. Pr: Pristano, Ph: Fitano, PMI: Pentametil-eicosano.

(a)



(b)

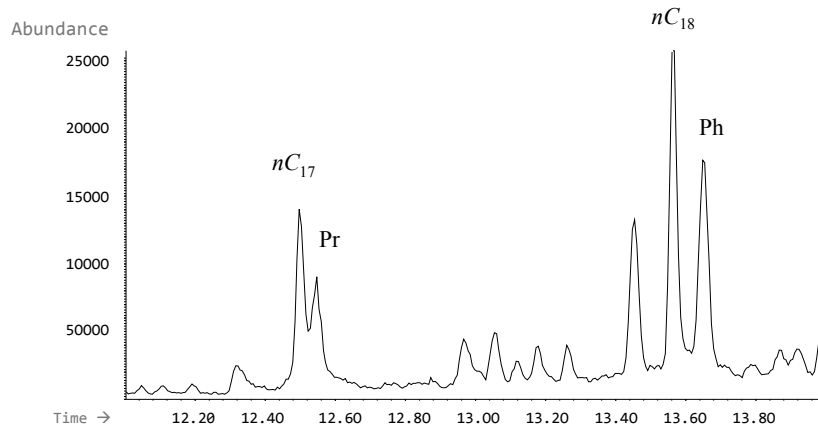


Figura AIII-A.11. (a) Identificación de alcanos en cromatograma parcial (m/z 85) de la muestra W34. (b) Ampliación. Pr: Pristano, Ph: Fitano, PMI: Pentametil-eicosano.

III-A-VI. Alcanos ramificados.

Tabla AIII-A.1. Metil-alcanos identificados.

| Muestra | m/z | Compuesto | Muestra | m/z | Compuesto |
|-------------------|-----|---------------------|----------------------------------|---------|---------------------|
| ^A W18a | 155 | 2-metil-decano | ^E W4s | 57 | 3-metil-eicosano |
| ^A W18b | 295 | 2-metil-tricosano | ^E W4s | 225 | 3-metil-heptadecano |
| ^B W14s | 85 | 3-metil-heptadecano | ^E W5f | 57, 225 | 3-metil-heptadecano |
| ^D W20b | 155 | 2-metil-decano | ^E W6s | 57 | 3-metil-heptadecano |
| ^E W4s | 197 | 3-metil-heptadecano | A, B, C, D, E Sitios de muestreo | | |

Tabla AIII-A.2. Isoprenoides identificados en las muestras

| Muestra | <i>nor</i> -Pr | Pr | Ph | Fi | NP | PMI | Muestra | <i>nor</i> -Pr | Pr | Ph | Fi | NP | PMI |
|-------------------|----------------|----|----|-----|-----|-----|-----------------------------------|----------------|----|----|-----|-----|-----|
| ^C W1a | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ^A E3a | --- | ✓ | ✓ | --- | --- | ✓ |
| ^C W1f | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ^A E3b | --- | ✓ | ✓ | ✓ | --- | ✓ |
| ^C W1s | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | --- | ✓ | ^A E7 | --- | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| ^D W2a | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | --- | ✓ | ^A E8 | ✓ | ✓ | ✓ | --- | --- | ✓ |
| ^D W2b | ✓ | ✓ | ✓ | --- | --- | ✓ | ^A E9 | --- | ✓ | ✓ | ✓ | --- | ✓ |
| ^E W3s | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ^D W20 | ✓ | ✓ | ✓ | --- | --- | ✓ |
| ^E W3f | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ^D W20b | ✓ | ✓ | ✓ | --- | --- | ✓ |
| ^E W4s | ✓ | ✓ | ✓ | --- | ✓ | ✓ | ^D W21a | ✓ | ✓ | ✓ | --- | --- | ✓ |
| ^E W4f | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ^D W22 | ✓ | ✓ | ✓ | --- | --- | --- |
| ^E W5s | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ^D W26 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| ^E W5f | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ^A W30 | --- | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| ^E W6s | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ^A W31 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| ^E W6f | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ^A W31a | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| ^B W14s | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ^A W31b | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| ^B W14f | ✓ | ✓ | ✓ | --- | ✓ | ✓ | ^A W31c | ✓ | ✓ | ✓ | --- | ✓ | ✓ |
| ^A W18 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ^A W31d | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| ^A W18a | ✓ | ✓ | ✓ | --- | --- | ✓ | ^A W31f | ✓ | ✓ | ✓ | --- | ✓ | ✓ |
| ^A W18b | ✓ | ✓ | ✓ | --- | --- | ✓ | ^E W34 | --- | ✓ | ✓ | --- | ✓ | ✓ |
| ^A E1 | --- | ✓ | ✓ | --- | ✓ | ✓ | A, B, C, D, E Sitios de muestreo. | | | | | | |

Anexo III-B. Distribución de alcanos alifáticos e isoprenoides.

Tabla AIII-B.1. Concentración de alcanos alifáticos (ng/g) en muestras del sitio A.

| Mta. | nC ₁₅ | nC ₁₆ | nC ₁₇ | nC ₁₈ | nC ₁₉ | nC ₂₀ | nC ₂₁ | nC ₂₂ | nC ₂₃ | nC ₂₄ | nC ₂₅ | nC ₂₆ | nC ₂₇ | nC ₂₈ | nC ₂₉ | nC ₃₀ | nC ₃₁ | nC ₃₂ | nC ₃₃ | nC ₃₄ |
|------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| W18 | 0.00 | 1.38 | 1.56 | 1.76 | 1.76 | 1.69 | 2.24 | 1.57 | 2.79 | 3.67 | 5.14 | 5.85 | 8.89 | 11.69 | 16.28 | 16.28 | 12.11 | 5.56 | 2.81 | 3.92 |
| W18a | 0.00 | 4.40 | 6.62 | 5.32 | 4.51 | 6.15 | 5.76 | 5.60 | 10.73 | 17.16 | 17.89 | 13.34 | 9.94 | 6.96 | 16.10 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| W18b | 0.00 | 4.90 | 9.16 | 7.51 | 6.96 | 10.12 | 7.77 | 11.78 | 13.05 | 19.24 | 23.47 | 26.84 | 38.71 | 44.63 | 61.20 | 37.92 | 27.58 | 13.71 | 7.12 | 2.38 |
| E1 | 0.00 | 0.00 | 2.16 | 5.51 | 11.32 | 6.28 | 0.00 | 5.07 | 9.78 | 15.23 | 20.35 | 18.21 | 14.79 | 18.05 | 26.94 | 21.11 | 9.75 | 5.11 | 0.00 | 0.00 |
| E3a | 0.00 | 0.00 | 2.35 | 5.26 | 5.79 | 0.00 | 8.08 | 7.50 | 13.33 | 16.25 | 20.29 | 20.47 | 26.32 | 23.79 | 36.32 | 19.75 | 15.22 | 6.77 | 0.00 | 0.00 |
| E3b | 0.00 | 0.00 | 1.95 | 3.37 | 4.63 | 5.10 | 6.68 | 6.41 | 12.08 | 16.28 | 18.05 | 16.06 | 24.58 | 18.32 | 36.81 | 15.69 | 17.72 | 5.76 | 4.76 | 0.00 |
| E7 | 0.00 | 0.00 | 1.00 | 3.36 | 4.04 | 0.00 | 5.11 | 6.62 | 15.36 | 26.10 | 34.41 | 44.53 | 65.17 | 89.37 | 109.35 | 86.81 | 61.41 | 36.27 | 18.00 | 0.00 |
| E8 | 0.00 | 1.03 | 3.14 | 4.60 | 3.25 | 0.00 | 0.00 | 6.88 | 18.27 | 35.14 | 46.17 | 69.71 | 105.09 | 155.67 | 15.76 | 155.47 | 101.71 | 61.20 | 29.60 | 11.01 |
| E9 | 0.00 | 0.00 | 1.78 | 3.50 | 9.43 | 2.53 | 0.00 | 4.39 | 10.98 | 23.62 | 28.45 | 34.15 | 46.53 | 63.46 | 70.32 | 56.01 | 36.85 | 20.75 | 9.02 | 0.00 |
| W30 | 0.00 | 0.00 | 1.13 | 3.45 | 2.77 | 2.90 | 2.18 | 2.73 | 7.10 | 11.61 | 14.60 | 17.18 | 20.73 | 26.91 | 31.41 | 26.26 | 17.47 | 10.28 | 0.00 | 0.00 |
| W31 | 0.00 | 3.01 | 12.03 | 11.81 | 16.38 | 13.30 | 15.32 | 13.18 | 29.60 | 45.09 | 43.89 | 39.08 | 50.30 | 52.39 | 71.83 | 50.95 | 43.75 | 20.88 | 12.79 | 0.00 |
| W31a | 6.76 | 9.96 | 11.94 | 8.44 | 8.80 | 5.68 | 9.72 | 6.79 | 12.52 | 17.78 | 23.09 | 23.02 | 36.55 | 42.39 | 59.61 | 44.61 | 39.93 | 21.44 | 12.09 | 4.06 |
| W31b | 3.48 | 6.08 | 7.29 | 5.20 | 4.92 | 5.67 | 3.70 | 1.91 | 2.98 | 4.16 | 4.40 | 3.46 | 3.88 | 4.75 | 6.21 | 4.63 | 3.67 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| W31c | 6.60 | 9.13 | 9.59 | 7.20 | 8.85 | 9.02 | 6.14 | 11.27 | 7.75 | 11.87 | 14.90 | 17.81 | 26.47 | 35.29 | 41.69 | 36.19 | 26.23 | 15.92 | 8.47 | 0.00 |
| W31d | 0.00 | 2.13 | 12.09 | 10.96 | 12.64 | 4.65 | 7.90 | 6.12 | 10.46 | 14.00 | 14.65 | 13.50 | 10.48 | 11.45 | 13.48 | 9.96 | 7.56 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| W31f | 0.00 | 2.32 | 6.57 | 5.95 | 5.34 | 6.82 | 5.46 | 10.34 | 6.99 | 7.60 | 10.73 | 13.59 | 2.18 | 29.37 | 35.16 | 27.36 | 19.08 | 11.15 | 0.00 | 0.00 |

Tabla AIII-B.2. Concentración de alcanos alifáticos (ng/g) en muestras del sitio B.

| Muestra | <i>nC</i> ₁₅ | <i>nC</i> ₁₆ | <i>nC</i> ₁₇ | <i>nC</i> ₁₈ | <i>nC</i> ₁₉ | <i>nC</i> ₂₀ | <i>nC</i> ₂₁ | <i>nC</i> ₂₂ | <i>nC</i> ₂₃ | <i>nC</i> ₂₄ |
|---------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| W14s | 1.35 | 5.02 | 6.06 | 5.27 | 6.00 | 4.62 | 5.46 | 4.37 | 5.53 | 5.54 |
| W14f | 0.00 | 2.51 | 4.51 | 3.38 | 3.74 | 2.98 | 6.12 | 3.82 | 3.99 | 6.19 |
| Muestra | <i>nC</i> ₂₅ | <i>nC</i> ₂₆ | <i>nC</i> ₂₇ | <i>nC</i> ₂₈ | <i>nC</i> ₂₉ | <i>nC</i> ₃₀ | <i>nC</i> ₃₁ | <i>nC</i> ₃₂ | <i>nC</i> ₃₃ | <i>nC</i> ₃₄ |
| W14s | 4.35 | 2.91 | 3.15 | 2.87 | 4.02 | 2.36 | 2.09 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| W14f | 8.09 | 11.34 | 15.07 | 23.19 | 26.35 | 21.67 | 15.49 | 9.26 | 4.10 | 1.50 |

Tabla AIII-B.3. Concentración de alcanos alifáticos (ng/g) en muestras del sitio C.

| Muestra | <i>nC</i> ₁₅ | <i>nC</i> ₁₆ | <i>nC</i> ₁₇ | <i>nC</i> ₁₈ | <i>nC</i> ₁₉ | <i>nC</i> ₂₀ | <i>nC</i> ₂₁ | <i>nC</i> ₂₂ | <i>nC</i> ₂₃ | <i>nC</i> ₂₄ |
|---------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| W1a | 19.03 | 39.97 | 52.71 | 52.70 | 52.45 | 43.67 | 42.50 | 36.66 | 58.46 | 77.54 |
| W1f | 1.93 | 3.38 | 5.62 | 5.10 | 5.21 | 3.73 | 5.44 | 6.49 | 15.42 | 26.47 |
| W1s | 0.00 | 5.47 | 10.47 | 11.98 | 12.87 | 10.35 | 10.73 | 11.27 | 20.81 | 27.50 |
| Muestra | <i>nC</i> ₂₅ | <i>nC</i> ₂₆ | <i>nC</i> ₂₇ | <i>nC</i> ₂₈ | <i>nC</i> ₂₉ | <i>nC</i> ₃₀ | <i>nC</i> ₃₁ | <i>nC</i> ₃₂ | <i>nC</i> ₃₃ | <i>nC</i> ₃₄ |
| W1a | 80.51 | 78.41 | 65.91 | 47.79 | 48.97 | 28.18 | 18.12 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| W1f | 34.81 | 49.24 | 72.03 | 101.42 | 9.42 | 105.32 | 75.54 | 44.61 | 20.53 | 7.29 |
| W1s | 26.28 | 22.40 | 16.95 | 8.84 | 9.03 | 2.83 | 2.87 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

Tabla AIII-B.4. Concentración de alcanos alifáticos (ng/g) en muestras del sitio D.

| Muestra | <i>nC</i> ₁₄ | <i>nC</i> ₁₅ | <i>nC</i> ₁₆ | <i>nC</i> ₁₇ | <i>nC</i> ₁₈ | <i>nC</i> ₁₉ | <i>nC</i> ₂₀ | <i>nC</i> ₂₁ | <i>nC</i> ₂₂ | <i>nC</i> ₂₃ |
|---------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| W2a | 0.00 | 4.70 | 7.52 | 12.63 | 13.11 | 9.21 | 8.49 | 12.47 | 11.34 | 19.77 |
| W2b | 0.00 | 0.00 | 4.24 | 8.70 | 8.70 | 9.38 | 7.61 | 9.78 | 9.40 | 14.34 |
| W20 | 0.00 | 0.00 | 7.46 | 10.18 | 8.50 | 6.54 | 5.16 | 10.14 | 7.66 | 12.07 |
| W20b | 0.00 | 0.00 | 0.89 | 5.47 | 5.57 | 8.90 | 3.77 | 8.52 | 5.82 | 11.63 |
| W21a | 0.00 | 0.00 | 3.05 | 9.31 | 11.61 | 7.11 | 3.21 | 7.14 | 9.79 | 21.17 |
| W22 | 0.00 | 0.00 | 5.88 | 9.21 | 9.51 | 7.03 | 0.00 | 5.00 | 4.03 | 5.62 |
| W26 | 14.91 | 62.52 | 66.32 | 42.47 | 21.56 | 16.70 | 18.76 | 23.57 | 11.41 | 18.55 |
| Muestra | <i>nC</i> ₂₄ | <i>nC</i> ₂₅ | <i>nC</i> ₂₆ | <i>nC</i> ₂₇ | <i>nC</i> ₂₈ | <i>nC</i> ₂₉ | <i>nC</i> ₃₀ | <i>nC</i> ₃₁ | <i>nC</i> ₃₂ | |
| W2a | 24.20 | 27.60 | 24.48 | 18.75 | 11.35 | 15.27 | 4.58 | 6.35 | 7.74 | |
| W2b | 16.24 | 11.35 | 5.88 | 3.44 | 3.10 | 5.01 | 3.88 | 2.76 | 0.00 | |
| W20 | 15.56 | 18.06 | 15.81 | 12.95 | 7.55 | 14.68 | 0.00 | 4.38 | 0.00 | |
| W20b | 15.86 | 17.19 | 14.43 | 17.16 | 18.81 | 27.65 | 15.93 | 14.11 | 3.52 | |
| W21a | 37.45 | 37.37 | 33.32 | 34.38 | 47.60 | 53.64 | 43.09 | 30.61 | 18.24 | |
| W22 | 7.92 | 11.79 | 13.17 | 21.30 | 30.57 | 39.36 | 29.47 | 20.71 | 10.76 | |
| W26 | 20.95 | 28.57 | 25.26 | 37.04 | 32.88 | 59.02 | 27.22 | 31.95 | 0.00 | |

Tabla AIII-B.5. Concentración de alcanos alifáticos (ng/g) en muestras del sitio E.

| Muestra | nC_{14} | nC_{15} | nC_{16} | nC_{17} | nC_{18} | nC_{19} | nC_{20} | nC_{21} |
|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| W3s | 0.00 | 0.00 | 4.02 | 5.84 | 5.71 | 6.56 | 7.01 | 9.00 |
| W3f | 0.00 | 0.00 | 0.47 | 0.80 | 1.87 | 4.30 | 4.26 | 4.78 |
| W4s | 0.00 | 5.29 | 10.69 | 10.04 | 8.02 | 8.90 | 7.84 | 8.28 |
| W4f | 0.00 | 0.00 | 1.30 | 2.10 | 5.65 | 5.83 | 8.74 | 6.67 |
| W5s | 0.00 | 0.00 | 1.58 | 3.56 | 3.99 | 5.13 | 3.81 | 6.10 |
| W5f | 0.87 | 4.81 | 9.58 | 9.05 | 6.86 | 8.72 | 5.22 | 8.51 |
| W6s | 0.00 | 0.00 | 0.64 | 1.85 | 2.22 | 2.86 | 2.82 | 2.84 |
| W6f | 1.40 | 4.67 | 8.16 | 8.05 | 5.86 | 6.81 | 7.66 | 7.00 |
| W34 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 6.20 | 11.45 | 14.05 | 9.74 | 12.55 |
| Muestra | nC_{22} | nC_{23} | nC_{24} | nC_{25} | nC_{26} | nC_{27} | nC_{28} | |
| W3s | 15.35 | 38.89 | 70.98 | 96.03 | 134.13 | 201.72 | 283.37 | |
| W3f | 4.85 | 7.99 | 9.55 | 7.59 | 6.13 | 6.80 | 11.15 | |
| W4s | 8.51 | 13.75 | 18.62 | 19.17 | 22.39 | 35.05 | 46.78 | |
| W4f | 8.37 | 10.91 | 12.42 | 9.77 | 6.55 | 7.90 | 13.24 | |
| W5s | 5.62 | 5.62 | 10.64 | 8.21 | 4.95 | 5.84 | 4.34 | |
| W5f | 6.83 | 9.94 | 11.30 | 8.83 | 7.14 | 6.20 | 5.91 | |
| W6s | 3.05 | 4.97 | 4.52 | 3.57 | 2.35 | 2.72 | 2.55 | |
| W6f | 5.82 | 8.08 | 10.30 | 9.37 | 12.56 | 17.51 | 27.59 | |
| W34 | 7.67 | 14.24 | 18.69 | 21.05 | 20.65 | 25.26 | 25.57 | |
| Muestra | nC_{29} | nC_{30} | nC_{31} | nC_{32} | nC_{33} | nC_{34} | nC_{35} | nC_{36} |
| W3s | 370.53 | 387.47 | 347.66 | 259.24 | 138.95 | 58.39 | 27.75 | 8.84 |
| W3f | 18.33 | 14.66 | 11.51 | 7.65 | 4.05 | 6.28 | 0.00 | 0.00 |
| W4s | 53.86 | 41.07 | 29.64 | 14.40 | 7.54 | 2.67 | 0.00 | 0.00 |
| W4f | 23.53 | 20.66 | 17.85 | 12.22 | 6.64 | 3.35 | 0.00 | 0.00 |
| W5s | 10.62 | 5.27 | 6.09 | 2.18 | 1.73 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| W5f | 10.77 | 7.24 | 3.82 | 1.75 | 0.86 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| W6s | 4.60 | 2.91 | 3.16 | 1.65 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| W6f | 32.74 | 26.38 | 19.25 | 10.19 | 5.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| W34 | 35.10 | 22.74 | 18.88 | 9.53 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

Tabla AIII-B.6. Valores de CPI para las muestras.

| Muestra | CPI ₁₅₋₃₄ | CPI ₂₄₋₃₅ | CPI ₁₄₋₂₃ | Muestra | CPI ₁₅₋₃₄ | CPI ₂₄₋₃₅ | CPI ₁₄₋₂₃ |
|---------|----------------------|----------------------|----------------------|---------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Sitio A | | | | Sitio C | | | |
| W18 | 1.09 | 0.94 | 1.07 | W1f | 0.70 | 0.66 | 1.27 |
| W18a | 1.21 | 1.42 | 1.00 | W1s | 1.09 | 1.26 | 1.11 |
| W18b | 1.10 | 1.02 | 0.88 | Sitio D | | | |
| E1 | 1.01 | 0.92 | 1.05 | W2a | 1.12 | 0.98 | 1.18 |
| E3a | 1.28 | 1.07 | 1.67 | W2b | 1.10 | 1.13 | 1.16 |
| E3b | 1.46 | 1.40 | 1.26 | W20 | 1.31 | 1.44 | 1.12 |
| E7 | 1.07 | 0.94 | 1.63 | W20b | 1.31 | 1.11 | 1.62 |
| E8 | 0.65 | 0.52 | 1.24 | W21a | 0.97 | 0.86 | 1.15 |
| E9 | 1.02 | 0.90 | 1.39 | W22 | 1.08 | 0.93 | 1.18 |
| W30 | 1.18 | 0.85 | 1.04 | W26 | 1.38 | 1.44 | 1.21 |
| W31 | 1.21 | 1.06 | 1.31 | Sitio E | | | |
| W31a | 1.13 | 1.06 | 1.32 | W3s | 1.02 | 0.93 | 1.23 |
| W31b | 1.02 | 1.09 | 1.08 | W3f | 1.04 | 0.89 | 1.21 |
| W31c | 1.23 | 0.94 | 0.93 | W4s | 1.07 | 0.93 | 1.09 |
| W31d | 0.80 | 0.98 | 1.47 | W4f | 1.07 | 1.06 | 1.09 |
| W31f | 0.96 | 0.78 | 0.85 | W5s | 1.25 | 1.39 | 1.08 |
| Sitio B | | | | W5f | 1.15 | 1.01 | 1.21 |
| W14s | 1.15 | 1.14 | 1.13 | W6s | 1.17 | 1.10 | 1.19 |
| W14f | 1.03 | 0.88 | 1.21 | W6f | 1.03 | 0.91 | 1.06 |
| Sitio C | | | | W34 | 1.15 | 1.14 | 1.13 |
| W1a | 1.08 | 1.15 | 1.10 | | | | |

Tabla AIII-B.7. Distribución de alcanos alifáticos en las muestras.

| Muestra | Intervalo | SRL | Máximo | Muestra | Intervalo | SRL | Máximo |
|-------------------|-------------------|-------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------|--------------------|
| ^C W1a | $nC_{15}-nC_{31}$ | 0.45 | nC_{16}, nC_{25} | ^A E3a | $nC_{17}-nC_{32}$ | 0.08 | nC_{29} |
| ^C W1f | $nC_{15}-nC_{34}$ | 0.04 | nC_{30} | ^A E3b | $nC_{17}-nC_{33}$ | 0.01 | nC_{29} |
| ^C W1s | $nC_{16}-nC_{31}$ | 0.32 | nC_{24} | ^A E7 | $nC_{17}-nC_{33}$ | 0.01 | nC_{29} |
| ^D W2a | $nC_{16}-nC_{32}$ | 0.30 | nC_{29} | ^A E8 | $nC_{16}-nC_{34}$ | 0.01 | nC_{28} |
| ^D W2b | $nC_{16}-nC_{31}$ | 0.45 | nC_{17}, nC_{24} | ^A E9 | $nC_{17}-nC_{33}$ | 0.04 | nC_{29} |
| ^E W3s | $nC_{16}-nC_{36}$ | 0.01 | nC_{30} | ^D W20 | $nC_{16}-nC_{31}$ | 0.32 | nC_{25} |
| ^E W3f | $nC_{16}-nC_{34}$ | 0.10 | nC_{28} | ^D W20b | $nC_{16}-nC_{32}$ | 0.14 | nC_{29} |
| ^E W4s | $nC_{15}-nC_{34}$ | 0.16 | nC_{29} | ^D W21a | $nC_{16}-nC_{32}$ | 0.09 | nC_{29} |
| ^E W4f | $nC_{16}-nC_{34}$ | 0.15 | nC_{29} | ^D W22 | $nC_{16}-nC_{32}$ | 0.16 | nC_{29} |
| ^E W5s | $nC_{16}-nC_{33}$ | 0.23 | nC_{29} | ^D W26 | $nC_{14}-nC_{31}$ | <u>0.77</u> | nC_{16} |
| ^E W5f | $nC_{14}-nC_{33}$ | 0.51 | nC_{16}, nC_{24} | ^A W30 | $nC_{17}-nC_{32}$ | 0.05 | nC_{29} |
| ^E W6s | $nC_{16}-nC_{32}$ | 0.27 | nC_{29} | ^A W31 | $nC_{15}-nC_{33}$ | 0.12 | nC_{29} |
| ^E W6f | $nC_{14}-nC_{33}$ | 0.22 | nC_{29} | ^A W31a | $nC_{13}-nC_{34}$ | 0.15 | nC_{29} |
| ^B W14s | $nC_{15}-nC_{31}$ | 0.66 | nC_{17}, nC_{23} | ^A W31b | $nC_{15}-nC_{31}$ | <u>0.75</u> | nC_{17} |
| ^B W14f | $nC_{16}-nC_{34}$ | 0.11 | nC_{29} | ^A W31c | $nC_{16}-nC_{32}$ | 0.19 | nC_{29} |
| ^A W18 | $nC_{16}-nC_{34}$ | 0.09 | nC_{29} | ^A W31d | $nC_{16}-nC_{32}$ | 0.36 | nC_{29} |
| ^A W18a | $nC_{16}-nC_{29}$ | 0.26 | nC_{25} | ^A W31f | $nC_{17}-nC_{32}$ | 0.15 | nC_{29} |
| ^A W18b | $nC_{16}-nC_{34}$ | 0.12 | nC_{29} | ^E W34 | $nC_{17}-nC_{32}$ | 0.66 | nC_{19}, nC_{29} |
| ^A E1 | $nC_{17}-nC_{32}$ | 0.15 | nC_{29} | --- | ----- | | |

A, B, C, D Sitios de muestreo. SRL (*Short Relative to Long Chain alkanes*): Proporción entre alcanos de cadena corta ($nC_{14}-nC_{20}$) y larga ($>nC_{20}$). Los valores resaltados en negritas indican una distribución bimodal, mientras que los subrayados indican el predominio de alcanos de cadena corta.

Tabla AIII-B.8. Correlación entre la concentración de *n*-alcanos y temperatura.

| Sitio A | | | | | | | | | | |
|-------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <i>n</i> C _n | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 |
| <i>r</i> | 0.13 | 0.27 | <u>0.52</u> | <u>0.46</u> | 0.29 | 0.19 | 0.14 | -0.11 | -0.29 | -0.34 |
| <i>n</i> C _n | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | 32 | 33 | 34 |
| <i>r</i> | <u>-0.44</u> | <u>-0.46</u> | <u>-0.48</u> | <u>-0.46</u> | <u>-0.50</u> | <u>-0.45</u> | <u>-0.48</u> | <u>-0.49</u> | <u>-0.41</u> | <u>-0.26</u> |
| Sitio D | | | | | | | | | | |
| <i>n</i> C _n | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 |
| <i>r</i> | 0.20 | 0.24 | 0.24 | 0.29 | 0.36 | 0.40 | 0.55 | 0.45 | <u>0.62</u> | 0.32 |
| <i>n</i> C _n | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | 32 | 33 |
| <i>r</i> | -0.06 | -0.11 | -0.22 | -0.35 | -0.57 | -0.47 | -0.56 | -0.45 | -0.44 | 0.00 |

Valores críticos de *r* para: *n*=16 (Sitio A), confiabilidad 90% (0.400), 95% (0.468), 98% (0.543), 99% (0.590). *n*=7 (Sitio D), confiabilidad 90% (0.582), 95% (0.666), 98% (0.750), 99% (0.798). ¹⁶Ebdon, 1988.

¹⁶ Ebdon, D., 1988. *Statistics in Geography*. Basic BlackWell, Oxford, U. K. 232p.

Tabla AIII-B.9. Concentración (ng/g) de isoprenoides: *nor*-Pristano (*nor*-Pr), Pristano (Pr), Fitano (Ph) y Pentametil eicosano (PMI) en las muestras.

| Muestra | <i>nor</i> -Pr | Pr | Ph | PMI | Muestra | <i>nor</i> -Pr | Pr | Ph | PMI |
|-------------------|----------------|--------------|--------------|-------|--|----------------|-------|-------|-------|
| ^C W1a | 25.78 | 48.68 | 39.96 | 67.55 | ^A E3a | 0.00 | 2.37 | 5.63 | 22.75 |
| ^C W1f | 2.33 | 5.81 | 4.26 | 8.71 | ^A E3b | 0.00 | 2.26 | 3.82 | 19.67 |
| ^C W1s | 3.92 | 8.46 | 8.78 | 12.85 | ^A E7 | 0.00 | 1.52 | 3.20 | 8.67 |
| ^D W2a | 4.50 | 11.05 | 9.60 | 20.35 | ^A E8 | 0.85 | 4.37 | 10.62 | 9.11 |
| ^D W2b | 3.45 | 7.78 | 7.49 | 16.47 | ^A E9 | 0.00 | 5.06 | 8.40 | 9.17 |
| ^E W3s | 2.16 | 4.37 | 4.22 | 7.36 | ^D W20 | 3.38 | 10.25 | 7.42 | 12.37 |
| ^E W3f | 0.57 | 1.08 | 1.66 | 5.66 | ^D W20b | 1.54 | 6.71 | 6.96 | 10.78 |
| ^E W4s | 4.49 | 5.78 | 8.23 | 9.08 | ^D W21a | 4.62 | 12.86 | 25.12 | 12.15 |
| ^E W4f | 1.62 | 2.22 | 2.93 | 6.73 | ^D W22 | 4.94 | 9.27 | 10.68 | ND |
| ^E W5s | 1.01 | 2.85 | 2.41 | 6.09 | ^D W26 | 34.11 | 28.03 | 19.96 | 24.56 |
| ^E W5f | 3.87 | 5.20 | 7.47 | 8.71 | ^A W30 | 0.00 | 2.12 | 4.19 | 8.29 |
| ^E W6s | 0.65 | 1.39 | 1.34 | 2.48 | ^A W31 | 4.23 | 17.52 | 12.81 | 21.03 |
| ^E W6f | 3.47 | 4.18 | 6.32 | 4.82 | ^A W31a | 6.77 | 12.24 | 7.87 | 12.73 |
| ^B W14s | 9.64 | 3.71 | 4.41 | 5.69 | ^A W31b | 4.10 | 11.17 | 4.76 | 8.81 |
| ^B W14f | 1.68 | 3.27 | 3.72 | 6.44 | ^A W31c | 5.77 | 17.43 | 7.06 | 13.03 |
| ^A W18 | 1.42 | 1.43 | 1.37 | 3.89 | ^A W31d | 4.39 | 12.45 | 13.34 | 13.69 |
| ^A W18a | 2.44 | 7.67 | 4.96 | 8.36 | ^A W31f | 2.83 | 8.18 | 4.54 | 9.82 |
| ^A W18b | 4.61 | 16.99 | 7.72 | 13.16 | ^E W34 | 0.00 | 6.61 | 10.08 | 13.05 |
| ^A E1 | 0.00 | 4.67 | 6.08 | 13.46 | Datos en negritas corresponden al valor mínimo y máximo registrados. | | | | |

A, B, C, D, E Sitios de muestreo. *nor*-Pr: 2,6,10-trimetil pentadecano, Pr: 2,6,10,14-tetrametil pentadecano, Ph: 2,6,10,14-tetrametil hexadecano. PMI: 2,6,10,15,19-pentametil eicosano.

Anexo IV. Identificación de ácidos grasos por CG-Ms

Tabla AIV.1. Ácidos grasos identificados en las muestras.

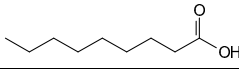
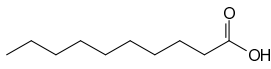
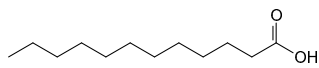
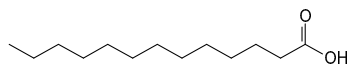
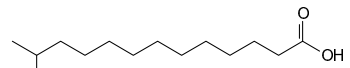
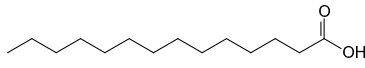
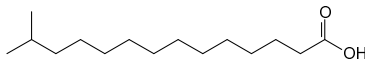
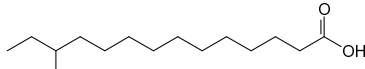
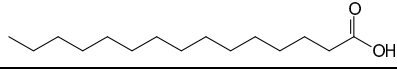
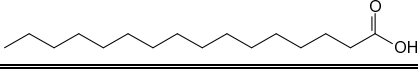
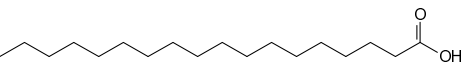
| Compuesto | | Muestra | W18 | W31b | W14s | W14f | W4s | W4f | W5s | W5f |
|------------|---|---------|-----|------|------|------|-----|-----|-----|-----|
| Fórmula | $C_9H_{18}O_2$ | | | | | | | | | |
| Nombre | Ácido nonanoico | | | | | | ✓ | | | |
| Estructura |  | | --- | --- | --- | --- | ✓ | --- | --- | --- |
| Fórmula | $C_{10}H_{20}O_2$ | | | | | | | | | |
| Nombre | Ácido decanoico | | | | | | ✓ | | | |
| Estructura |  | | --- | --- | --- | --- | ✓ | --- | --- | --- |
| Fórmula | $C_{12}H_{24}O_2$ | | | | | | | | | |
| Nombre | Ácido dodecanoico | | ✓ | --- | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Estructura |  | | ✓ | --- | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Fórmula | $C_{13}H_{26}O_2$ | | | | | | | | | |
| Nombre | Ácido tridecanoico | | --- | --- | --- | --- | ✓ | --- | --- | --- |
| Estructura |  | | --- | --- | --- | --- | ✓ | --- | --- | --- |
| Fórmula | Me- $C_{13}H_{26}O_2$ | | | | | | | | | |
| Nombre | Ácido 12-metil-tridecanoico | | --- | --- | --- | --- | ✓ | --- | --- | --- |
| Estructura |  | | --- | --- | --- | --- | ✓ | --- | --- | --- |
| Fórmula | $C_{14}H_{28}O_2$ | | | | | | | | | |
| Nombre | Ácido tetradecanoico | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Estructura |  | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Fórmula | Me- $C_{14}H_{28}O_2$ | | | | | | | | | |
| Nombre | Ácido 13-metil-tetradecanoico | | ✓ | --- | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Estructura |  | | ✓ | --- | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Nombre | Ácido 12-metil-tetradecanoico | | ✓ | --- | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Estructura |  | | ✓ | --- | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Fórmula | $C_{15}H_{30}O_2$ | | | | | | | | | |
| Nombre | Ácido pentadecanoico | | ✓ | --- | | --- | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Estructura |  | | ✓ | --- | | --- | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |

Tabla AIV.1. (Continuación...)

| Compuesto | Muestra | W18 | W31b | W14s | W14f | W4s | W4f | W5s | W5f |
|-------------------|---|-----|------|------|------|-----|-----|-----|-----|
| Fórmula Nombre | $C_{16}H_{32}O_2$ Ácido hexadecanoico | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Estructura |  | | | | | | | | |
| Fórmula Nombre | $C_{18}H_{30}O_2$ Ácido octadecanoico | ✓ | --- | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Estructura |  | | | | | | | | |

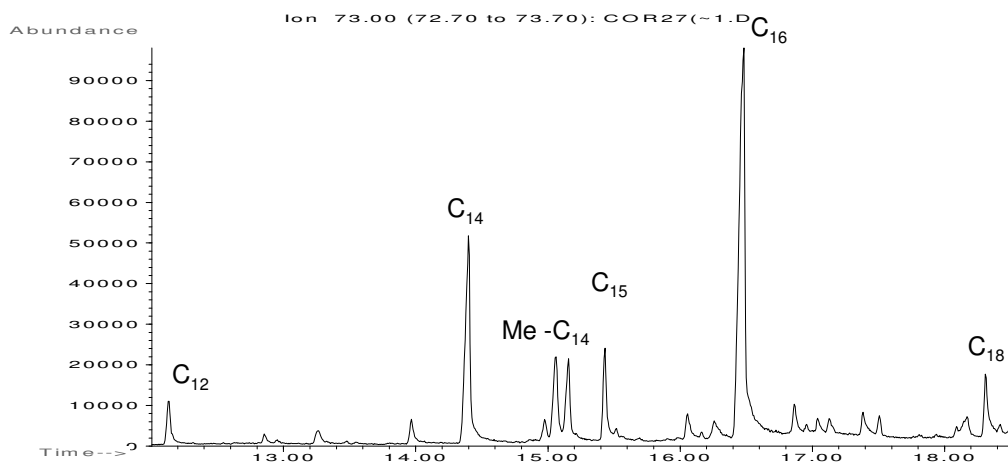


Figura AIV.1. Identificación de ácidos grasos en cromatograma parcial (m/z 73) de la muestra W18. C_{12} : Ácido dodecanoico, C_{14} : Ácido tetradecanoico, Me- C_{14} : Ácidos 13 y 12-metil-tetradecanoico, C_{16} : Ácido hexadecanoico, C_{18} : Ácido octadecanoico.

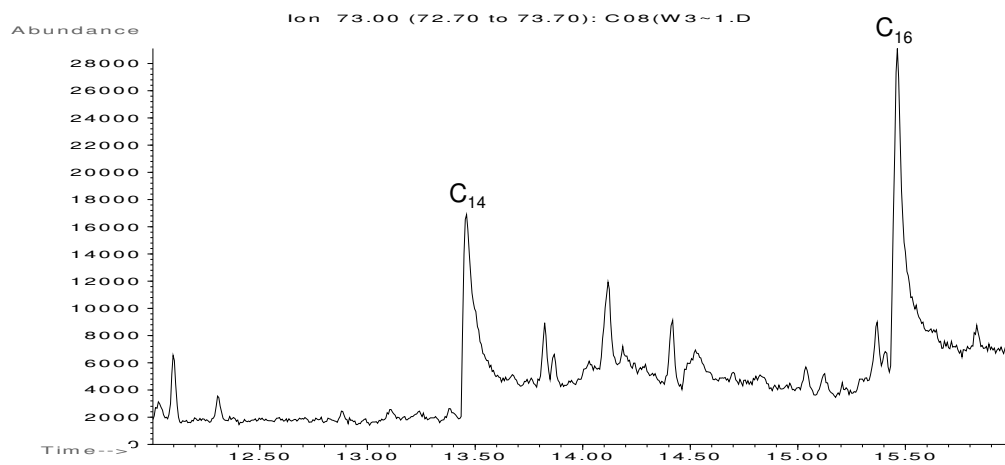


Figura AIV.2. Identificación de ácidos grasos en cromatograma parcial (m/z 73) de la muestra W31b. C₁₄: Ácido tetradecanoico, C₁₆: Ácido hexadecanoico.

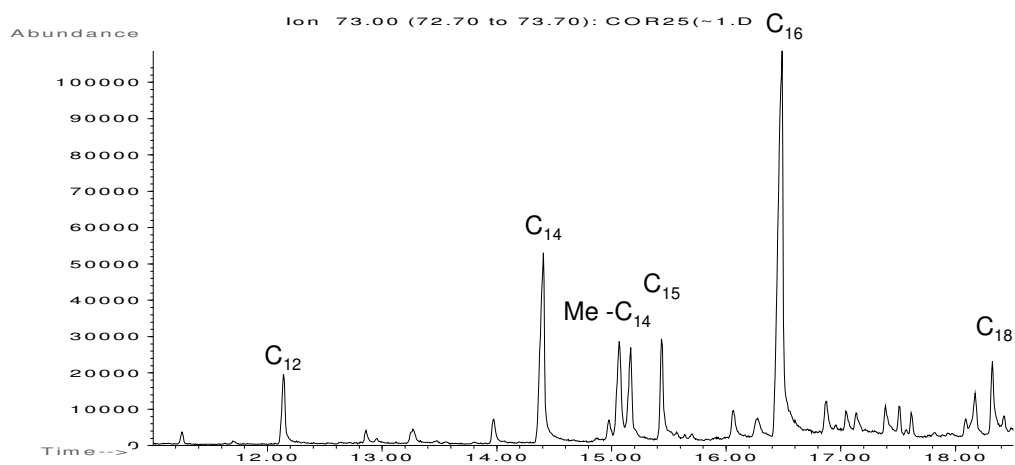


Figura AIV.3. Identificación de ácidos grasos en cromatograma parcial (m/z 73) de la muestra W14s. C₁₂: Ácido dodecanoico, C₁₄: Ácido tetradecanoico, Me-C₁₄: Ácidos 13 y 12-metil-tetradecanoico, C₁₆: Ácido hexadecanoico, C₁₈: Ácido octedecanoico.

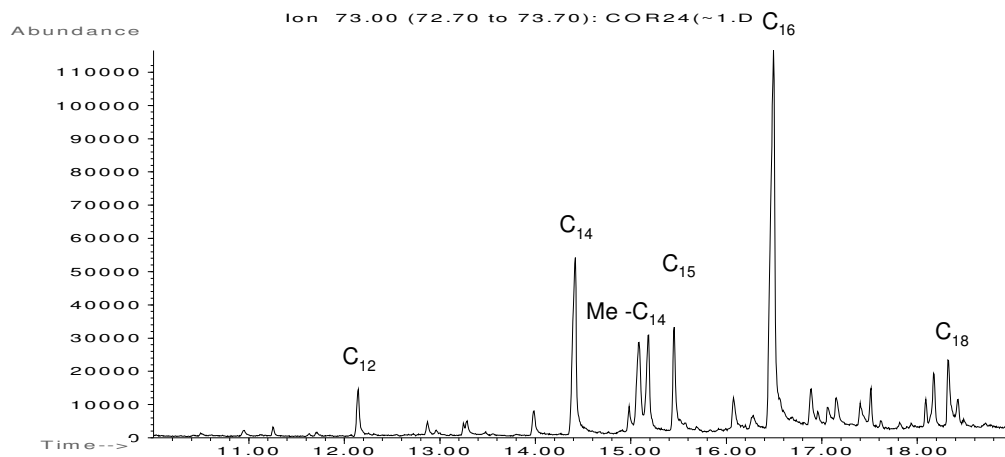


Figura AIV.4. Identificación de ácidos grasos en cromatograma parcial (m/z 73) de la muestra W14f. C₁₂: Ácido dodecanoico, C₁₄: Ácido tetradecanoico, Me-C₁₄: Ácidos 13 y 12-metil-tetradecanoico, C₁₆: Ácido hexadecanoico, C₁₈: Ácido octadecanoico.

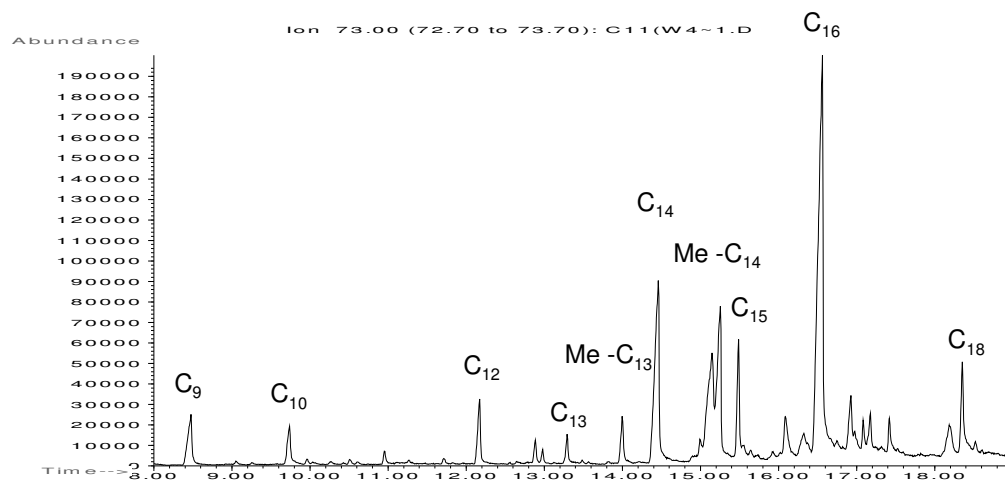


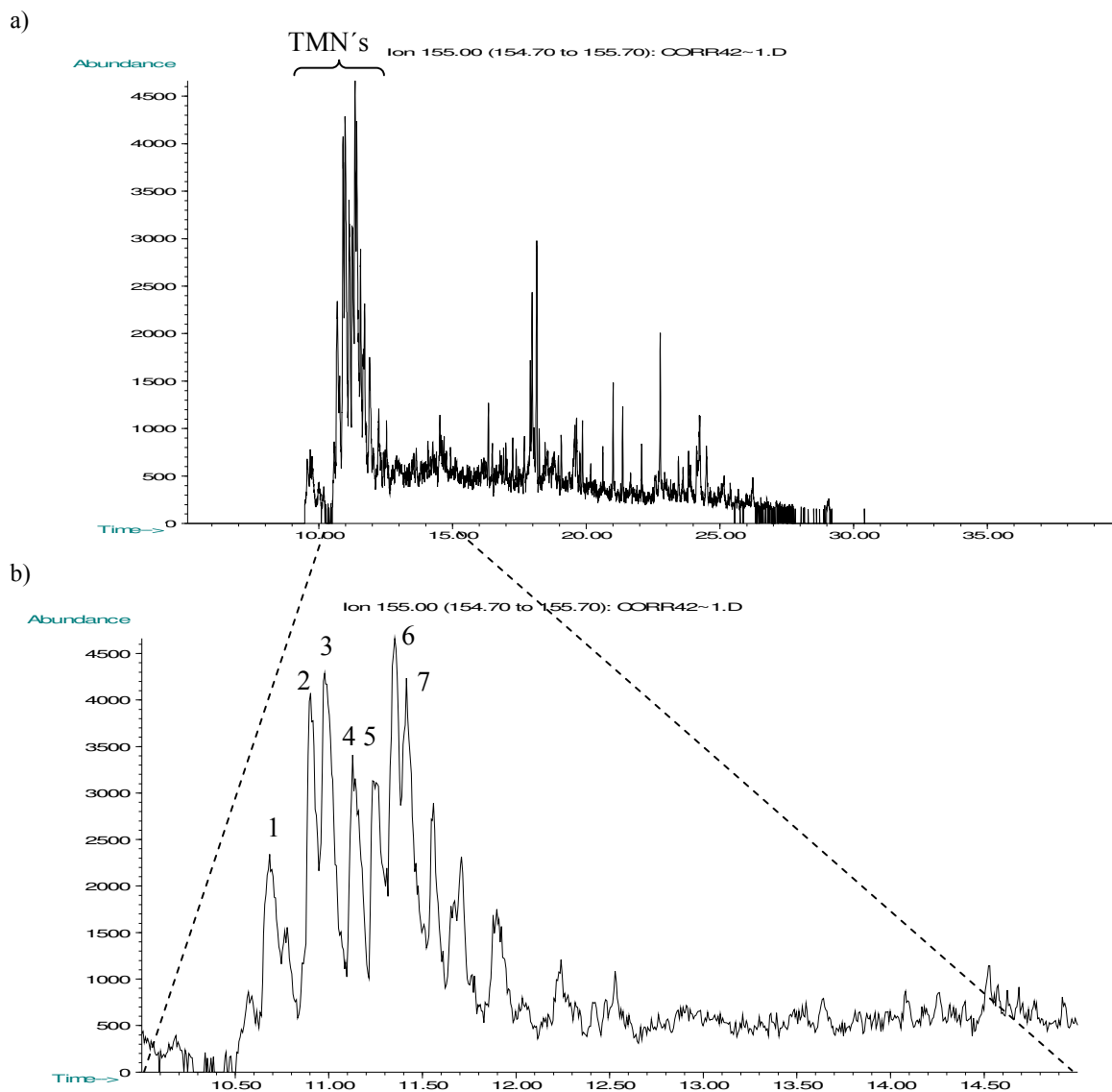
Figura AIV.5. Identificación de ácidos grasos en cromatograma parcial (m/z 73) de la muestra W4s. C₉: Ácido nonanoico, C₁₀: Ácido decenoico, C₁₂: Ácido dodecanoico, C₁₄: Ácido tetradecanoico, Me-C₁₄: Ácidos 13 y 12-metil-tetradecanoico, C₁₆: Ácido hexadecanoico, C₁₈: Ácido octadecanoico.

Anexo V. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP's)

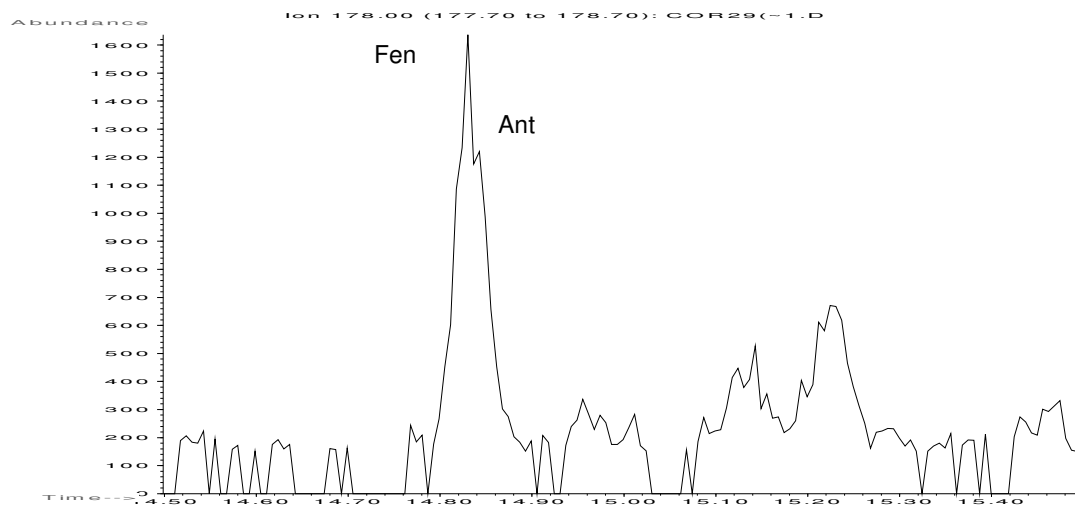
Tabla V.1. HAP's identificados en las muestras.

| Muestra | X | XI | XII | XIII | XIV | XXI | XXII | XXIII | XXIV | XXV | XXVI- XXVIII | XXIX- XXX |
|-------------------|-----|-----|-----|------|-----|------|------|--------|---------|---------|-----------------|--------------|
| | Fen | Ant | MN | DMN | TMN | Fluo | Pir | Me-Fen | Me-Naft | Me-Fluo | BFl/BePi/Per | TF/Cri |
| ^C W1a | --- | --- | ✓ | ✓ | ✓ | --- | --- | ✓ | --- | ✓ | --- | --- |
| ^C W1f | --- | --- | ✓ | ✓ | --- | --- | --- | --- | ✓ | ✓ | --- | --- |
| ^C W1s | --- | --- | ✓ | ✓ | ✓ | --- | --- | --- | --- | ✓ | --- | --- |
| ^D W2a | --- | --- | --- | ✓ | ✓ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ^D W2b | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | --- | --- | --- | --- | ✓ | --- | --- | --- |
| ^E W3s | ✓ | --- | --- | ✓ | ✓ | --- | --- | --- | --- | ✓ | --- | --- |
| ^E W3f | ✓ | ✓ | --- | ✓ | --- | --- | --- | --- | --- | ✓ | --- | --- |
| ^E W4s | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | --- | --- | --- | ✓ | ✓ | --- | --- |
| ^E W4f | ✓ | ✓ | --- | ✓ | ✓ | --- | --- | --- | --- | ✓ | --- | --- |
| ^E W5s | ✓ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | ✓ | --- | --- |
| ^E W5f | ✓ | --- | --- | ✓ | ✓ | --- | --- | --- | ✓ | ✓ | --- | --- |
| ^E W6s | ✓ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | ✓ | --- | --- |
| ^E W6f | ✓ | --- | --- | ✓ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ^B W14s | ✓ | --- | --- | ✓ | ✓ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ^B W14f | ✓ | --- | --- | ✓ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ^A W18 | ✓ | --- | ✓ | --- | --- | --- | ✓ | ✓ | --- | ✓ | ✓ | ✓ |
| ^A W18a | --- | --- | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ^A W18b | --- | --- | ✓ | ✓ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ^A E1 | --- | --- | --- | --- | ✓ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ^A E3a | --- | --- | --- | --- | ✓ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ^A E3b | --- | --- | --- | --- | ✓ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ^A E7 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ^A E8 | --- | --- | --- | --- | ✓ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ^A E9 | --- | --- | ✓ | ✓ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ^D W20 | --- | --- | --- | ✓ | ✓ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ^D W20b | --- | --- | --- | ✓ | ✓ | --- | --- | --- | --- | ✓ | --- | --- |
| ^D W21a | --- | --- | --- | --- | ✓ | --- | --- | --- | --- | ✓ | --- | --- |
| ^D W22 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ^D W26 | --- | --- | --- | --- | ✓ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ^A W30 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | ✓ | --- | --- |
| ^A W31 | --- | --- | --- | --- | ✓ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ^A W31a | ✓ | ✓ | --- | --- | ✓ | ✓ | ✓ | --- | --- | --- | ✓ | --- |
| ^A W31b | --- | --- | ✓ | --- | --- | ✓ | --- | --- | --- | ✓ | ✓ | --- |
| ^A W31c | --- | --- | --- | --- | ✓ | ✓ | ✓ | --- | --- | --- | ✓ | ✓ |
| ^A W31d | --- | --- | --- | --- | --- | ✓ | ✓ | --- | --- | ✓ | --- | --- |
| ^A W31f | --- | --- | --- | --- | --- | ✓ | ✓ | --- | --- | --- | --- | --- |
| ^E W34 | --- | --- | --- | --- | ✓ | --- | ✓ | --- | --- | ✓ | ✓ | ✓ |

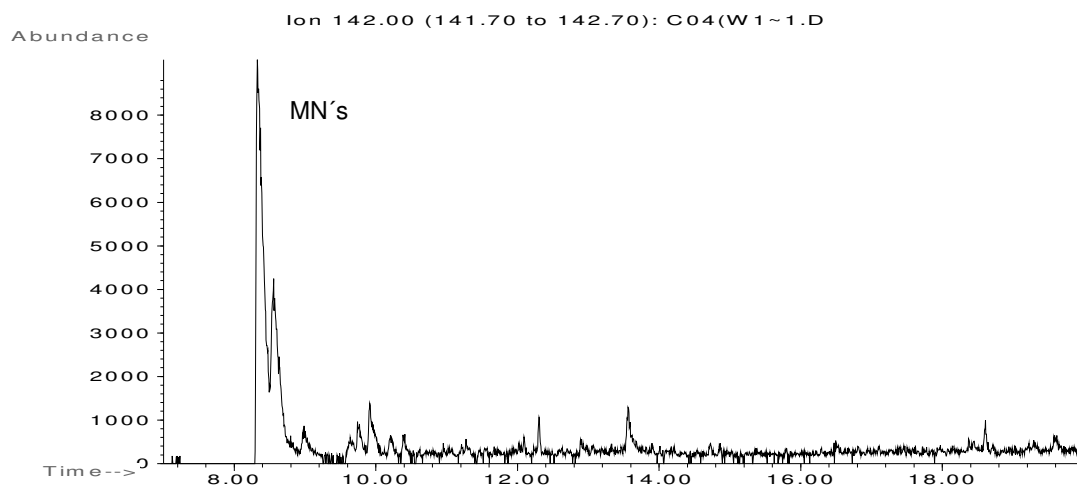
A, B, C, D Sitios de muestreo. Fen: Fenantreno. Ant: Antraceno. MN: Metil naftaleno. DMN: Dimetil naftaleno TMN: Trimetilnaftaleno. Fluo: Fluoranteno. Me-Fen: Metil fenantreno. Me-Naf: Metilnaftaleno. Me-Fluo: Metil fluoreno. BFl: benzo[k]fluoranteno. BePi: Benzo[e]pireno. Per: Perileno. TF: Trifenileno. Cri: Criseno Me-Naf: Metilnaftaleno. Me-Fluo: Metil fluoreno. Los número romanos corresponden a las estructuras presentadas en el Apéndice I.



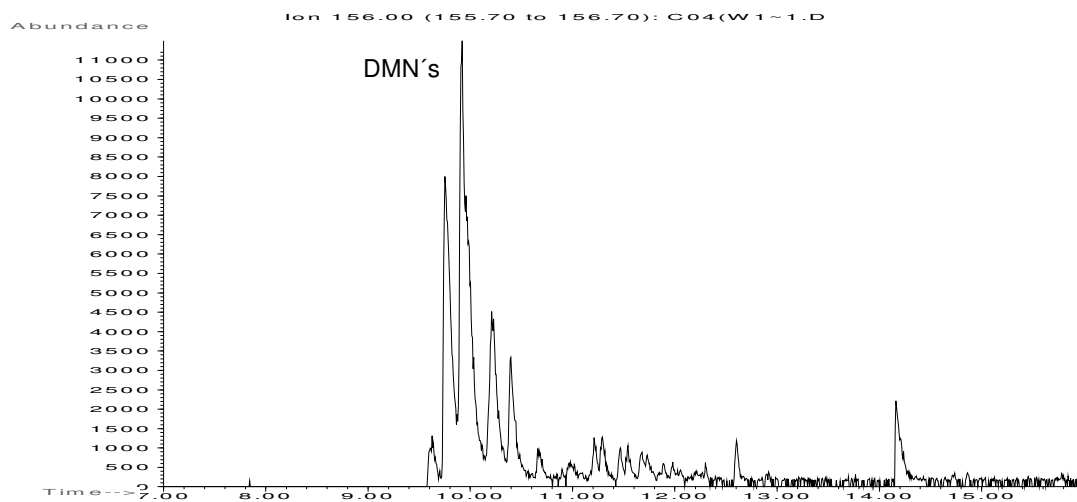
AV.1. a) Cromatograma parcial (m/z 155) de muestra W18a. b) Ampliación de las señales correspondientes a TMN's. Los números indican los compuestos identificados: 1) 1,4,6-TMN, 2) 1,2,5-TMN, 3) 1,3,5-TMN, 4) 1,2,7-TMN, 5) 1,3,6-TMN, 6) 2,3,5-TMN, 7) 2,3,6-TMN.



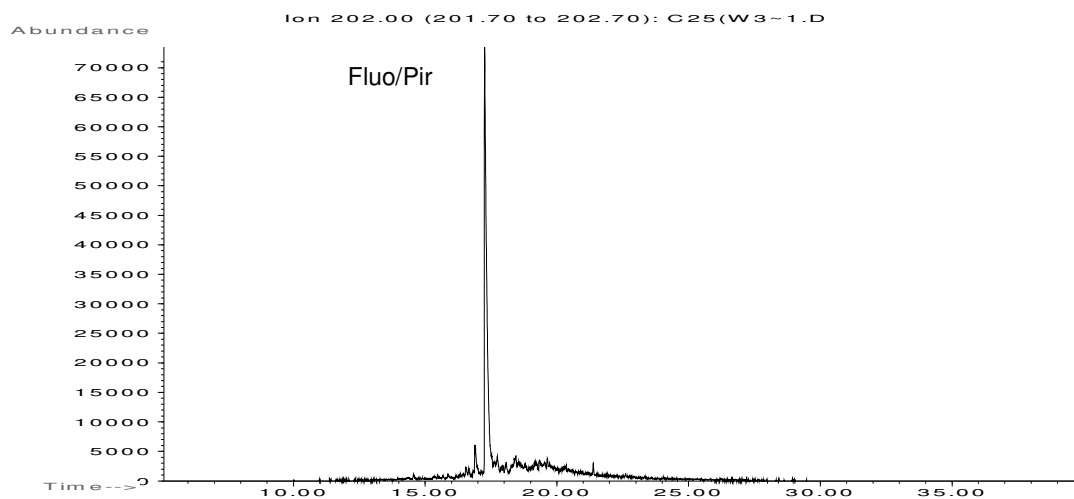
AV.2. Ejemplo de la identificación de Fenantreno (Fen) y Antraceno (Ant). Cromatograma parcial (m/z 178) de muestra W2b.



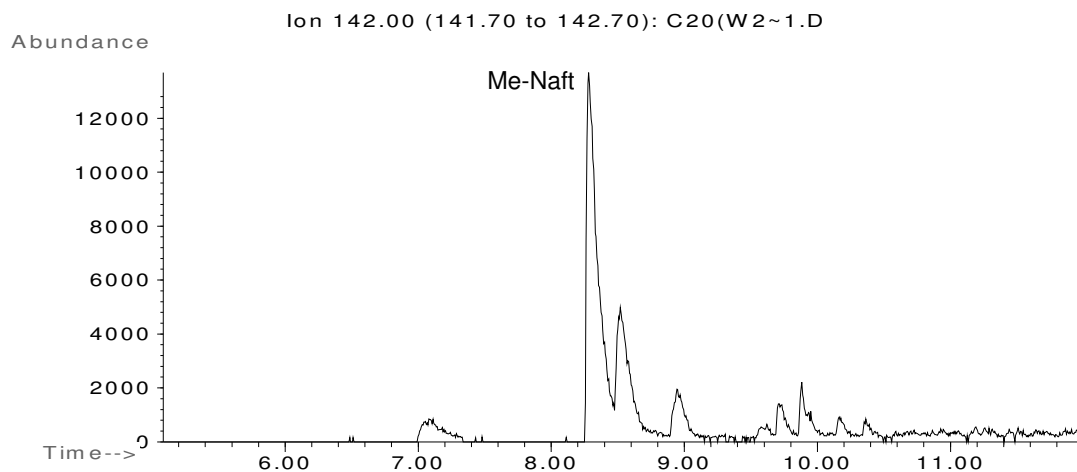
AV.3. Ejemplo de la identificación de metil-naftalenos (MN's). Cromatograma parcial (m/z 142) de muestra W1a.



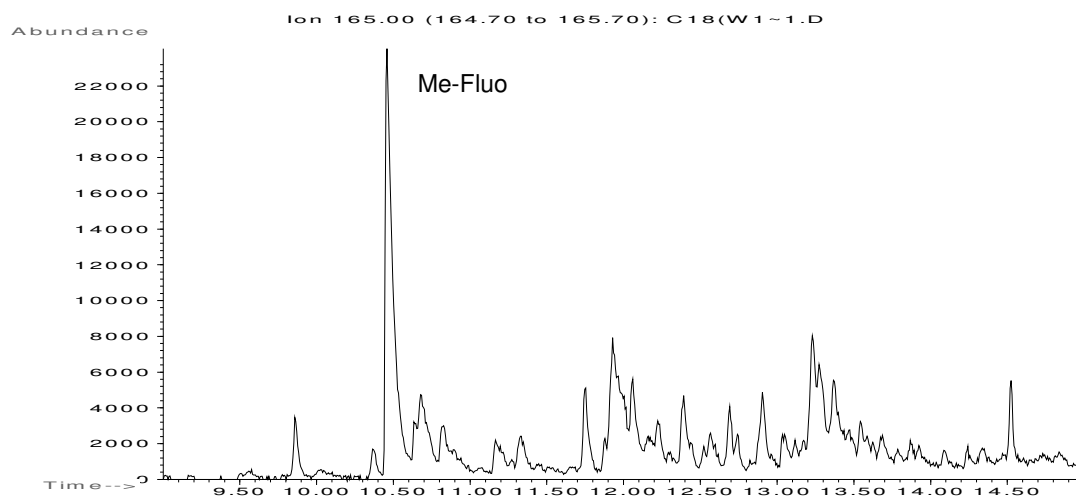
AV.4. Ejemplo de la identificación de dimetil-naftalenos (DMN's). Cromatograma parcial (m/z 156) de muestra W5s.



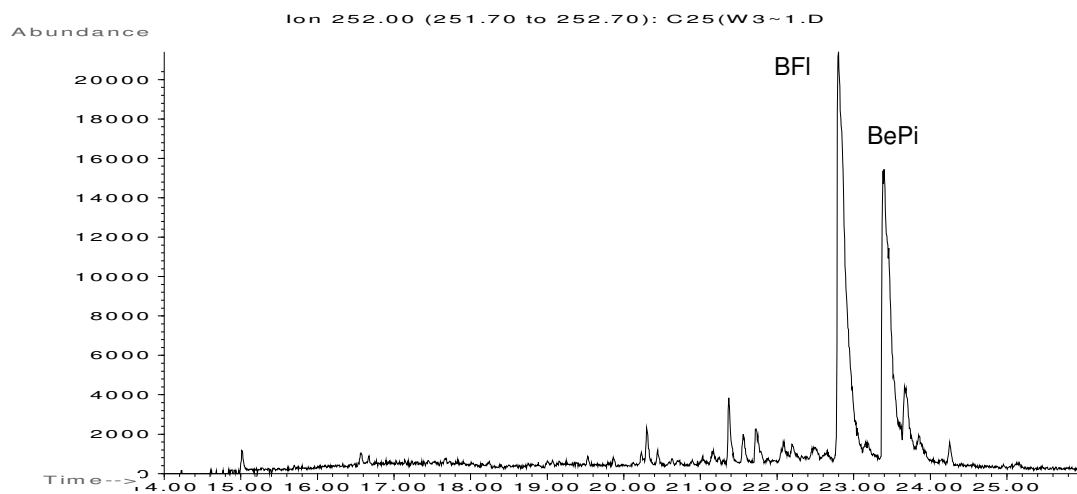
AV.5. Ejemplo de la identificación de fluoranteno/pireno (Fluo/Pir). Cromatograma parcial (m/z 202) de muestra W34.



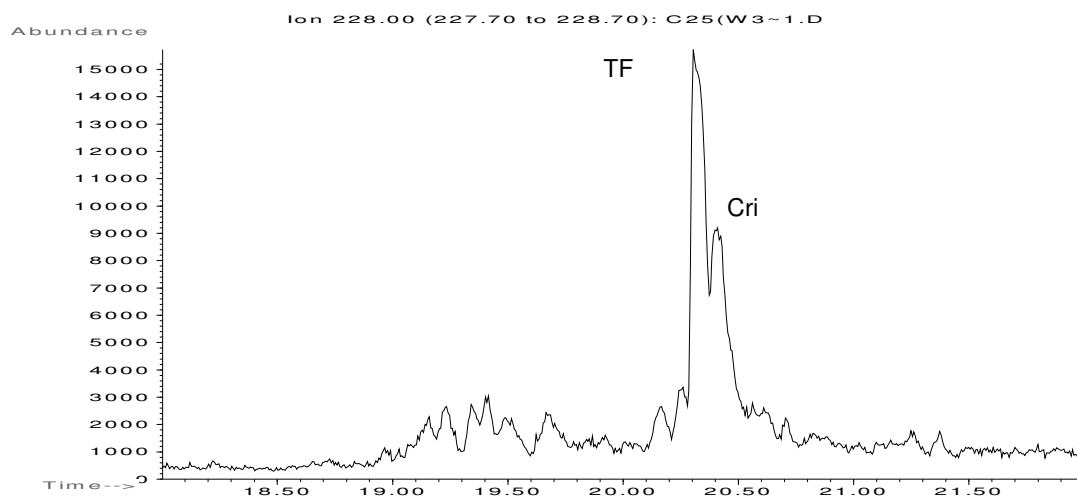
AV.6. Ejemplo de la identificación de metil-naftaleno (Me-Naft). Cromatograma parcial (m/z 142) de muestra W2b.



AV.7. Ejemplo de la identificación de metil-fluoreno (Me-fluo). Cromatograma parcial (m/z 165) de muestra W1s.



AV.8. Ejemplo de la identificación de benzo[k]fluoranteno (BFI) y Benzo[e]pireno (BePi). Cromatograma parcial (m/z 252) de muestra W34.



AV.9. Ejemplo de la identificación de trifenileno (TF) y criseno (Cri) Cromatograma parcial (m/z 228) de muestra W34.

Anexo VI. Biomarcadores

Tabla AVI.1. Biomarcadores identificados en las muestras.

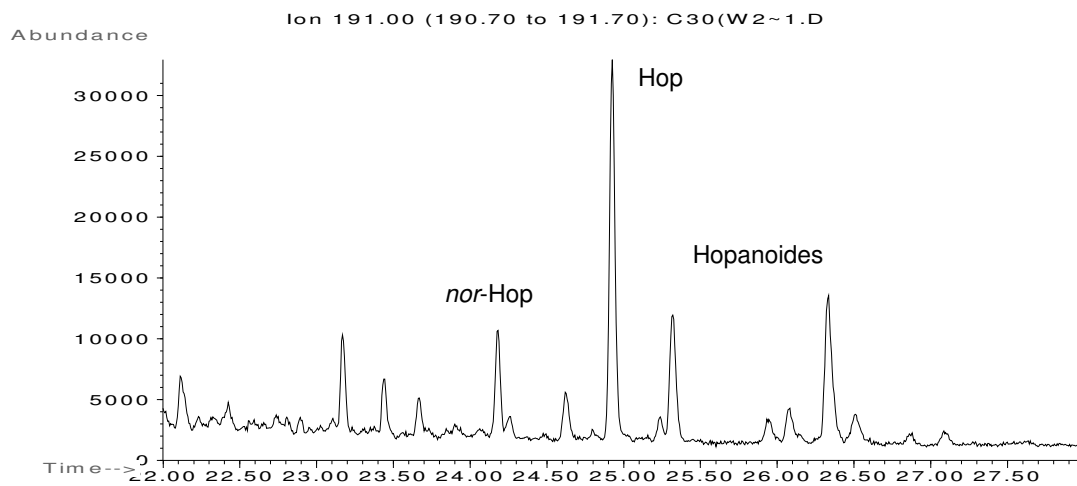
| Muestra | 17 α 21 β -H | α -S | 5 α 8 α 14 β Ch | Hop. | Muestra | 17 α 21 β -H | α -S | 5 α 8 α 14 β Ch | Hop. |
|-------------------|---------------------------|-------------|-------------------------------------|------|-------------------|---------------------------|-------------|-------------------------------------|------|
| ^C W1a | ✓ | ✓ | --- | --- | ^A E3a | ✓ | --- | --- | --- |
| ^C W1f | --- | --- | ✓ | --- | ^A E3b | ✓ | --- | --- | ✓ |
| ^C W1s | ✓ | --- | --- | ✓ | ^A E7 | ✓ | --- | --- | ✓ |
| ^D W2a | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ^A E8 | ✓ | --- | --- | --- |
| ^D W2b | --- | ✓ | --- | --- | ^A E9 | ✓ | --- | --- | --- |
| ^E W3s | --- | --- | --- | --- | ^D W20 | ✓ | --- | --- | --- |
| ^E W3f | ✓ | --- | --- | --- | ^D W20b | ✓ | --- | --- | --- |
| ^E W4s | --- | --- | --- | --- | ^D W21a | ✓ | --- | --- | ✓ |
| ^E W4f | ✓ | --- | --- | --- | ^D W22 | --- | ✓ | ✓ | ✓ |
| ^E W5s | --- | --- | --- | --- | ^D W26 | --- | --- | --- | --- |
| ^E W5f | ✓ | --- | --- | --- | ^A W30 | --- | --- | --- | --- |
| ^E W6s | ✓ | --- | --- | --- | ^A W31 | --- | --- | --- | ✓ |
| ^E W6f | ✓ | --- | --- | --- | ^A W31a | ✓ | --- | --- | --- |
| ^B W14s | ✓ | --- | --- | --- | ^A W31b | --- | --- | --- | --- |
| ^B W14f | ✓ | --- | --- | --- | ^A W31c | ✓ | --- | --- | --- |
| ^A W18 | ✓ | --- | --- | --- | ^A W31d | ✓ | --- | --- | --- |
| ^A W18a | ✓ | --- | --- | --- | ^A W31f | ✓ | --- | --- | --- |
| ^A W18b | ✓ | --- | --- | ✓ | ^E W34 | ✓ | --- | --- | --- |
| ^A E1 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |

17 α 21 β -H: 17(H) α 21(H) β -Hopano. **α -S:** 5 α -estigmastano. **5 α 8 α 14 β Ch:** 5 α 8 α 14 β Colectano. **Hop:** Hopanoide no identificado.

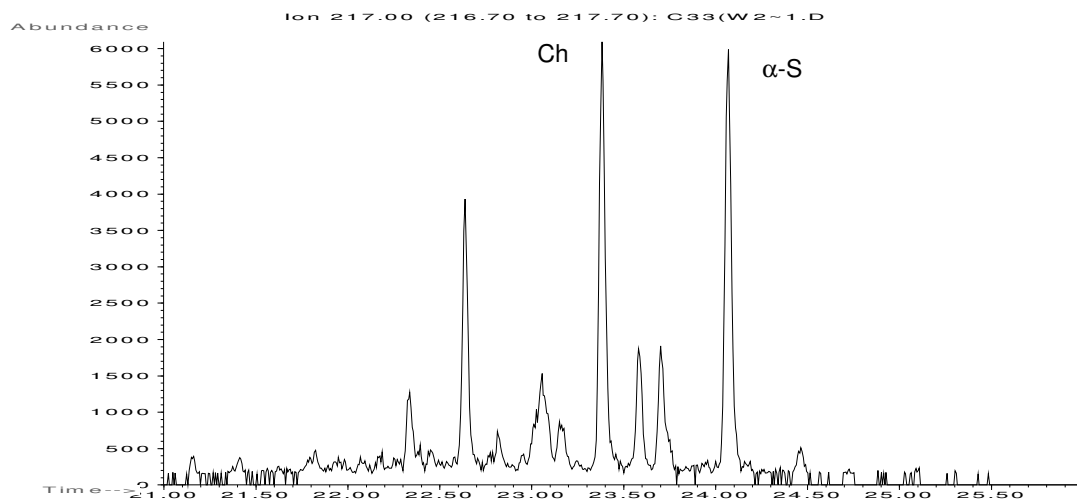
Tabla AVI.2. Biomarcadores insaturados identificados en las muestras.

| Muestra | 5 α -Ch-8(14)-eno | Ch-3,5-dieno | A'neog-22(29)-eno |
|---------|--------------------------|--------------|-------------------|
| CW1a | --- | --- | --- |
| CW1f | ✓ | ✓ | --- |
| CW1s | --- | --- | --- |
| DW2a | ✓ | ✓ | --- |
| DW2b | --- | --- | --- |
| EW3s | --- | --- | ✓ |
| EW3f | --- | --- | ✓ |
| EW4s | --- | --- | --- |
| EW4f | --- | --- | --- |
| EW5s | --- | --- | --- |
| EW5f | --- | --- | --- |
| EW6s | --- | --- | --- |
| EW6f | --- | --- | --- |
| BW14s | --- | --- | --- |
| BW14f | --- | --- | --- |
| AW18 | --- | --- | --- |
| AW18a | --- | --- | ✓ |
| AW18b | --- | --- | ✓ |
| AE1 | --- | --- | ✓ |
| AE3a | --- | --- | ✓ |
| AE3b | --- | --- | ✓ |
| AE7 | --- | --- | ✓ |
| AE8 | --- | --- | --- |
| AE9 | --- | --- | --- |
| DW20 | --- | --- | ✓ |
| DW20b | --- | --- | ✓ |
| DW21a | --- | --- | --- |
| DW22 | --- | --- | --- |
| DW26 | --- | --- | ✓ |
| AW30 | --- | --- | --- |
| AW31 | --- | --- | ✓ |
| AW31a | --- | --- | ✓ |
| AW31b | --- | --- | ✓ |
| AW31c | --- | --- | ✓ |
| AW31d | --- | --- | ✓ |
| AW31f | --- | --- | ✓ |
| EW34 | ✓ | --- | ✓ |

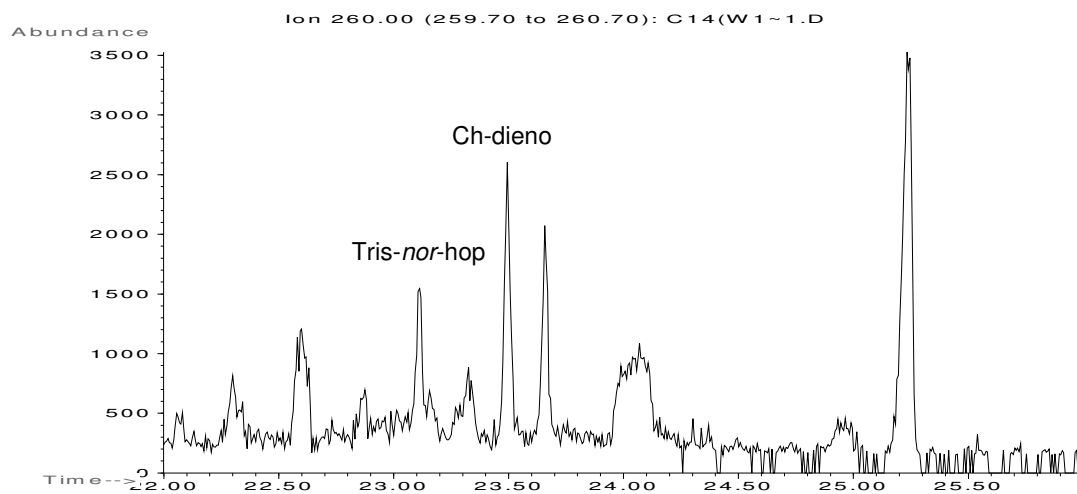
5 α -Ch-8(14)-eno: 5 α -Cholest-8(14)-eno. **Ch-3,5-dieno:** Colesta-3,5-dieno. **A'neog-22(29)-eno:** A'-Neogammacer-22(29)-ene



AVI.1. Ejemplo de la identificación de *nor*-hopano (*nor*-hop), 17 α .H,21 β H-Hopane (Hop) y hopanoides. Cromatograma parcial (m/z 191) de muestra W21a.



AVI.2. Ejemplo de la identificación de 5 α -estigmastano (α -S) y 5 α 8 α 14 β Colestano (Ch). Cromatograma parcial (m/z 217) de muestra W22.



AVI.3. Ejemplo de la identificación de biomarcadores insaturados 22,29,30-tris-*nor*-(17 α H)-hopano (Tris-*nor*-hop) y Cholesta-3,5-dieno (Ch-dieno). Cromatograma parcial (m/z 260) de muestra W1f.

Anexo VII. Azufre molecular (S_8).

VII-I. Ejemplos del Sitio A: Muestras W18, W18b, E3 (a y b), E7, W30, W31.

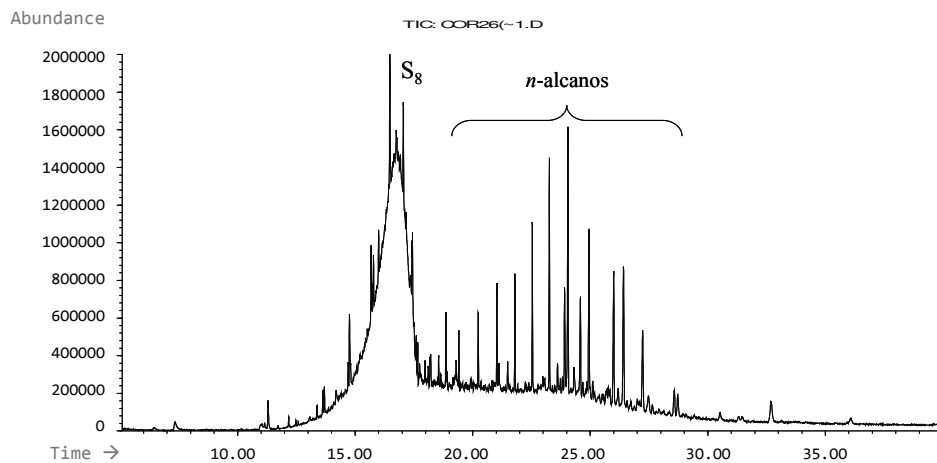


Figura AVII.1. Cromatograma de gases (TIC: *Total Ion Chromatogram*) de la muestra W18.

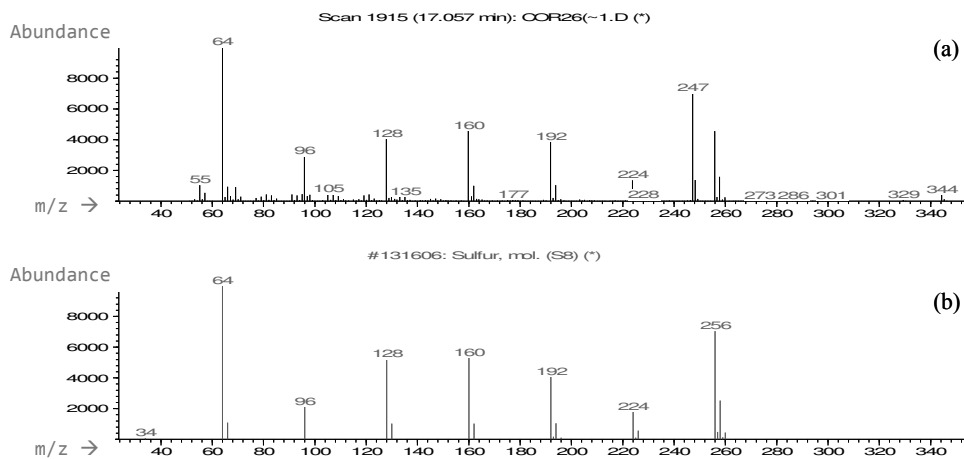


Figura AVII.2. Ejemplo de la Comparación entre el espectro de masa (Ms) de S_8 en una de las ¹⁷muestras (a) y la base de datos Wiley138 (b), la correspondencia (*MQ*) es del 98%.

¹⁷ Dado que la correspondencia (*MQ*: *Match Quality*) entre el espectro de masa (Ms) de S_8 en todas las muestras y la base de datos Wiley138 es superior a 95% solo se presenta W18 como ejemplo.

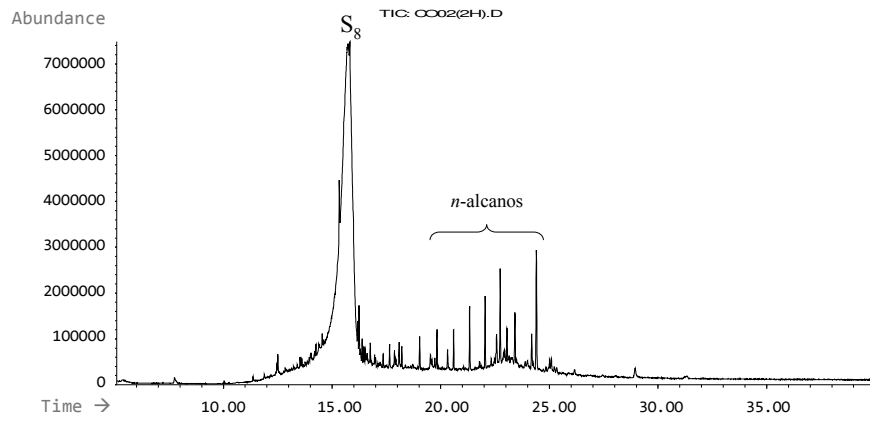


Figura AVII.3. Cromatograma de gases (TIC) de la muestra W18b. $MQ S_8$: 97%.

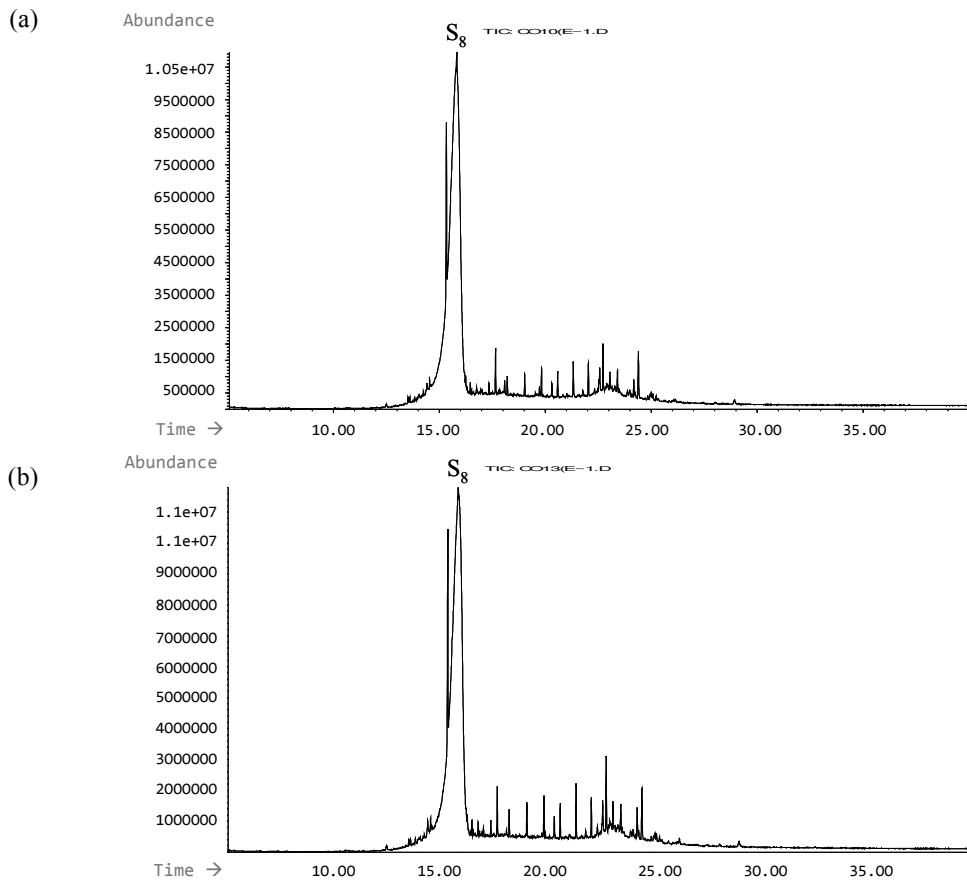


Figura AVII.4. Cromatograma de gases (TIC) de las muestras E3a (a) y E3b (b). $MQ S_8$: 96%.

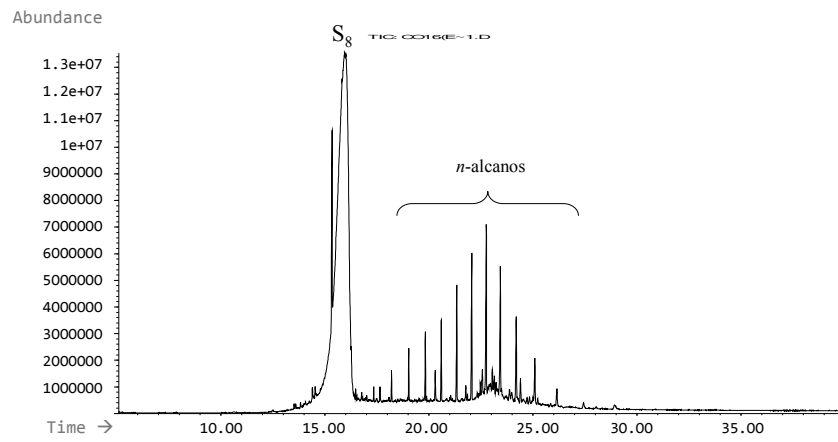


Figura AVII.5. Cromatograma de gases (TIC) de la muestra E7. $MQ S_8$: 98%.

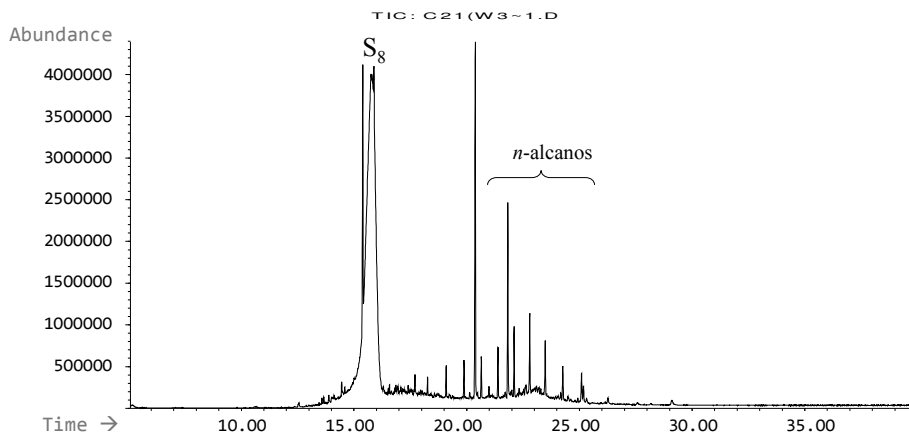


Figura AVII.6. Cromatograma de gases (TIC) de la muestra W30. $MQ S_8$: 97%.

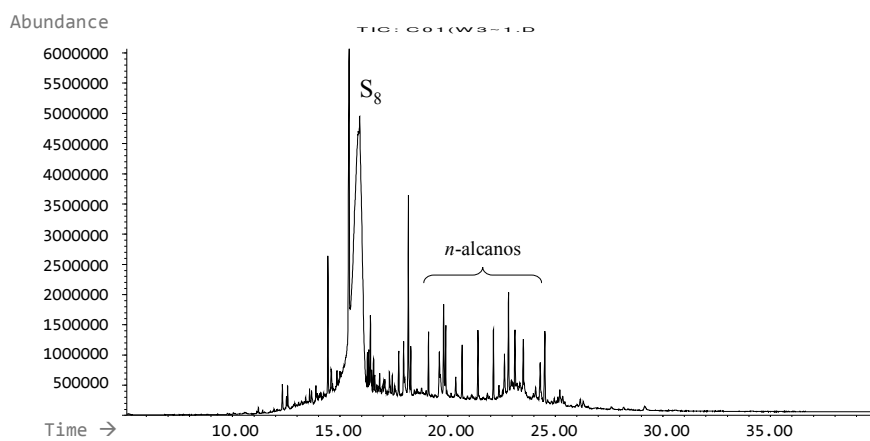


Figura AVII.7. Cromatograma de gases (TIC) de la muestra W31. $MQ S_8$: 97%

VII-II. Ejemplo del sitio B: Muestra W14f.

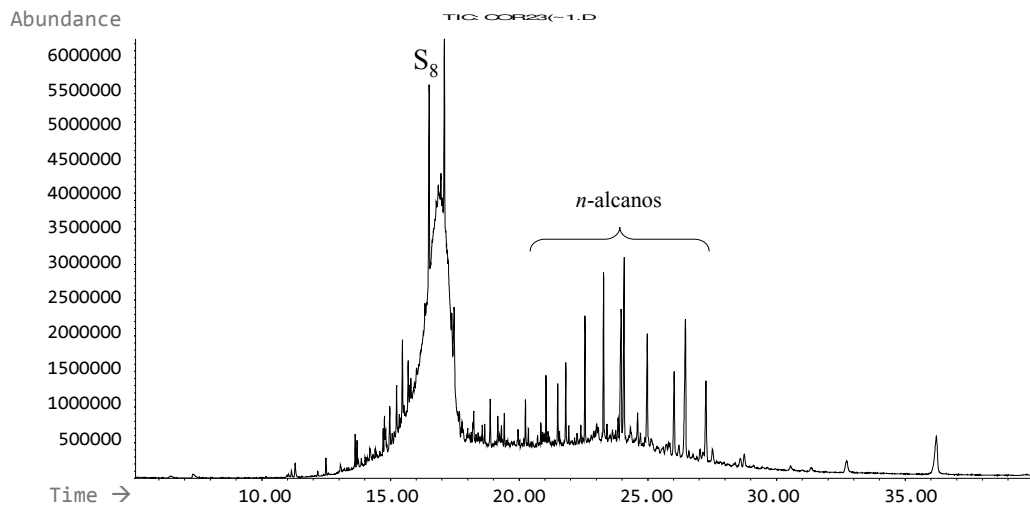


Figura AVII.8. Cromatograma de gases (TIC) de la muestra W14f. $MQ S_8$: 98%.

VII-III. Ejemplo del sitio C: muestra W1s.

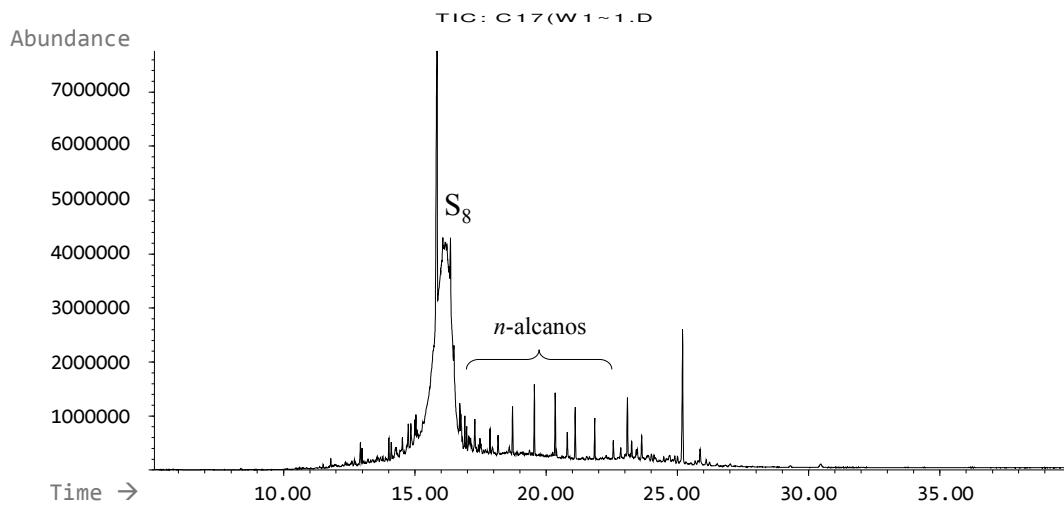


Figura AVII.9. Cromatograma de gases (TIC) de la muestra W1s. $MQ S_8$: 96%.

VII-IV. Ejemplos del sitio D: Muestras W21a y W22.

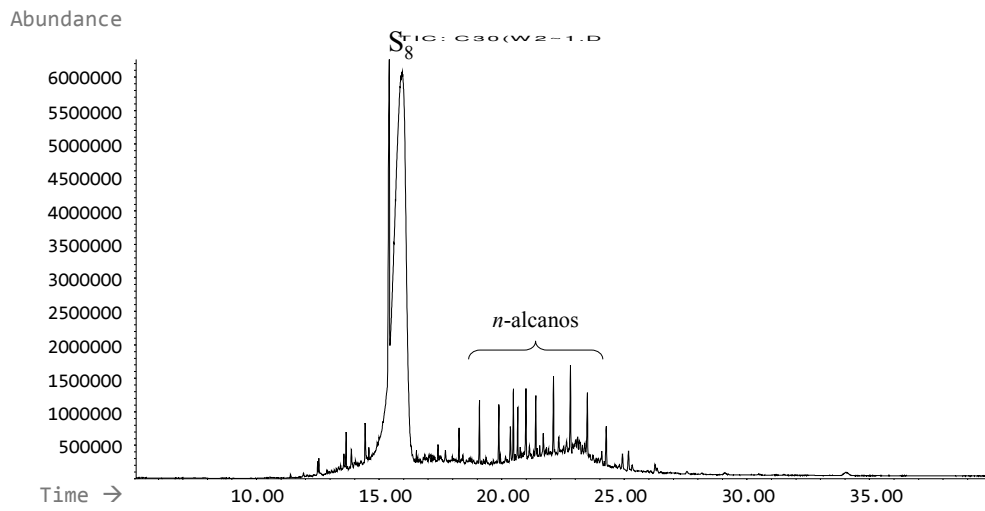


Figura AVII.10. Cromatograma de gases (TIC) de la muestra W21a. $MQ S_8$: 97%.

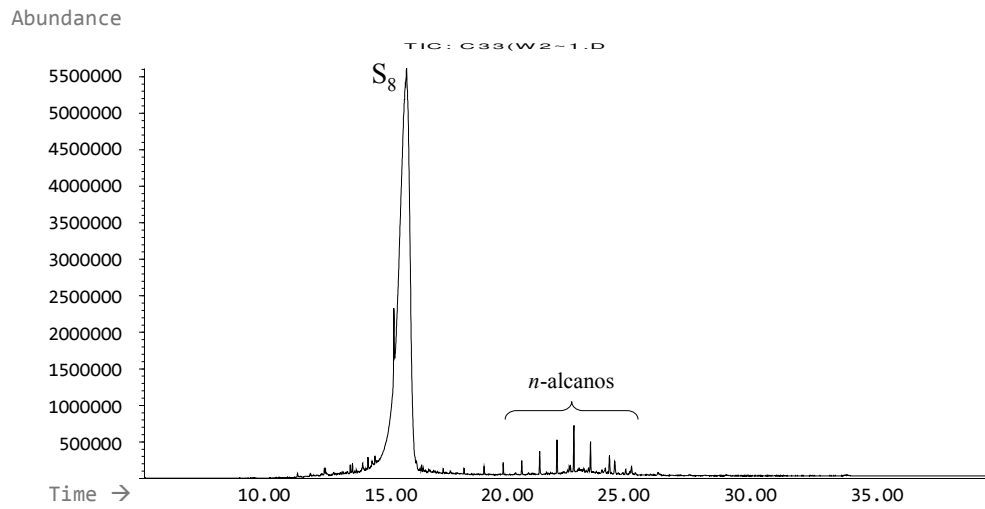


Figura AVII.11. Cromatograma de gases (TIC) de la muestra W22. $MQ S_8$: 97%.

VII-V. Ejemplos del sitio E: Muestras W3 (s) y W34.

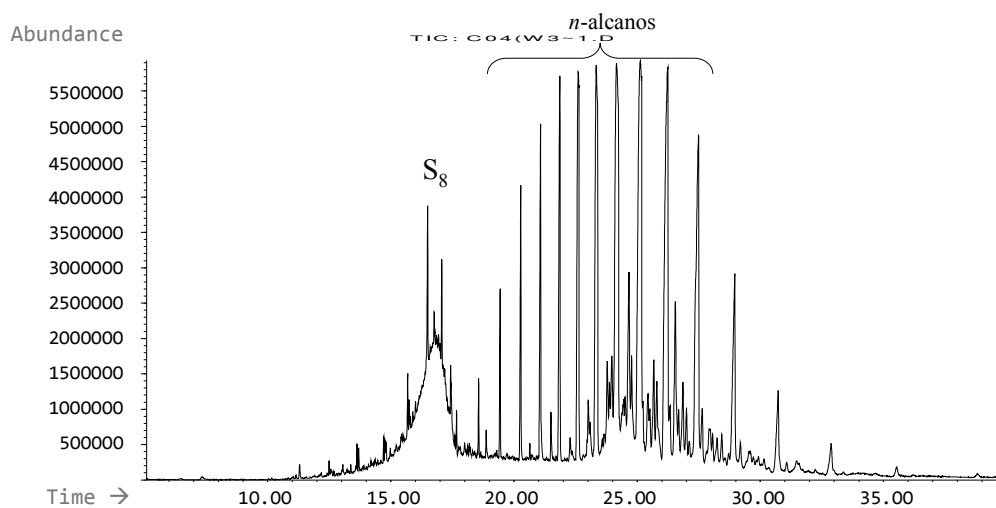


Figura AVII.12. Cromatograma de gases (TIC) de la muestra W3s. $MQ S_8$: 98%.

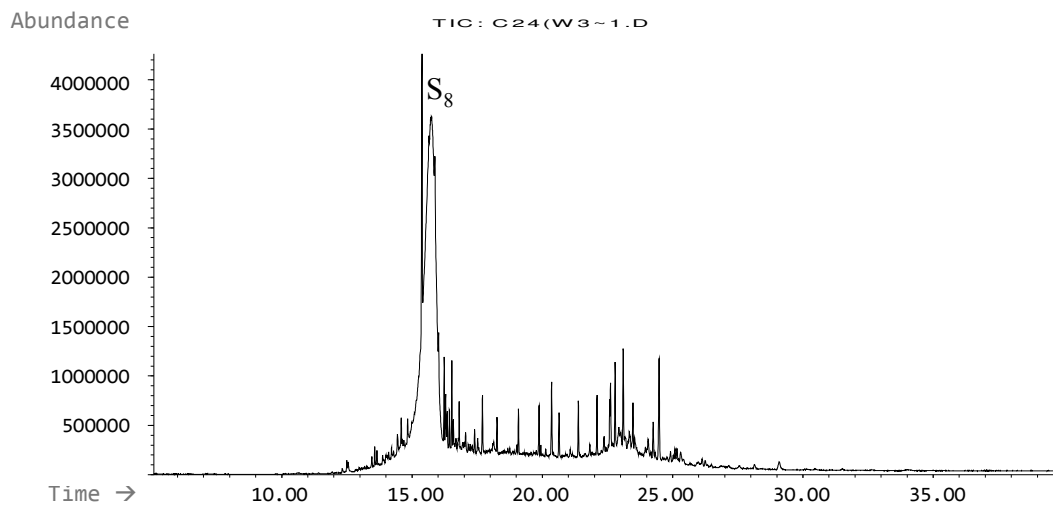


Figura AVII.13. Cromatograma de gases (TIC) de la muestra W34. $MQ S_8$: 96%.

Tabla AVII.1. Resultados de EDS para los cristales precipitados a partir de E3a y E3b.
 Volt.= 30 kV, número de microanálisis por determinación = 5

| E3a | | | E3b | | |
|----------|--------------|---------------|----------|--------------|---------------|
| Elemento | Atom % | Elemento Wt % | Elemento | Atom % | Elemento Wt % |
| Al | 0.00 | 0.00 | Al | 0.00 | 0.00 |
| C | 0.00 | 0.00 | C | 0.00 | 0.00 |
| Co | 0.00 | 0.00 | Co | 0.02 | 0.04 |
| Fe | 0.19 | 0.39 | Fe | 0.07 | 0.15 |
| Mn | 0.00 | 0.00 | Mn | 0.00 | 0.00 |
| Ni | 0.00 | 0.00 | Ni | 0.00 | 0.00 |
| Si | 0.00 | 0.00 | Si | 0.20 | 0.20 |
| Ca | 0.06 | 0.09 | Ca | 0.00 | 0.00 |
| S | 71.43 | 83.08 | S | 72.31 | 83.77 |
| O | 28.31 | 16.43 | O | 27.40 | 15.84 |
| Total | 100.00 | 100.00 | Total | 100.00 | 100.00 |

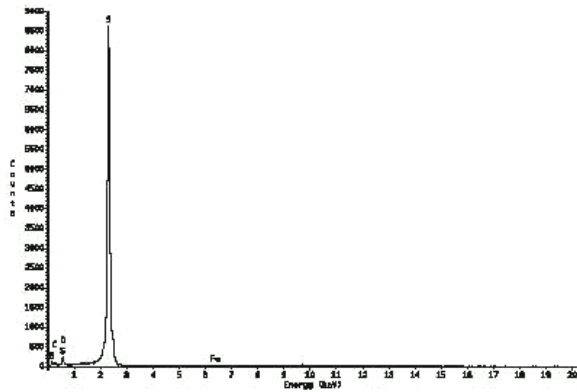
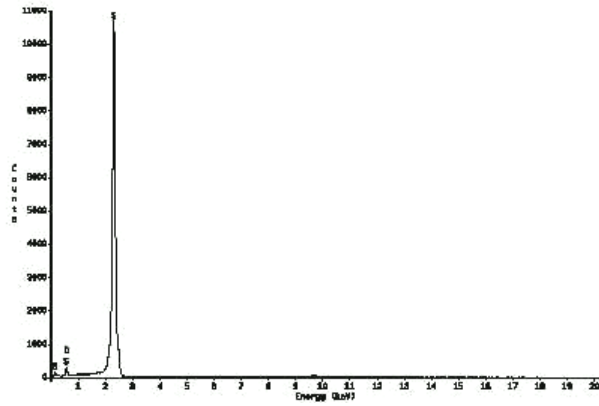


Figura AVII.14. Espectro de rayos X obtenido por medio de EDS de los cristales precipitados a partir de E3a y E3b, se observa que la señal más intensa corresponde a azufre (S)

Anexo VIII. Compuestos heteroatómicos

| Tabla AVIII. Compuestos heteroatómicos identificados en las muestras. | | | | | |
|---|-------|-----|-----|-------|------|
| Muestra | XXXIX | XL | XLI | XLIII | XLIV |
| ^C W1a | ✓ | ✓ | ✓ | --- | --- |
| ^C W1f | ✓ | ✓ | ✓ | --- | --- |
| ^C W1s | --- | --- | ✓ | ✓ | --- |
| ^D W2a | --- | --- | ✓ | --- | --- |
| ^D W2b | --- | --- | ✓ | --- | --- |
| ^E W3s | --- | --- | ✓ | --- | --- |
| ^E W3f | --- | --- | ✓ | --- | --- |
| ^E W4s | ✓ | --- | ✓ | ✓ | --- |
| ^E W4f | ✓ | --- | ✓ | --- | --- |
| ^E W5s | --- | --- | ✓ | --- | --- |
| ^E W5f | ✓ | --- | ✓ | --- | --- |
| ^E W6s | --- | --- | ✓ | --- | --- |
| ^E W6f | --- | --- | ✓ | --- | ✓ |
| ^B W14s | ✓ | --- | ✓ | ✓ | ✓ |
| ^B W14f | --- | --- | --- | --- | --- |
| ^A W18 | --- | --- | ✓ | ✓ | ✓ |
| ^A W18a | ✓ | --- | ✓ | --- | --- |
| ^A W18b | --- | ✓ | ✓ | --- | --- |
| ^A E1 | --- | --- | ✓ | --- | --- |
| ^A E3a | --- | ✓ | ✓ | --- | --- |
| ^A E3b | --- | ✓ | ✓ | --- | ✓ |
| ^A E7 | --- | ✓ | ✓ | --- | --- |
| ^A E8 | --- | ✓ | ✓ | --- | --- |
| ^A E9 | --- | --- | ✓ | --- | --- |
| ^D W20 | --- | --- | ✓ | --- | --- |
| ^D W20b | --- | ✓ | ✓ | --- | --- |
| ^D W21a | ✓ | --- | --- | --- | --- |
| ^D W22 | --- | --- | ✓ | --- | --- |
| ^D W26 | --- | --- | ✓ | --- | --- |
| ^A W30 | ✓ | --- | ✓ | --- | --- |

A, B, C, D, E Sitios de muestreo. Los números romanos corresponden a las estructuras presentadas en el apéndice I. XXXIX : 1-octadecane-tiol. XL: 2-(o-hidroxymetilbenzyl)-nafto-[1,2-b]-tiofeno. XLI: 3-etil-4-metil maleimida. XLIII: 4-bromo-fenol. XLIV: 5-bromo-indol.

| Tabla AVIII. (Continuación)... | | | | | |
|--------------------------------|-------|-----|-----|-------|------|
| Muestra | XXXIX | XL | XLI | XLIII | XLIV |
| ^A W31 | --- | --- | ✓ | --- | --- |
| ^A W31a | --- | --- | ✓ | --- | --- |
| ^A W31b | --- | ✓ | ✓ | --- | --- |
| ^A W31c | ✓ | --- | ✓ | --- | --- |
| ^A W31d | ✓ | --- | ✓ | --- | --- |
| ^A W31f | --- | --- | ✓ | --- | --- |
| ^E W34 | --- | --- | ✓ | --- | --- |

A, B, C, D, E Sitios de muestreo. A, B, C, D, E Sitios de muestreo. Los números romanos corresponden a las estructuras presentadas en el apéndice I. XXXIX: 1-octadecano-tiol. XL: 2-(o-hidroxymetilbenzyl)-nafto-[1,2-b]-tiofeno. XLI: 3-etil-4-metil maleimida. XLIII: 4-bromo-fenol. XLIV: 5-bromo-indol.

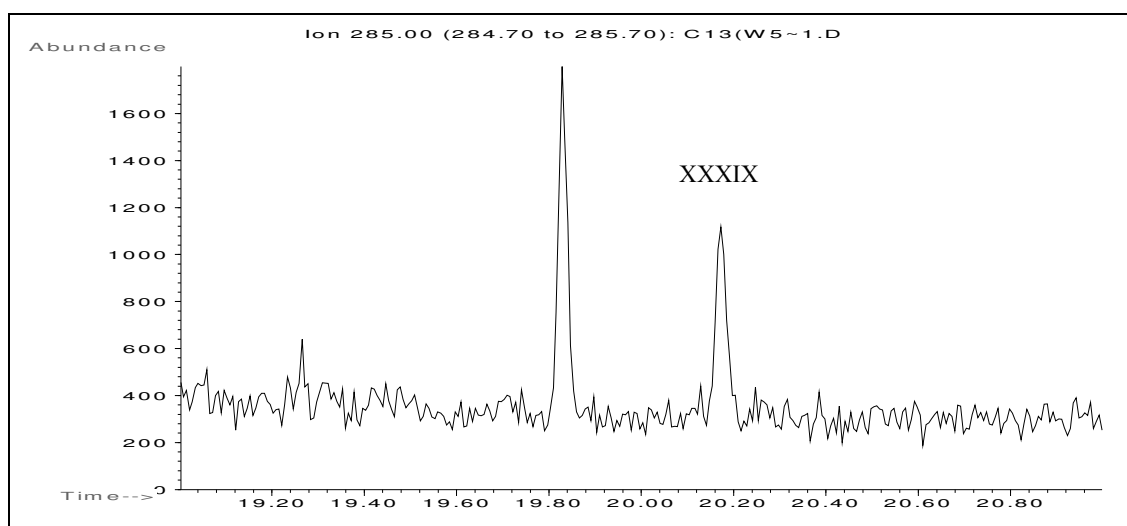


Figura AVIII.1. Ejemplo de identificación de 1-octadecanotiol (XXXIX). Cromatograma parcial (m/z 285) de la muestra.

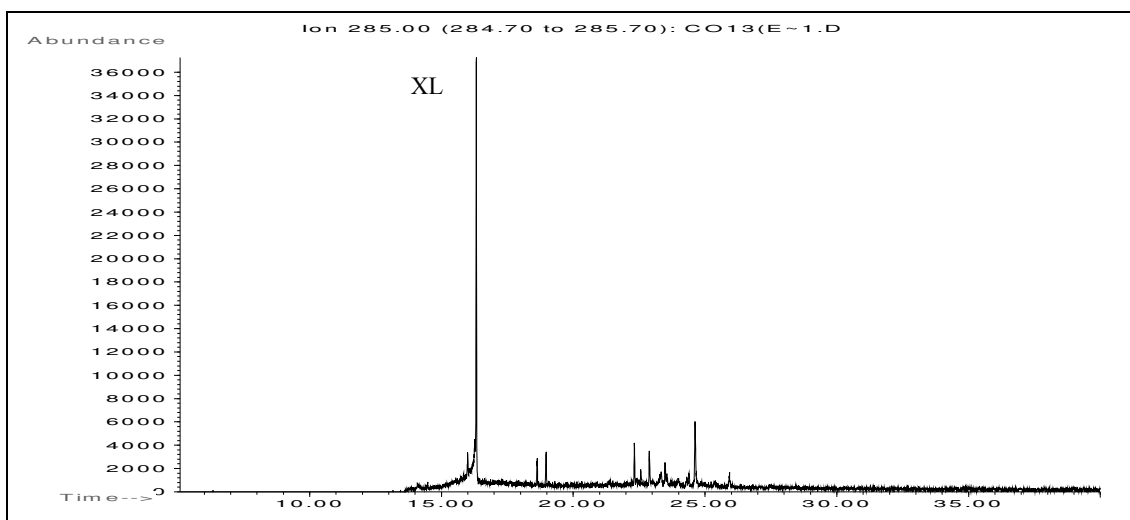


Figura AVIII.2. Ejemplo de identificación de 2-(o-hidroximetilbenzyl)-nafto-[1,2-b]-tiofeno (XL). Cromatograma parcial (m/z 285) de la muestra E3b.

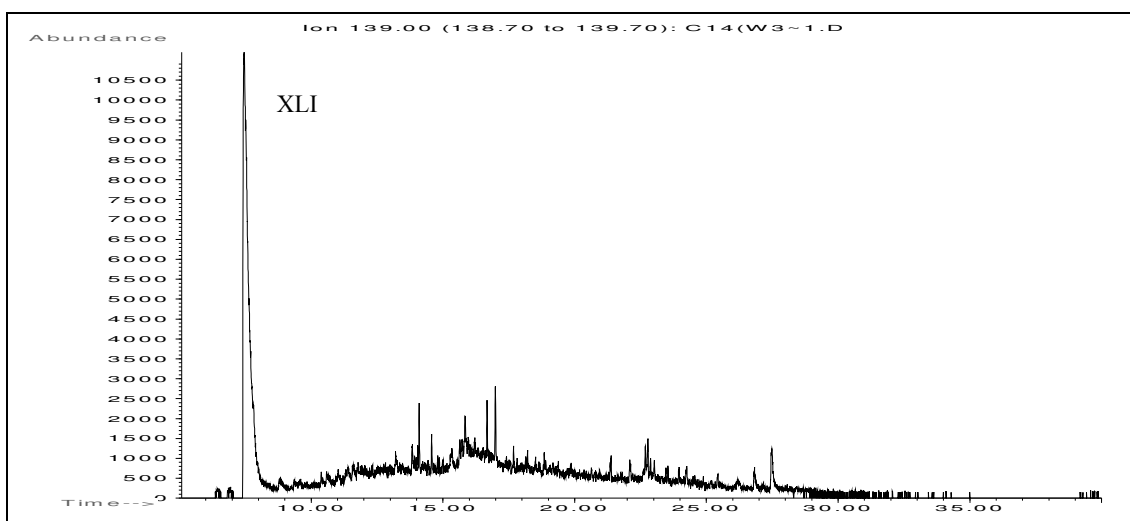


Figura AVIII.3. Ejemplo de identificación de 3-etil-4-metil maleimida o 3-etil-4-metil- 1H-Pirrol-2,5-diona (XLI) Cromatograma parcial (m/z 139) de la muestra W31d.

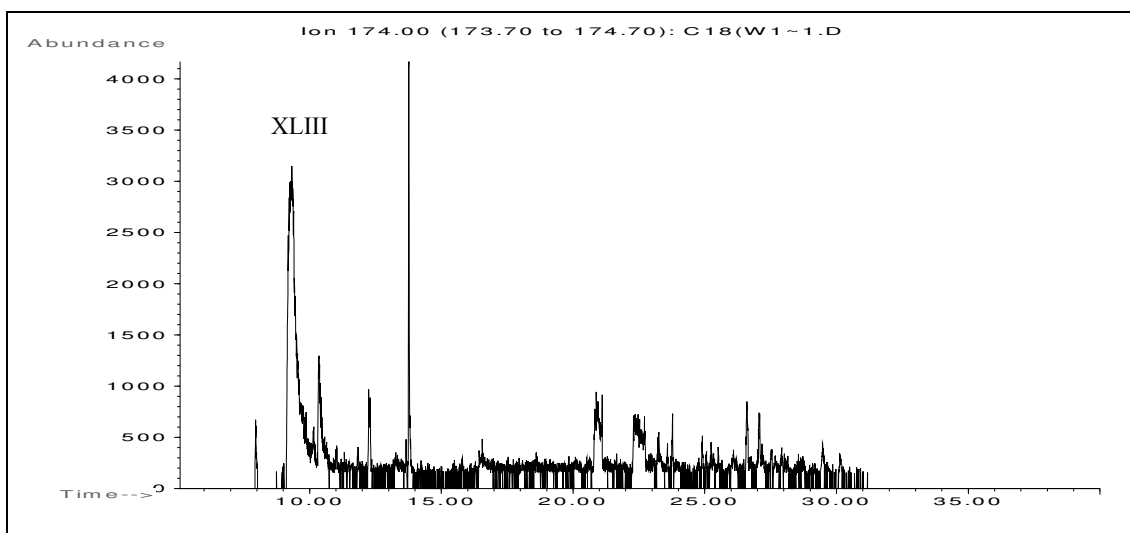


Figura AVIII.4. Ejemplo de identificación de 4-bromo-fenol (XLIII). Cromatograma parcial (m/z 174) de la muestra W14s.

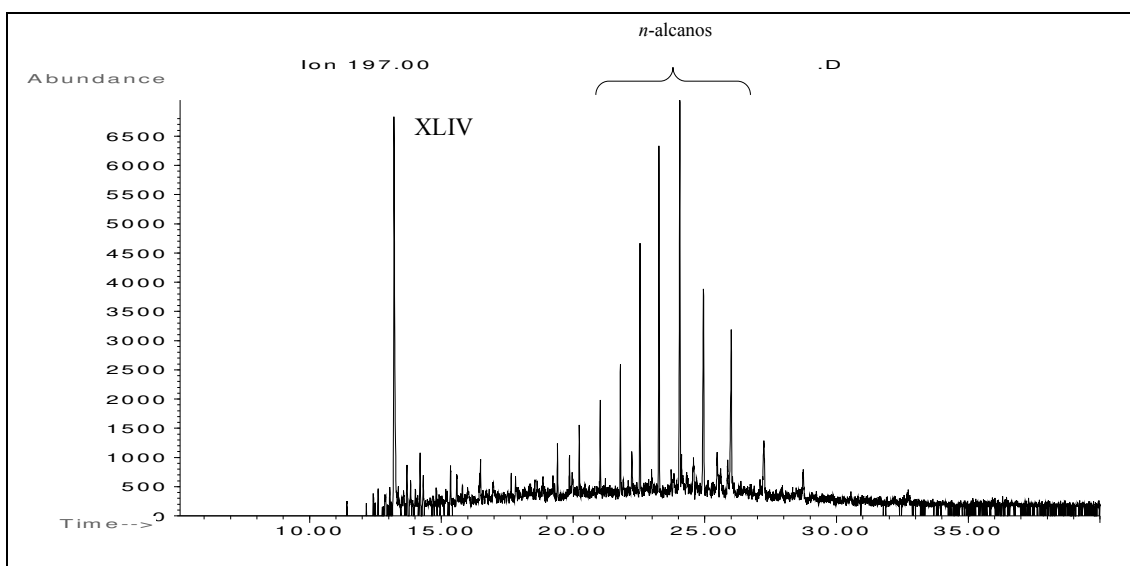
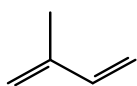
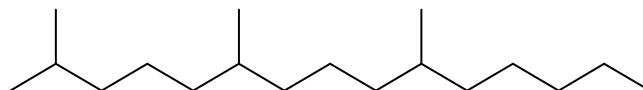


Figura AVIII.5. Ejemplo de identificación de 5-bromo-indol (XLIV). Cromatograma parcial (m/z 197) de la muestra

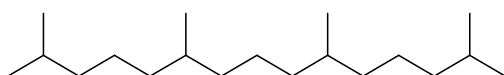
Apéndice I. Estructura de compuestos químicos citados en el texto.



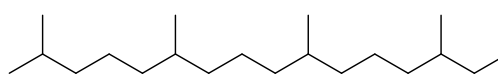
(i) Isopreno



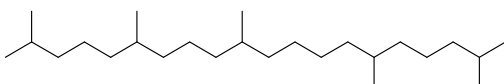
(I) 2,6,10-trimetil pentadecano (nor-Pristano)



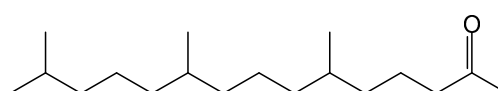
(II) 2,6,10,14-tetrametil pentadecano (Pristano, Pr)



(III) 2,6,10,14-tetrametil hexadecano (Fitano, Ph)



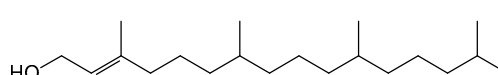
(IV) 2,6,10,15,19-pentametil eicosano (PMI)



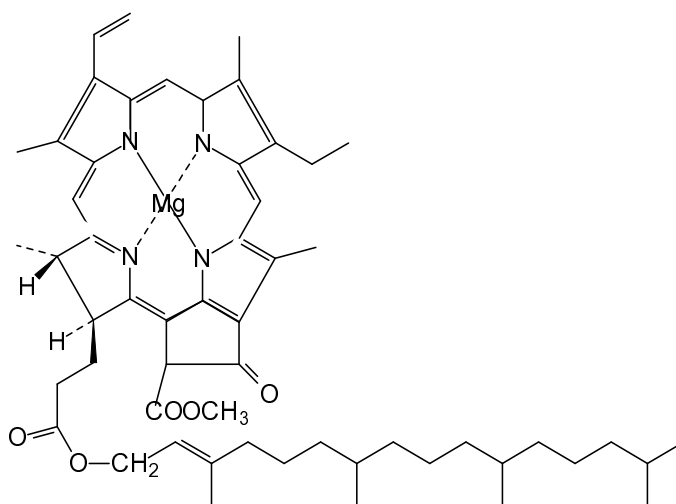
(V) 2,6,10-trimetil-2-pentadecanona (fitona)



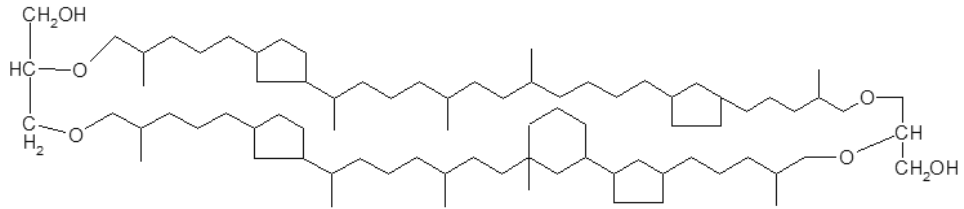
(VI) 7,11,15-trimetil-3-metilen-1-hexadeceno (NP)



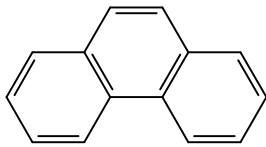
(VII) 3,7,11,15-tetrametil-2-hexadecen-1-ol (Fitol)



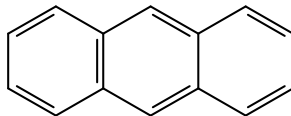
(VIII) Clorofila-a



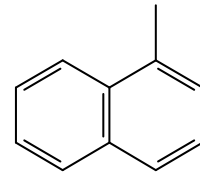
(IX) Crenarchaeol



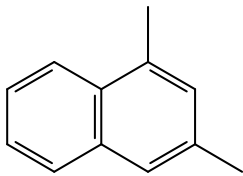
(X) Fenantreno



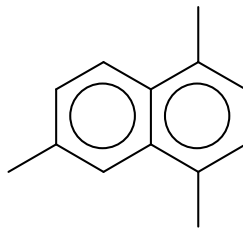
(XI) Antraceno



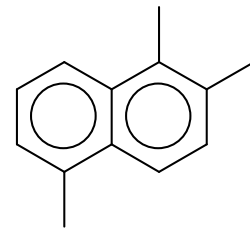
(XII) 1-metil naftaleno



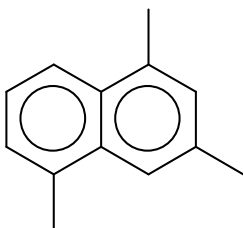
(XIII) 1,3-dimetil naftaleno



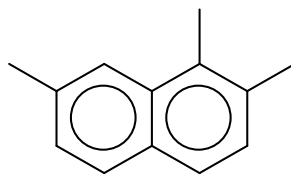
(XIV) 1,4,6-trimetil naftaleno
($\alpha\alpha\beta$)



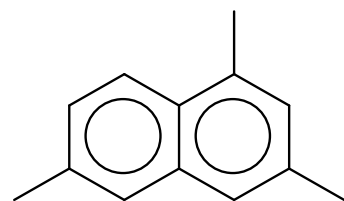
(XV) 1,2,5-trimetil naftaleno
($\alpha\beta\alpha$)



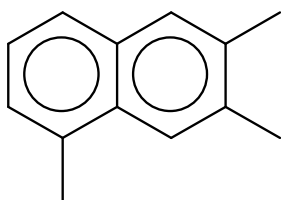
(XVI)
1,3,5-trimetil naftaleno ($\alpha\beta\alpha$)



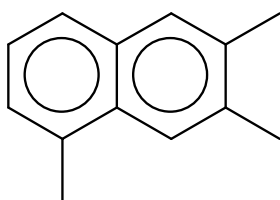
(XVII)
1,2,7-trimetil naftaleno
($\alpha\beta\beta$)



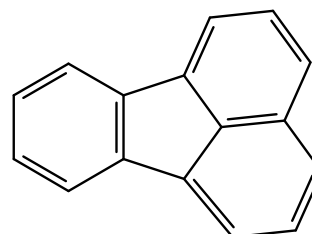
(XVIII)
1,3,6-trimetil naftaleno
($\alpha\beta\beta$)



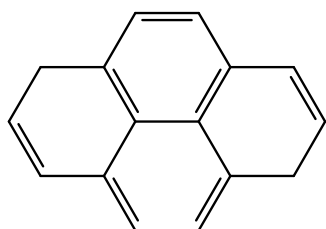
(XIX)
2,3,5-trimetil naftaleno
($\beta\beta\alpha$)



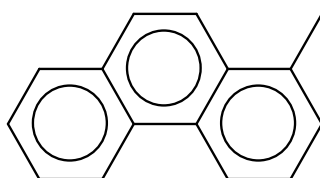
(XX)
2,3,6-trimetil naftaleno
($\beta\beta\beta$)



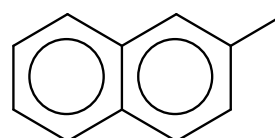
(XXI) Fluoranteno



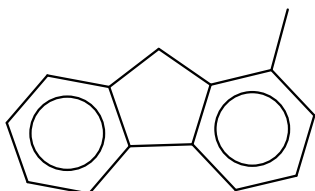
(XXII) Pireno



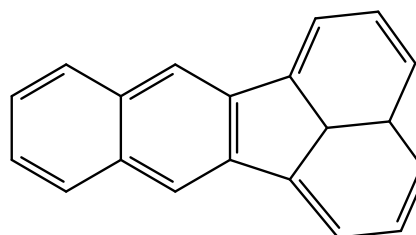
(XXIII) Metil fenantreno



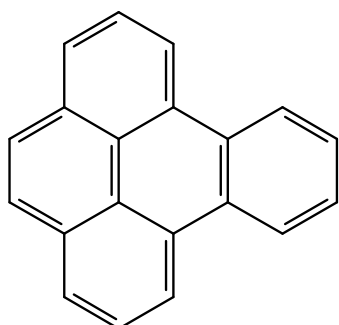
(XXIV) 2-metil naftaleno



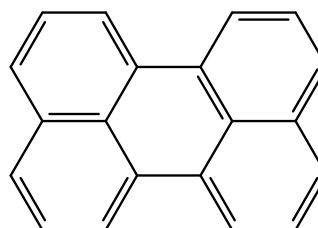
(XXV) 1-metil fluoreno



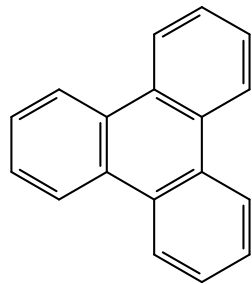
(XXVI) benzo[k]fluoranteno



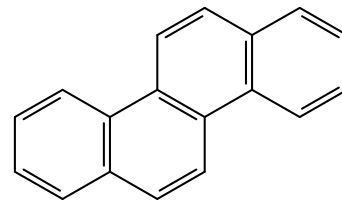
(XXVII) benzo[e]pireno



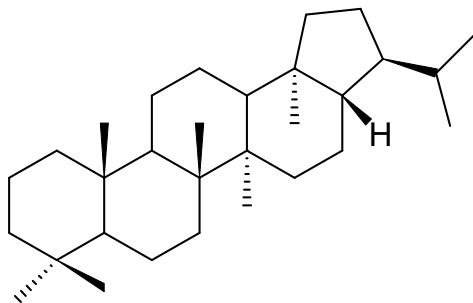
(XXVIII) perileno



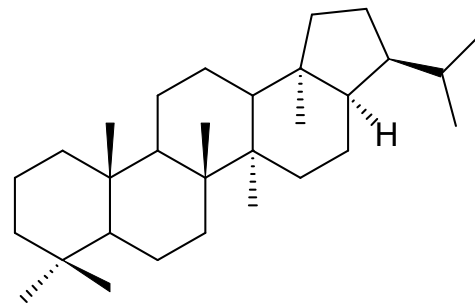
(XXIX) Trifenileno



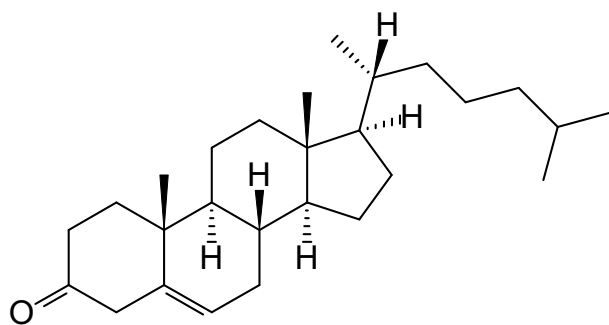
(XXX) Criseno



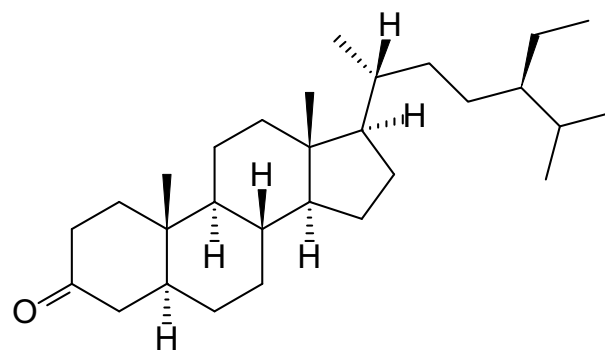
(XXXI) 17β-21β-hopano



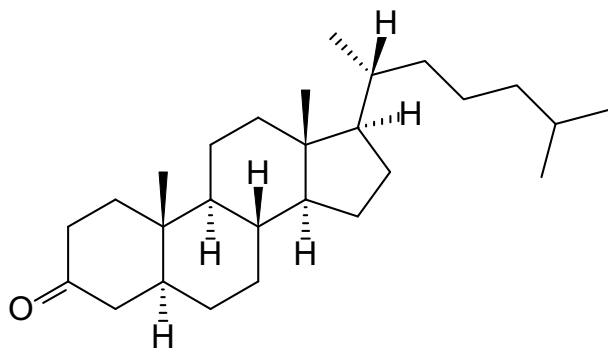
(XXXII) 17α-21β-hopano



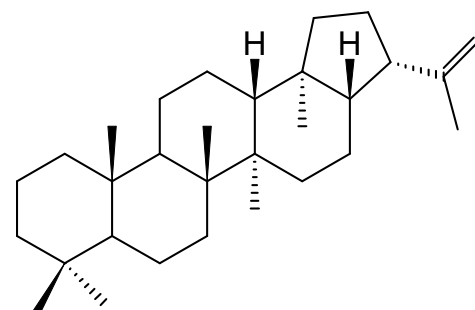
(XXXIII) Colest-5-en-3-ona



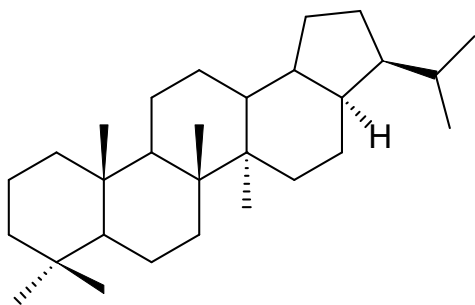
(XXXIV) 5α-stigmast-3-ona



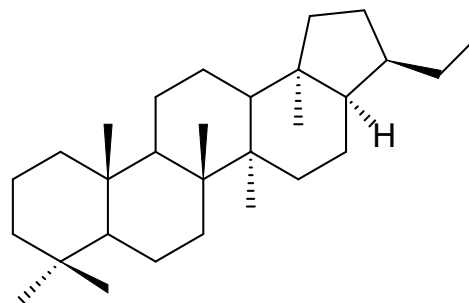
(XXXV) 5α-colestan-3-ona



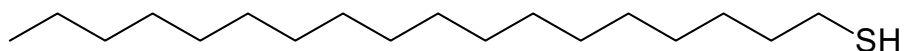
(XXXVI) A'-Neogammacer-22(29)-ene



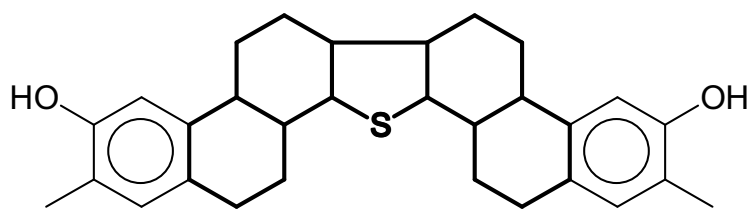
(XXXVII) 28-nor-17 α -21 β -hopane



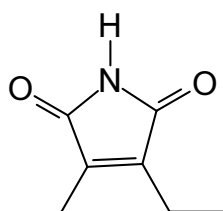
(XXXVIII) 29-nor-17 α -21 β -hopane



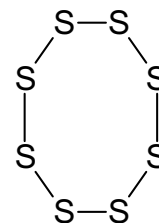
(XXXIX) 1-octadecanethiol



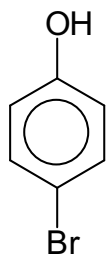
(XL) 2-(o-Hydroxymethylbenzyl)naphtho[1,2-b]thiophene



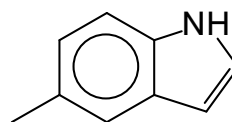
(XLI) 3-ethyl-4-methyl-1H-pyrrole-2,5-dione



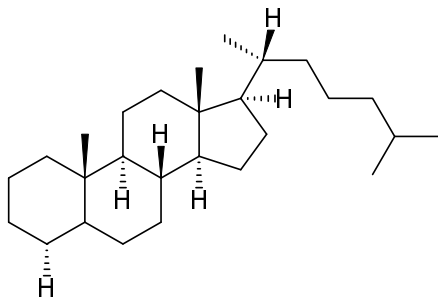
(XLII) Azufre molecular (S₈)



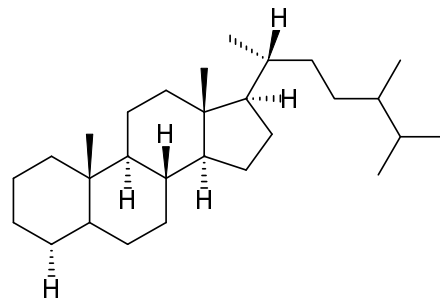
(XLIII) 4-bromo fenol



(XLIV) 5-bromo indol



(XLV) 5 α ,18 α ,14 β Colestano



(XLVI) 5 α -estigmastano