

## ANÁLISIS POR GC/MS DE DIVERSOS CRUDOS EXTRAÍDOS DEL YACIMIENTO DEL MOSQUITO A LO LARGO DE UN AÑO

Germán Javier Tomas<sup>1,2</sup>, Adrián Javier Acuña<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigación y Transferencia de la Provincia de Santa Cruz – CONICET. Av. Lisandro de la Torre 860, Río Gallegos (CP9400), Santa Cruz.

<sup>2</sup> Grupo de Estudios Ambientales (GEA), Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Santa Cruz. Av. De los Inmigrantes 555, Río Gallegos (CP9400), Santa Cruz.

### CONTEXTO

El presente trabajo se desarrolla en las instalaciones de la Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Santa Cruz (UTN - FRSC) en el marco del proyecto doctoral “Caracterización y estabilidad ambiental de biomarcadores en petróleos de la provincia de Santa Cruz” y el PID MSECASC0008395 de UTN – FRSC “Estabilidad ambiental de biomarcadores contenidos en petróleos de la Cuenca Austral”, ambos a cargo del Dr. Adrián Acuña, con el objetivo de impulsar el desarrollo de una línea de investigación estratégica para la zona en lo que respecta a la geoquímica orgánica del petróleo y sus implicancias en la caracterización integral de los yacimientos petroleros y en la comparación entre muestras de crudo para determinar procedencia, aspecto clave en temas legales y ambientales.

### RESUMEN

La fracción líquida del petróleo, conocida como crudo contiene un número elevado de moléculas de distinta naturaleza. Entre todas ellas destacan los n-alcanos, isoprenoides e hidrocarburos aromáticos policíclicos, por su facilidad para ser identificados por métodos analíticos. El objetivo del presente trabajo fue analizar los compuestos químicos mencionados arriba en tres crudos pertenecientes al Yacimiento Del Mosquito a lo largo de un año para determinar si permanecían constantes. Para tal fin, las muestras fueron sometidas a una separación de sus fracciones alifáticas y aromáticas por cromatografía de adsorción sólido-líquido en columna de sílica gel y los extractos obtenidos fueron analizados por separado por cromatografía gaseosa con detección de masas estudiando los iones característicos de interés. Con los datos obtenidos se calcularon relaciones de diagnóstico a partir de los compuestos antes mencionados (P/F, n-C<sub>29</sub>/n-C<sub>17</sub>, H<sub>29</sub>/H<sub>30</sub>, D<sub>27</sub>/S<sub>27</sub>, DBT/Ph, entre otros). En base a los resultados obtenidos se puede decir que la composición general de los crudos permaneció constante dentro de su entorno geológico durante el tiempo de muestreo definido para un período de un año.

**Palabras clave:** n-alcanos, terpanos, esteranos.

### 1. INTRODUCCIÓN

El petróleo se puede separar por cromatografía en cuatro fracciones conocidas como alifática, aromática, resinas y asfáltenos. La primera de ellas contiene en su composición a los n-alcanos e isoprenoides (Stashenko *et al.*, 2014). Respecto a los alcanos se puede decir que generalmente son los compuestos más abundantes de cualquier crudo y se caracterizan por una marcada susceptibilidad frente a procesos de desgaste como la evaporación y la biodegradación (Killops y Killops, 2005). Por otro lado, los isoprenoides más importantes son el pristano y el fitano, los cuales derivan de la molécula del fitol vinculada a la estructura de la clorofila y son más resistentes que los alcanos frente a la meteorización (Peters *et al.*, 2005). Además, los terpanos y esteranos son isoprenoides con anillos tetracíclicos y pentacíclicos condensados, respectivamente, es decir, son moléculas complejas que se caracterizan por una recalcitrancia por encima del promedio frente a la intemperización (Killops y Killops, 2005). Finalmente, los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) se encuentran en la fracción que lleva su nombre. Este grupo variado y diverso de moléculas se caracteriza por una evidenciada susceptibilidad frente a procesos fotoquímicos debido a la naturaleza de los anillos que presentan (Peters *et al.*, 2005).

La aparición de hidrocarburos petrogénicos es omnipresente en el mar, ya que provienen de fuentes naturales y antropogénicas, es decir, las corrientes oceánicas y los procesos biogeoquímicos movilizan eficazmente el petróleo procedente de una determinada fuente puntual (Goeury *et al.*, 2014). Por el contrario, en un entorno continental, los hidrocarburos no se dispersan tan fácilmente como en el medio marino. En los suelos y humedales, que son entornos de baja energía, la mayoría de los crudos permanecerán cerca del punto de vertido, y la meteorización natural será el proceso principal que eliminará gradualmente sus

componentes (Prince *et al.*, 2003). Se sabe que la presencia de infraestructuras petrolíferas en sí misma suele tener un impacto ambiental significativo en las zonas circundantes, ya sea durante la extracción, el procesamiento, el transporte y distribución de los recursos hidrocarbúricos (Hinte *et al.*, 2007). Los focos de contaminación en todo el mundo suelen asociarse a fallos de los equipos, reventones en los pozos, filtraciones en los camiones cisterna, ruptura de los oleoductos, daños intencionados en las instalaciones operativas y por el abastecimiento ilegal de crudo (Service *et al.*, 2012). Una vez producidos algunos de estos sucesos, las fracciones livianas del petróleo derramado sufrirán volatilización y biodegradación, y una porción significativa se infiltrará verticalmente en el subsuelo, o diseminará en el medio acuoso (Liang *et al.*, 2009).

En las últimas décadas, los informes forenses ambientales muy detallados sobre los vertidos de petróleo han introducido aspectos vitales en la investigación de los lugares de contaminación, los factores ambientales, los métodos de análisis y las características de los posibles compuestos químicos (Wang y Stout, 2010). En primera instancia determinar el origen de los derrames de crudo, ya sean agudos o crónicos, es fundamental para evaluar sus consecuencias y definir mejor las estrategias de respuesta. Para lograrlo es muy importante caracterizar estos vertidos a partir de métodos analíticos eficientes que permitan aplicar leyes de control vinculadas a este tipo de contaminaciones con el objetivo de proteger la salud pública y el medio ambiente (Kienhuis *et al.*, 2019). En este sentido los análisis químicos de huellas dactilares han demostrado ser métodos sólidos y fiables para investigar e identificar el origen de los petróleos derramados accidental o intencionalmente, diferenciar y correlacionar muestras de crudos, estudiar procesos de degradación y, además, determinar el estado de envejecimiento de los hidrocarburos en una amplia variedad de condiciones (Kao *et al.*, 2015).

El yacimiento Del Mosquito se encuentra hacia el sureste de la cuenca (51°51'5" S, 68°57'7" W), ubicado en la Estancia Punta Loyola, departamento Güera Aike de la Provincia de Santa Cruz, próximo a la costa del Mar Argentino. La localidad más cercana corresponde a la ciudad de Río Gallegos, capital de la provincia, distante a aproximadamente 60 km al norte del mencionado yacimiento. Su unidad productiva está constituida por tobas alteradas y fracturas de la Formación Tobífera, y en concreto el nivel estratigráfico Del Mosquito se posiciona en la Formación Tobífera Superior la cual ha sido abastecida de hidrocarburos por la Formación Springhill Continental a través de una migración lateral oeste – este (Cagnolatti *et al.*, 1995). Como yacimiento posee una componente estructural que está dada por un anticlinal profusamente fallado,

responsable de una configuración en bloques, uno de los cuales es el productivo. Este paleoalto, en el que las rocas volcanoclásticas han adquirido propiedad de reservorio por intemperismo y fracturación, son responsables de la capacidad de acumulación. Se descarta que la matriz tenga un aporte significativo y la pequeña producción acumulada, parece confirmar esta hipótesis (Cagnolatti y Curia, 1990).

## 2. LÍNEAS DE INVESTIGACION y DESARROLLO

### Objetivo General:

Evaluar los perfiles de biomarcadores en crudos provenientes de diferentes yacimientos de la Cuenca Austral.

### Objetivo Específico:

Determinar la composición química de crudos provenientes de tres pozos petrolíferos del Yacimiento Del Mosquito a lo largo de cuatro muestreos en el período de un año para evaluar su reproducibilidad dentro del entorno geológico.

## 3. MATERIALES Y MÉTODOS

### **Muestras**

Se obtuvieron cuatro muestras de crudo de los pozos petrolíferos AC, AN y AS en el período de un año separadas por un lapso de tres meses. Las mismas se extrajeron de la Formación Springhill a 1300 m de profundidad (Yacimiento Del Mosquito). Se transportaron al laboratorio en botellas limpias de vidrio (un litro de capacidad color ámbar) para evitar reacciones fotooxidativas. En el llenado de las botellas, se evitó la presencia de una cámara de aire para minimizar el impacto del oxígeno en la estabilidad de las muestras y para prevenir la biodegradación de estas. Luego fueron almacenadas en un lugar oscuro y seco a temperatura ambiente hasta la realización de la experiencia dentro de las siguientes 72 h (Tomas *et al.*, 2020).

### **Acondicionamiento de las muestras de crudo**

Teniendo en consideración trabajos tales como Leal *et al.* (2011) y Tomas *et al.* (2020), el procedimiento para la obtención de las fracciones a analizar consistió en la separación de los crudos por cromatografía de adsorción sólido-líquido en columna, en hidrocarburos saturados, compuestos aromáticos y resinas-asfaltenos. Las muestras se sometieron a una separación en columna de vidrio (20 cm x 1,2 cm) empacadas con 3 g de gel de sílice activado, al que se le adicionó 50 mg de sulfato de sodio activado y 50 mg de alúmina activada en su parte superior. Se sembraron aproximadamente 100 µl de crudo en cada columna, luego se eluyeron

sucesivamente con 10 ml de n-pentano y 10 ml de diclorometano, para obtener los extractos de hidrocarburos saturados (fracción alifática) y compuestos aromáticos (fracción aromática), respectivamente. Ambas porciones se concentraron por separado hasta 0,5 ml bajo corriente de nitrógeno, se transfirieron a un vial, y se almacenaron a -15 °C hasta su análisis, quedando retenidas en la columna las fracciones de resinas y asfáltenos.

#### **Análisis cromatográficos**

Se inyectó un microlitro de las fracciones alifáticas y aromáticas del crudo en modo *splitless* en un cromatógrafo de gases. La separación cromatográfica se realizó en un cromatógrafo de gases Agilent modelo 7890A, con detector por espectrometría de masas de la misma marca modelo 5975C. Se utilizó una columna HP5ms de 30 m de largo, con un diámetro interno de 0,32 mm y un espesor de película de 0,25  $\mu\text{m}$ . La temperatura del inyector se ajustó a 290 °C y se utilizó helio como gas portador con una velocidad de flujo de 1,2  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . El programa de temperatura utilizado fue el siguiente: temperatura inicial de 55 °C durante 2 min, seguido de una rampa de 6 °C $\cdot\text{min}^{-1}$  hasta alcanzar los 270 °C, pasando directamente a otra rampa de 3 °C $\cdot\text{min}^{-1}$  hasta alcanzar 300 °C, temperatura que se mantuvo durante 17 min. El tiempo total de corrida fue de aproximadamente 65 min. El detector de masas se utilizó con una temperatura de la fuente de iones y de la línea de transferencia de 230 °C y 180 °C respectivamente y una energía de impacto de 70 eV. El escaneo de masas entre 30 y 400 uma se realizó en modo Scan para analizar los n-alcenos y los isoprenoides pristano (P) y fitano (F), y en modo SIM para los iones  $m/z = 191$  (terpanos) y  $217$  (esteranos) para el extracto de la fracción alifática. Por otro lado, los iones  $m/z = 178, 184, 192, \text{ y } 198$  de la fracción aromática se analizaron en modo Scan.

#### **Análisis de datos**

Las especies químicas fueron integradas en el TIC o en los fragmentogramas correspondientes considerando el área bajo la curva de los picos que los identifican. De esta manera se generó una tabla con los datos obtenidos para cada crudo, luego se sumaron estos valores para dar un total y, por último, se llevó a cabo un cociente entre el dato específico de un compuesto y el total que generó una fracción. Ese valor representó la abundancia relativa de ese compuesto respecto al resto de especies químicas para el TIC o fragmentograma correspondiente. Es importante destacar que este procedimiento normalizó el ensayo corrigiendo errores asociados a la manipulación de las muestras y técnicas experimentales empleadas para la obtención de datos.

Al momento de procesar toda la información obtenida en un estudio de este tipo, es decir, analizar la

presencia/ausencia y concentración de las moléculas identificadas en las muestras analizadas, los resultados más importantes derivan de las relaciones de diagnóstico (RDs). Para obtener estas relaciones se tomaron uno o más compuestos pertenecientes a un grupo en particular y se dividieron con uno o más compuestos de otro o del mismo grupo. Con este procedimiento, aunque las concentraciones independientes de las moléculas varíen, las RDs permanecen constantes. Esto permite contrastar muestras de un mismo pozo para ver si hay variabilidad en el tiempo.

El uso de las RDs complementa los métodos existentes de caracterización de crudos, pero tiene sus propias ventajas (Wang *et al.*, 1999). La distribución de los n-alcenos y de los isoprenoides a partir de los extractos de la fracción alifática, y los HAPs a partir de los análisis cromatográficos de los extractos aromáticos son específicos para cada fuente, es decir, difieren de un crudo a otro. Además, los parámetros determinados son proporciones relativas y están sujetos a pocas interferencias respecto de las fluctuaciones en la concentración absoluta de los compuestos individuales, por lo tanto, pueden reflejar con mayor precisión las diferencias de las moléculas analizadas entre las muestras (Wang *et al.*, 2000).

#### **Validación de los datos obtenidos**

Una vez obtenidas las abundancias relativas para cada molécula de interés asociada a los crudos del estudio a lo largo de los muestreos correspondientes y calculadas las RDs que derivaron de estas abundancias, se validan esos resultados para determinar si estadísticamente fueron significativos o tuvieron diferencias de consideración que implican que los crudos de un mismo pozo no permanecieron constantes entre los muestreos. Para demostrar que dos o más muestras tienen un mismo origen todas sus RDs deben tener un Coeficiente de Variación igual o menor al 14 % según se establece en la norma europea CEN/TR 15522-2 (Kienhuis *et al.*, 2019). Este valor se justifica debido a que se trabaja con muestras que están en contacto con diversos compartimentos ambientales, como sedimentos, aguas subterráneas, agua de formación, tanques de almacenamiento (Kienhuis *et al.*, 2019).

## **4. RESULTADOS y DISCUSIÓN**

Los resultados de las RDs para las muestras de crudo del pozo petrolífero AC se visualizan en la Tabla 1 (AC1, AC2, AC3 y AC4). Además, a partir del promedio (P) y la desviación estándar (DE) se calcularon los coeficientes de variación (% CV) para cada RD. Se observó que ningún valor del CV superó el 14 % para las RDs calculadas.

**Tabla 1.** RDs de las muestras de crudo del pozo AC.

RDs	AC1	AC2	AC3	AC4	P	DE	%CV
P / F	2,201	2,047	2,228	1,815	2,073	0,189	<b>9,14</b>
P / n-C <sub>17</sub>	0,379	0,356	0,350	0,329	0,353	0,021	<b>5,87</b>
F / n-C <sub>18</sub>	0,192	0,198	0,179	0,220	0,197	0,017	<b>8,63</b>
n-C <sub>29</sub> / n-C <sub>17</sub>	0,442	0,500	0,486	0,587	0,503	0,061	<b>12,1</b>
H <sub>29</sub> / H <sub>30</sub>	0,994	0,858	0,793	0,798	0,861	0,094	<b>10,9</b>
M <sub>30</sub> / H <sub>30</sub>	0,087	0,074	0,074	0,089	0,081	0,008	<b>9,96</b>
G <sub>30</sub> / H <sub>30</sub>	0,290	0,219	0,247	0,257	0,253	0,029	<b>11,5</b>
% S <sub>27</sub>	31,70	32,98	36,61	32,31	33,40	2,204	<b>6,60</b>
% S <sub>28</sub>	15,92	17,71	16,99	16,05	16,67	0,843	<b>5,06</b>
% S <sub>29</sub>	52,38	49,31	46,39	51,64	49,93	2,697	<b>5,40</b>
D <sub>27</sub> / S <sub>27</sub>	0,623	0,590	0,583	0,583	0,595	0,019	<b>3,21</b>
IMP	0,690	0,723	0,733	0,784	0,732	0,039	<b>5,31</b>
RC	0,820	0,837	0,843	0,871	0,843	0,021	<b>2,54</b>
% 4-MeDBT	55,05	58,14	57,76	55,83	56,70	1,492	<b>2,63</b>
% 2+3-MeDBT	30,73	28,68	28,80	29,43	29,41	0,937	<b>3,18</b>
% 1-MeDBT	14,22	13,18	13,44	14,75	13,89	0,721	<b>5,19</b>
DBT / Ph	0,061	0,062	0,062	0,061	0,062	0,001	<b>0,86</b>

P/F = pristano/fitano; P/n-C<sub>17</sub> = pristano/heptadecano, F/n-C<sub>18</sub> = fitano/octadecano; n-C<sub>29</sub>/n-C<sub>17</sub> = nonadecano/heptadecano; H<sub>29</sub>/H<sub>30</sub> = hopano (C<sub>29</sub>) /hopano (C<sub>30</sub>); M<sub>30</sub>/H<sub>30</sub> = moretano/hopano(C<sub>30</sub>); G<sub>30</sub>/H<sub>30</sub> =gammacerano /hopano (C<sub>30</sub>); % S<sub>27</sub> = (S<sub>27</sub> / S<sub>27</sub> + S<sub>28</sub> + S<sub>29</sub>) \*100, % S<sub>28</sub>=(S<sub>27</sub>/S<sub>27</sub>+S<sub>28</sub>+S<sub>29</sub>) \*100, % S<sub>29</sub>=(S<sub>27</sub>/S<sub>27</sub>+S<sub>28</sub>+S<sub>29</sub>) \*100; D<sub>27</sub>/ S<sub>27</sub> = diasterano (C<sub>27</sub>) / esterano (S<sub>27</sub>); IMP = índice de metilfenantreno (1.5 x (2-MP + 3-MP) / (Ph +1-MP + 9-MP)); RC=0.60xIMP+0.40; % 4-MeDBT=(4-MeDBT / 4-MeDBT + (2+3)-MeDBT + 1-MeDBT) \*100, % (2+3)-MeDBT = ((2+3)-MeDBT / 4-MeDBT + (2+3)-MeDBT + 1-MeDBT)\*100, % 1-MeDBT = (1-MeDBT/4-MeDBT+(2+3)-MeDBT+1-MeDBT)\*100; DBT/Ph = dibenzotiofeno/fenantreno.

Los resultados de las RDs para las muestras de crudo del pozo petrolífero AS se presentan en la Tabla 2 (AS1, AS2, AS3 y AS4). En este caso el CV con el porcentaje más alto se situó alrededor del 13 % y fue para el cociente D<sub>27</sub>/S<sub>27</sub>.

**Tabla 2.** RDs de las muestras de crudo del pozo AS.

RDs	AS1	AS2	AS3	AS4	P	DE	CV%
P / F	2,038	2,113	1,854	1,876	1,970	0,126	<b>6,40</b>
P / n-C <sub>17</sub>	0,478	0,406	0,423	0,411	0,429	0,033	<b>7,70</b>
F / n-C <sub>18</sub>	0,239	0,223	0,239	0,245	0,236	0,010	<b>4,10</b>
n-C <sub>29</sub> / n-C <sub>17</sub>	0,545	0,527	0,566	0,591	0,557	0,028	<b>5,00</b>
H <sub>29</sub> / H <sub>30</sub>	0,873	0,858	0,766	0,804	0,825	0,050	<b>6,00</b>
M <sub>30</sub> / H <sub>30</sub>	0,117	0,108	0,118	0,113	0,114	0,004	<b>3,80</b>
G <sub>30</sub> / H <sub>30</sub>	0,264	0,266	0,271	0,323	0,281	0,028	<b>10,0</b>
% S <sub>27</sub>	30,03	29,82	34,20	35,07	32,28	2,744	<b>8,50</b>
% S <sub>28</sub>	13,04	11,00	13,18	12,02	12,31	1,014	<b>8,20</b>
% S <sub>29</sub>	56,93	59,18	52,62	52,90	55,41	3,192	<b>5,80</b>
D <sub>27</sub> / S <sub>27</sub>	0,792	0,835	0,663	0,640	0,733	0,096	<b>13,1</b>
IMP	0,811	0,929	0,880	0,946	0,895	0,061	<b>6,80</b>
RC	0,886	0,951	0,924	0,960	0,930	0,033	<b>3,60</b>
% 4-MeDBT	64,07	62,24	63,36	62,46	63,03	0,847	<b>1,30</b>
% 2+3-MeDBT	26,61	28,28	26,25	28,66	27,45	1,198	<b>4,40</b>
% 1-MeDBT	9,320	9,489	10,40	8,881	9,521	0,636	<b>6,70</b>
DBT / Ph	0,093	0,088	0,104	0,091	0,094	0,007	<b>7,40</b>

Idem Tabla 1.

Los resultados de las RDs para las muestras de crudo del pozo petrolífero AN se presentan en la Tabla 3 (AN1, AN2, AN3 y AN4). Por último, en este caso los CVs de los parámetros analizados estuvieron por debajo del 9 %.

**Tabla 3.** RDs de las muestras de crudo del pozo AN.

RDs	AN1	AN2	AN3	AN4	P	DE	CV%
P / F	1,611	1,594	1,750	1,649	1,664	0,064	<b>3,89</b>
P / n-C <sub>17</sub>	2,501	2,462	2,925	2,461	2,588	0,226	<b>8,72</b>
F / n-C <sub>18</sub>	2,455	2,529	2,909	2,480	2,591	0,214	<b>8,28</b>
n-C <sub>29</sub> / n-C <sub>17</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	<b>0,00</b>
H <sub>29</sub> / H <sub>30</sub>	0,771	0,795	0,809	0,854	0,807	0,035	<b>4,35</b>
M <sub>30</sub> / H <sub>30</sub>	0,063	0,060	0,060	0,056	0,060	0,002	<b>4,33</b>
G <sub>30</sub> / H <sub>30</sub>	0,305	0,304	0,300	0,321	0,308	0,009	<b>3,01</b>
% S <sub>27</sub>	40,60	45,86	45,92	43,07	43,86	2,548	<b>5,81</b>
% S <sub>28</sub>	21,53	19,10	19,26	19,07	19,74	1,197	<b>6,07</b>
% S <sub>29</sub>	37,87	35,04	34,83	37,85	36,40	1,692	<b>4,65</b>
D <sub>27</sub> / S <sub>27</sub>	0,878	0,811	0,790	0,730	0,802	0,061	<b>7,62</b>
IMP	1,158	1,063	1,099	1,141	1,115	0,042	<b>3,83</b>

RC	1,077	1,024	1,044	1,068	1,053	0,023	<b>2,23</b>
% 4-MeDBT	70,92	69,22	66,15	68,68	68,74	1,971	<b>2,87</b>
% 2+3-MeDBT	19,69	21,72	24,12	23,43	22,24	1,974	<b>8,88</b>
% 1-MeDBT	9,386	9,053	9,721	7,889	9,012	0,797	<b>8,84</b>
DBT / Ph	0,013	0,015	0,014	0,014	0,014	0,001	<b>7,90</b>

Idem Tabla 1.

Los resultados obtenidos determinaron la estabilidad del petróleo en cada pozo a lo largo del año de estudio. Este comportamiento es el esperado, ya que dentro de la escala geológica constituye un breve período de tiempo (Peters *et al.*, 2005). En el interior del yacimiento el petróleo es sometido a modificaciones en su composición química cuando el tiempo geológico es significativo, es decir, cuando el lapso es tal que tienen lugar fenómenos tales como biodegradación, segregación gravitacional, lavado por aguas, alteración térmica, entre otros (Killops y Killops, 2005). Sin embargo, los tiempos necesarios para alterar el petróleo pueden verse reducidos enormemente si este es liberado al medio ambiente y sometido a un proceso de meteorización, pero este no ha sido el caso (Wang y Stout, 2010).

## 5. CONCLUSIONES

La estabilidad presentada por las muestras en su entorno geológico a lo largo del año de estudio constituye el punto de partida para generar una firma química o huella dactilar única de cada crudo que permita darles trazabilidad dentro de su cuenca petrolífera y extrapole esa información a litigios asociados con derrames accidentales y/o intencionales de petróleo en los cuales se pueda evaluar las transformaciones químicas promovidas por la intemperización ambiental.

## 6. FORMACIÓN DE RECURSOS HUMANOS

El presente trabajo de doctorado constituye la formación superior del Lic. en Química Germán Tomas en el doctorado en Ciencias Aplicadas de la UNPA. Este se lleva a cabo en la Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Santa Cruz, como parte del Centro de Investigación y Transferencia Santa Cruz (CONICET), al haber obtenido una beca para el desarrollo de sus tareas de investigación.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- Cagnolatti, M., Curia., D., 1990. Secuencias transgresivas de la F. Springhill al sudeste de la provincia de Santa Cruz, Cuenca Austral, Argentina. III Reunión Argentina de Sedimentología, San Juan, Argentina, Resúmenes: 72-80.
- Cagnolatti, M.J., Martins, R., Villar, H.J., 1995. La formación Lemaire como probable generadora de hidrocarburos en el área Angostura, Provincia de Tierra del Fuego, Argentina. XIII Congreso Geológico Argentino y III Congreso de Exploración de

- Hidrocarburos, Buenos Aires, Argentina, Actas I: 123-129.
- Goeury, C., Hervouet, J., Baudin-Bizien, I., Thouvenel, F., 2014. A Lagrangian/Eulerian oil spill model for continental waters. *Journal of Hydraulic Research*, 52(1):36-48.
- Hinte, T., Van Gunton, T., Day, J., 2007. Evaluation of the assessment process for major projects: a case study of oil and gas pipelines in Canada. *Impact Assess. Project Appraisal*, 25(2):123-137.
- Kao, N., Su, M., Fan, J., Chung, Y., 2015. Identification and quantification of biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an aged mixed contaminated site: from source to soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(10):7529-7546.
- Kienhuis, P., Kraus, U., Kooistra, K., 2019. Oil identification. In: *Encyclopedia of Analytical Science*. (Worsfold P., Townshend A., Poole C. y Miro M. Eds.). Academic Press, Oxford, UK, 45-52.
- Killops, S.D., Killops, V.J., 2005. *Introduction to Organic Geochemistry*. Blackwell Publishing. Second Edition, UK, 393 p.
- Leal, B., Freitas, M., Bracho, E., Martínez, M., López, L., 2011. Evaluación de la fase estacionaria en la separación SARA de dos crudos pertenecientes a la subcuenca de Barinas, Venezuela. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia*, 34(3): 203-211.
- Liang, Y., Zhang, X., Dai, D., Li, G., 2009. Porous biocarrier-enhanced biodegradation of crude oil contaminated soil. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 63:80-87.
- Peters, K., Walters, C., Moldowan, J., 2005. *The Biomarker Guide. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*, Cambridge University Press, Cambridge, 471p.
- Prince, R., Owens, E., Sergy G., 2002. Weathering of an Arctic oil spill over 20 years: the BIOS experiment revisited. *Marine Pollution Bulletin*, 44(11):1236-1242.
- Service, C., Nelson, T., Paquet, P., McInnes, W., Chris, T., Service, C., 2012. Pipelines and parks: evaluating external risks to protected areas from the proposed Northern Gateway Oil Transport Project. *Natural Areas Journal*, 32:367-376.
- Stashenko, E., Martínez, J., Robles, M., 2014. Extracción selectiva y detección específica de biomarcadores saturados del petróleo. *Scientia Chromatographica*, 6(4):251-268.
- Tomas, G.J., Vargas, W., Acuña, A.J., 2020. Evaluación geoquímica por biomarcadores del yacimiento Del Mosquito de la Cuenca Austral de la Patagonia Argentina. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 33(2):31-40.
- Wang, Z., Fingas, M., Page, D., 1999. Oil spill identification. *Journal of Chromatography A*, 843(1-2), 369-411.
- Wang, Z., Fingas, M., Sigouin, L., 2000. Characterization and Source Identification of an Unknown Spilled Oil Using Fingerprinting Techniques by GC-MS and GC-FID. *Lc-Gc North America*, 10, 1058-1067.
- Wang, Z., Stout, S., 2010. *Oil spill environmental forensics: fingerprinting and source identification*. Academic press, New York, USA.