

## Evaluación de Esteroides Aromáticos como Indicadores de Madurez Térmica en Extractos de Roca

Nora K. Cañipa<sup>1,2</sup>, Claudia R. Aldana<sup>1</sup>, Claudia A. Zúñiga<sup>1</sup> y Carlos A. Galán<sup>2</sup>

(1) Instituto Mexicano del Petróleo, Carretera Pachuca-Ciudad Sahagún Km. 7.5, Parque Industrial Canacintra, Mineral de la Reforma, 42083 Pachuca, Hidalgo-México (e-mail: acanipa@imp.mx)

(2) Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Centro de Investigaciones Químicas, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, 42184 Mineral de la Reforma, Hidalgo-México (e-mail: galanv@uaeh.edu.mx)

---

### Resumen

En este trabajo se evalúa la aplicación de esteroides monoaromáticos (MA) y triaromáticos (TA) determinados mediante cromatografía de gases/espectrometría de masas, como indicadores de madurez térmica en extractos de roca. Se usó un juego de 26 extractos de roca que varían entre inmaduros y altamente maduros. El parámetro evaluado  $TA/(MA+TA)$  puede ser utilizado para caracterizar las rutas de migración de muestras muy evolucionadas térmicamente en las que la mayoría de los parámetros geoquímicos convencionales tienen limitaciones en su aplicación. Esto porque alcanzan un valor constante a niveles altos de madurez y no aportan información adicional para la definición de las rutas de migración.

*Palabras clave: madurez térmica, esteroides aromáticos, extractos de roca, rutas de migración*

## Evaluation of Aromatic Steroids as Thermal Maturity Indicators in Rock Extracts

### Abstract

In this work the application of monoaromatic (MA) and triaromatic (TA) steroids analyzed by gas chromatography/mass spectrometry as thermal maturity indicators in rock extracts is evaluated. A set of 26 rock extracts that varies from immature to highly mature was used. The evaluated parameter  $TA/(MA+TA)$  can be use to characterize the migration pathway of highly thermal maturity samples while most of the conventional geochemical parameters have limitations in their applications. This because they reach a constant value at high maturity levels and they do not contribute any additional information to define the migration pathways.

*Keywords: thermal maturity, aromatic steroids, rock extracts, migration pathways*

## INTRODUCCIÓN

La madurez térmica se puede describir como el grado de transformación alcanzado por la materia orgánica contenida en rocas sedimentarias hasta convertirse en petróleo, debido al calentamiento principalmente (Peters et al., 2004). En términos generales de evolución diagenética, la materia orgánica puede clasificarse en inmadura, madura y postmadura. La importancia de establecer el grado relativo de madurez térmica radica en que dependiendo de la madurez alcanzada por la roca generadora, los hidrocarburos por ella producidos tendrán una determinada composición química y propiedades físicas que en conjunto inciden directamente sobre la viabilidad de exploración y la estrategia de producción de un campo petrolero (Tissot y Welte, 1982).

Uno de los parámetros físicos más importantes de un crudo es la gravedad API, índice relacionado con la densidad gravimétrica de los hidrocarburos líquidos y su madurez. Se utiliza para establecer un valor comercial y estratégico inmediato sobre un campo en desarrollo o en etapa de producción. Cuanto más ligero sea el crudo el valor de gravedad API es más elevado y viceversa (Tissot y Welte, 1982; Bordenave, 1993).

Los diferentes niveles de madurez relativa en un campo petrolero se relacionan con la determinación de posibles rutas de migración de los hidrocarburos desde la roca generadora hasta las posibles rocas almacenadoras (Trindade y Brassell, 1992; Hoffman et al., 1984). En términos generales, los hidrocarburos más evolucionados térmicamente migran más, y por tanto se encuentran más alejados de la roca generadora, mientras que los menos evolucionados permanecen en un área muy cercana a la roca generadora (Xiu-Mei et al., 2006; Peters et al., 2004; Wendebourg, 2000; Larter et al., 2000). Los aceites crudos menos evolucionados contienen altas cantidades de asfaltenos y compuestos polares, comúnmente conocidos como compuestos NSO por contener átomos de Nitrógeno, Oxígeno y Azufre en su estructura (Larter et al., 2000; Bordenave, 1993). Los aceites crudos más evolucionados se enriquecen en compuestos saturados y aromáticos y se empobrecen en compuestos pesados.

La aromatización de un petróleo está relacionada con el incremento de madurez. La aromatización del anillo C de los esteroides monoaromáticos a los anillos ABC de los compuestos triaromáticos ocurre a niveles altos de madurez mediante la pérdida del grupo metilo en el enlace A/B, proceso que permite determinar el grado de madurez térmica alcanzada por la muestra y su relación con las posibles rutas de migración (Peters et al., 2004; Maowen et al., 1995; Abbott y Maxwell, 1988; Leythaeuser et al., 1988; Riolo et al., 1986). Se ha sugerido que los esteroides monoaromáticos migran más que los triaromáticos, ya que se han observado pequeñas relaciones de aromatización de esteroides en aceites crudos someros en el Delta de Mahakam (Trindade y Brassell, 1992; Hoffman et al., 1984). Con el incremento de la madurez, los esteroides monoaromáticos (MA) dan como productos compuestos triaromáticos (TA) con la pérdida de un átomo de carbono (Fig. 1). En consecuencia, el porcentaje de la relación TA/(MA+TA) se incrementa de cero a 100% durante el proceso de madurez térmica (Peters y Moldowan, 1993).

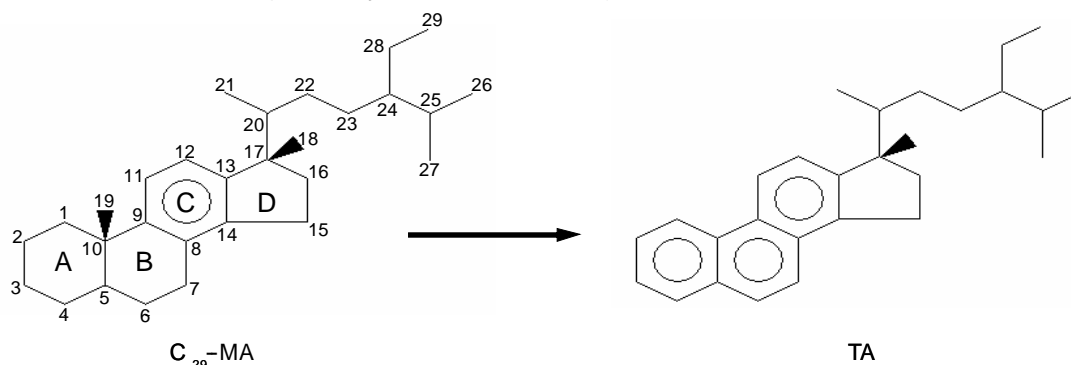


Fig. 1: Transformación térmica de esteroides monoaromáticos en triaromáticos

En el ejemplo indicado en la figura 1, se representa el proceso de reacción en el que un esteroide monoaromático de 29 átomos de Carbono se transforma por acción térmica dando como producto un esteroide triaromático con 28 átomos de Carbono por la pérdida del grupo metilo en la posición

Carbono-10 y la pérdida de un centro asimétrico en la posición Carbono-5 (Peters y Moldowan, 1993).

Existen diferentes métodos para determinar la madurez térmica alcanzada por una roca generadora de hidrocarburos a lo largo de su evolución diagenética. Entre los métodos convencionales más conocidos se pueden citar: pirólisis Rock-Eval, reflectancia de la vitrinita, distribución por familias de compuestos saturados, aromáticos y polares, índice de preferencia de carbono y determinadas relaciones entre biomarcadores saturados. De todos ellos el que mayor cantidad de información proporciona sobre origen, ambiente de depósito y madurez son los biomarcadores saturados y la relación entre determinados parámetros geoquímicos (Peters et al., 2004; Osuji y Antia, 2005). Sin embargo, en muestras térmicamente evolucionadas las relaciones entre parámetros geoquímicos tienden a un valor constante que se alcanza en la etapa de máxima generación de hidrocarburos (Peters et al., 2004; Beach et al., 1989). En estos casos es muy difícil la determinación de madurez térmica y de las rutas de migración por lo que es necesario contar con algún parámetro geoquímico confiable para diferenciar muestras maduras de muestras muy maduras. En el trabajo de Peters et al. (2004), se puede encontrar una explicación amplia y detallada de la información relevante que aporta cada método y parámetro utilizado para determinar la madurez térmica.

El objetivo de este trabajo es evaluar el uso de esteroides monoaromáticos y triaromáticos como indicadores de madurez en extractos de roca con grados de madurez variable desde inmaduros hasta altamente maduros, para establecer un parámetro adicional de madurez que sea útil en muestras muy evolucionadas térmicamente.

## METODOLOGÍA

Las muestras de roca utilizadas en este trabajo corresponden a 26 núcleos recuperados de un campo petrolero. Las muestras fueron analizadas mediante pirólisis Rock Eval 6 en ciclo básico a fin de determinar el grado de madurez con el parámetro de temperatura máxima de pirólisis Tmax (Snowdon, 1995; Lafargue et al., 1998; Espitalié et al., 1977). La obtención de hidrocarburos presentes en cada muestra de roca se realizó mediante extracción soxhlet con una mezcla de diclorometano/metanol en una proporción 3:1 por 48 horas continuas. Posteriormente las muestras se separaron mediante cromatografía de líquidos de alta resolución en fracciones porcentuales de compuestos saturados, aromáticos y polares en un equipo preparativo Waters modelo 600 provisto de una columna fase amino de 30 cm de largo y dos detectores, Arreglo de Diodos e Índice de Refracción. La secuencia de elusión de los solventes fue: n-hexano de 0-20 minutos, flujo en retroceso de diclorometano 20-29 minutos y n-hexano de 29 a 40 minutos (Peters y Moldowan, 1993).

El análisis de biomarcadores saturados y esteroides mono y triaromáticos fue efectuado en un equipo de cromatografía de gases HP modelo 6890 acoplado a un detector selectivo de masas 5973. La columna utilizada para biomarcadores saturados fue HP-5MS, empleando Helio como gas acarreador a un flujo de 1 mL/min. La rampa de temperatura de 55 a 300°C se programó con velocidades de calentamiento de 30°C/min hasta 190°C y de 1.5°C/min hasta 300°C, modo de monitoreo selectivo de iones (SIM), obteniendo los cromatogramas iónicos m/z 191 y 217. Los esteroides aromáticos se analizaron en una columna HP-1 de 50 m x 0.2mm x 0.5 µm, utilizando Helio como gas acarreador a un flujo de 1 mL/min. La rampa de temperatura de 200 a 310°C se programó a una velocidad de calentamiento de 2°C/min, modo de monitoreo selectivo de iones (SIM), obteniendo los cromatogramas iónicos m/z 253 para esteroides monoaromáticos y m/z 231 para los triaromáticos (Peters et al., 2004).

Los parámetros se calcularon con base en áreas de los picos de los compuestos de interés. Para compuestos saturados los parámetros calculados fueron:  $T_s/(T_s+T_m)$ ,  $\alpha\alpha/\beta\beta$  esteranos y 29S/29(S+R). El parámetro calculado para esteroides mono y triaromáticos es TA/(MA+TA). La identificación de los compuestos individuales de interés para el cálculo del grado de madurez de las muestras, así como las fórmulas empleadas para el cálculo de las diferentes relaciones geoquímicas se describen en Peters y Moldowan (1993) y se resumen en la sección Nomenclatura.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo a los resultados de pirólisis, las 26 muestras de roca estudiadas presentan diferentes grados de madurez que pueden clasificarse en 2 grupos: inmaduras aquellas que tienen un valor de Tmax menor a 430°C y maduras las que tienen un valor de Tmax entre 430 y 460°C (Tabla 1) (Rabanni y Kamali, 2005; Snowdon, 1995; Lafargue et al., 1998; Espitalié et al., 1977). Se observa que dentro del juego de muestras disponibles estudiadas no se tiene ninguna con valores intermedios de madurez que coincidan con la ventana de generación.

Tabla 1: Resultados de Tmax y contenido de compuestos saturados, aromáticos y polares.

Muestra	Tmax	Saturados %	Aromáticos %	Polares %
1	404	6	14	80
2	404	4	10	86
3	405	2	10	88
4	408	5	9	86
5	411	2	17	81
6	416	3	16	81
7	415	2	15	83
8	424	3	11	86
9	422	2	6	92
10	422	4	13	83
11	420	10	16	74
12	423	6	18	76
13	422	3	10	87
14	423	4	15	81
15	424	4	19	77
16	423	6	21	73
17	446	24	18	58
18	440	18	15	67
19	442	33	19	48
20	444	33	19	48
21	442	28	16	56
22	444	37	17	46
23	441	42	26	32
24	442	40	18	42
25	448	42	15	43
26	450	38	17	45

En la figura 2, la representación gráfica del parámetro Tmax en función del porcentaje de compuestos saturados, permite observar una clara diferenciación de ambos grupos en los que las muestras inmaduras contienen porcentajes de compuestos saturados menores al 10% y Tmax por debajo de 430°C, mientras que las muestras maduras estudiadas tienen porcentajes entre 15 y 45% y Tmax mayores de 430°C.

De acuerdo con el diagrama ternario construido a partir de la composición porcentual de hidrocarburos saturados, aromáticos y compuestos polares, los extractos se pueden separar en 3 bloques en función de los valores de compuestos saturados y polares (Fig 3). Las muestras inmaduras contienen menos de 10% de compuestos saturados y más de 90% de compuestos polares; el segundo bloque lo conforman muestras con valores entre 10 y 30% de compuestos saturados y compuestos polares entre 70 y 90%; finalmente el tercer bloque de muestras tiene valores de compuestos saturados mayores a 30% y valores de polares menores al 70%. Los compuestos aromáticos parecen ser los más estables ya que en casi todas las muestras, excepto 3, representan entre el 10 y el 20%.

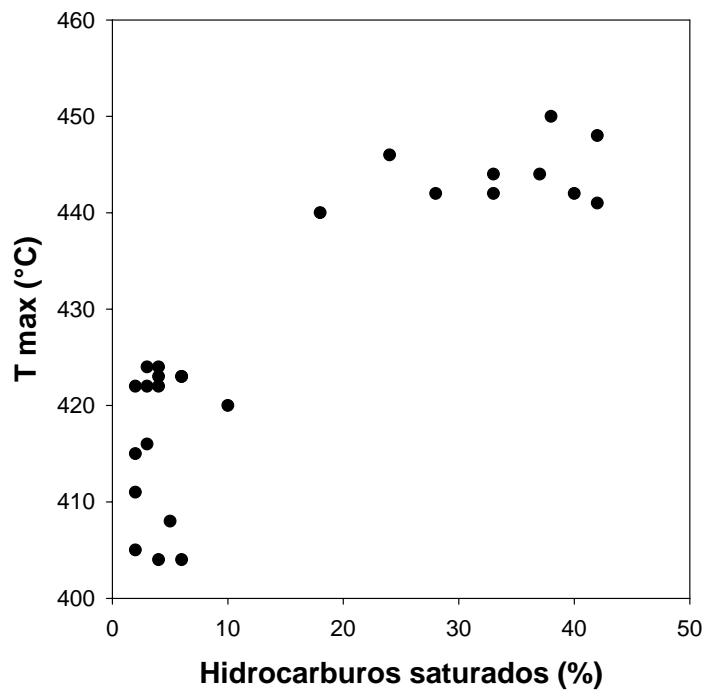


Fig. 2: Gráfico de madurez Tmax contra el contenido porcentual de compuestos saturados de las muestras de roca.

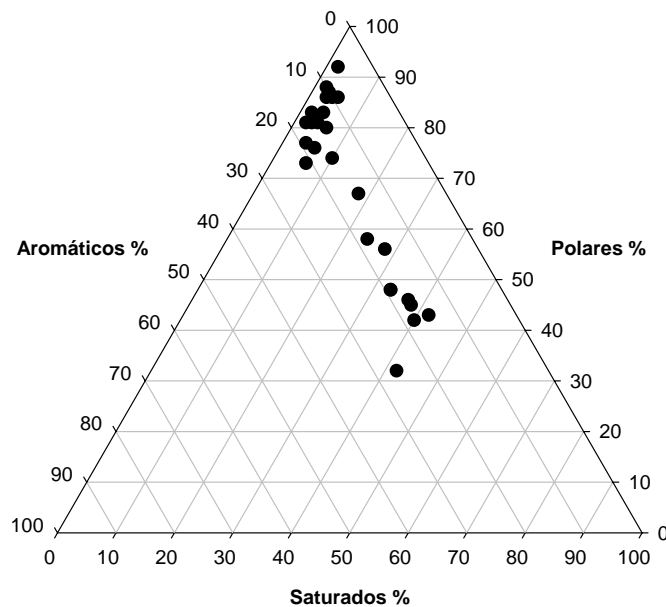


Fig. 3: Diagrama ternario del porcentaje de compuestos saturados, aromáticos y polares obtenidos mediante cromatografía de líquidos de alta resolución de los extractos de roca.

En la figura 4 se muestran los perfiles cromatográficos iónicos típicos de los terpanos y esteranos de la fracción saturada y esteroides mono y triaromáticos de la fracción aromática con la identificación de los compuestos que fueron utilizados para el cálculo de las relaciones geoquímicas de madurez.

De acuerdo con los resultados de biomarcadores saturados se observa que el parámetro  $T_s/(T_s+T_m)$  obtenido a partir del cromatograma  $m/z$  191 correspondiente a los terpanos, es muy estable y poco susceptible al cambio de madurez a niveles bajos y altos, por lo que no es un indicador muy confiable para diferenciación fina de madurez alta o baja (Tabla 2, Fig. 5).

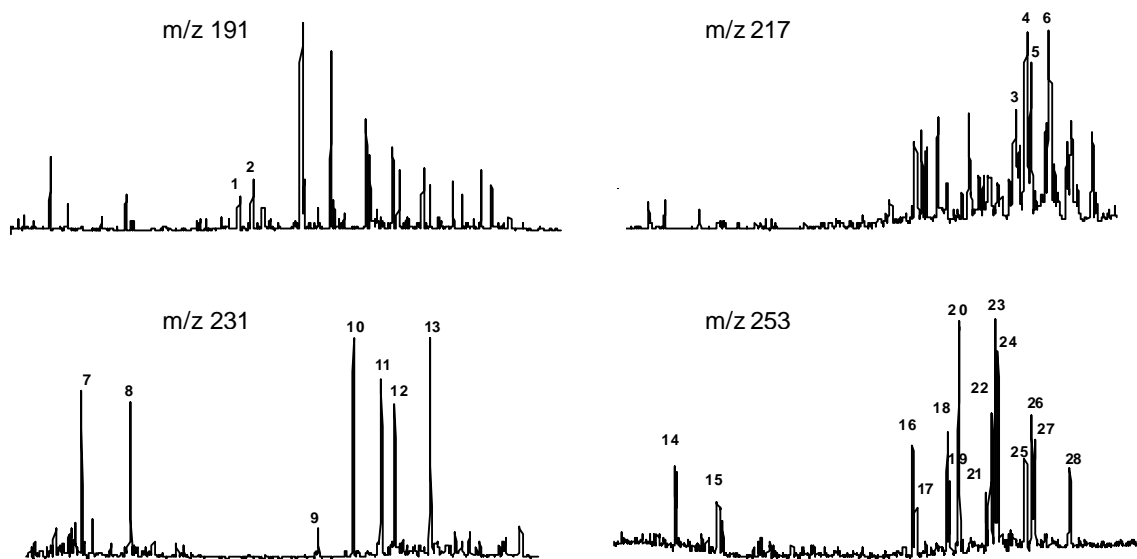


Fig. 4: Cromatogramas iónicos m/z 191 terpanos y m/z 217 esteranos (arriba), m/z 231 esteroides triaromáticos y m/z 253 monoaromáticos (abajo). Ver identificación de picos en Nomenclatura.

Tabla 2: Parámetros de madurez obtenidos de biomarcadores saturados y esteroides mono y triaromáticos en extractos de roca (n.d. = no determinable).

Muestra	Terpanos y esteranos			Esteroides Aromáticos
	Ts/(Ts+Tm)	$\alpha\alpha/\beta\beta$	29S/29(S+R)	TA/(MA+TA)
1	n.d	n.d	n.d	0.029
2	n.d	n.d	n.d	0.032
3	n.d	n.d	n.d	0.033
4	n.d	n.d	n.d	0.075
5	0.07	0.38	0.19	0.078
6	n.d	n.d	n.d	0.081
7	0.06	0.32	0.20	0.084
8	0.05	0.36	0.32	0.405
9	0.06	0.37	0.18	0.404
10	0.05	0.35	0.34	0.480
11	0.06	0.35	0.13	0.505
12	0.05	0.37	0.35	0.521
13	0.05	0.39	0.27	0.528
14	0.09	0.49	0.46	0.548
15	0.06	0.46	0.42	0.568
16	0.07	0.47	0.45	0.696
17	0.55	0.63	0.47	0.880
18	0.53	0.62	0.46	0.925
19	0.61	0.62	0.48	0.952
20	0.61	0.63	0.49	0.953
21	0.62	0.64	0.47	0.957
22	0.58	0.62	0.47	1.000
23	0.61	0.60	0.49	1.000
24	0.63	0.64	0.49	1.000
25	0.65	n.d	n.d	1.000
26	0.93	n.d	n.d	1.000

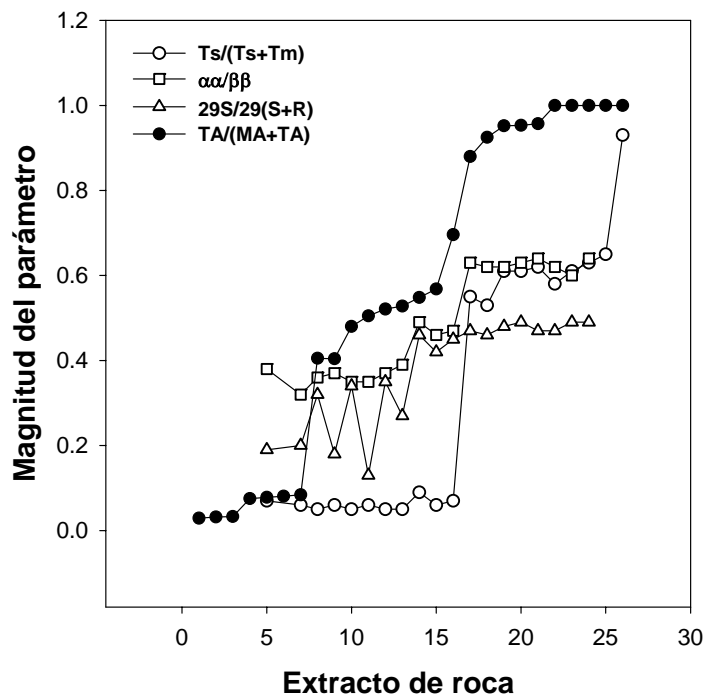


Fig. 5: Gráfico de los parámetros de madurez calculados a partir de biomarcadores saturados y esteroides monoaromáticos y triaromáticos en extractos de roca.

El parámetro  $\alpha\alpha/\beta\beta$  de biomarcadores saturados no pudo determinarse en muestras con niveles de madurez extremos, es decir muestras muy inmaduras y muestras altamente maduras debido a que uno o más compuestos están presentes en niveles cercanos al ruido cromatográfico. Este parámetro puede aplicarse en niveles de madurez intermedios pero en altos niveles de madurez relativa, donde permanece prácticamente sin cambio alrededor de 0.6, no aporta información adicional sobre la madurez y migración. Bertrand et al. (1994), han reportado que estos parámetros son estables a niveles medios de madurez correspondientes al inicio de la ventana de generación.

El parámetro 29S/29(S+R) tiene un comportamiento errático entre valores de madurez bajos a intermedios y es algo más confiable en grados de madurez intermedios a maduros; al igual que el anterior parámetro, a niveles altos de madurez es indeterminado porque su concentración es muy baja en las muestras estudiadas.

Contrariamente a los casos anteriores, con los esteroides mono y triaromáticos es posible calcular el parámetro de madurez TA/(MA+TA) en todas las muestras; desde inmaduras hasta las más evolucionadas térmicamente, ya estos compuestos están presentes en los extractos y pueden ser identificados y cuantificados sin mayor problema.

Los esteroides aromáticos permiten caracterizar las muestras de extracto en un amplio intervalo de madurez con mayor sensibilidad, por lo que es un parámetro alternativo confiable para el establecimiento del grado de madurez en muestras inmaduras y también en extractos de roca con elevado nivel de madurez térmica.

## CONCLUSIONES

Los 3 parámetros de madurez determinados a partir de biomarcadores saturados presentan limitaciones en su aplicación debido a que se encuentran en muy poca proporción en las muestras estudiadas con niveles de madurez extremos (muy inmaduras y altamente maduras). Estos parámetros pueden aplicarse en niveles de madurez intermedios pero en altos niveles de madurez relativa permanece prácticamente sin cambio y no aportan información adicional sobre la madurez.

Mediante este trabajo se demuestra que el parámetro TA/(MA+TA) obtenido a partir de los esteroides mono y triaromáticos es sensible a los cambios que experimentan las muestras de roca sedimentaria en un amplio espectro de madurez. Dicho parámetro puede ser utilizado de manera confiable para establecer el nivel de madurez relativo en muestras de un mismo campo petrolero e inferir su relación con la migración de los hidrocarburos.

## AGRADECIMIENTOS

Al personal del Laboratorio de Geoquímica del Instituto Mexicano del Petróleo por su colaboración en la realización de los análisis geoquímicos.

## NOMENCLATURA

### Identificación de componentes

Terpanos			
No.	Nombre del componente	Abreviatura	m/z
1	22,29,30-trisnorhopano-II (Ts)	Ts	191
2	22,29,30-trisnorhopano (Tm)	Tm	191
Esteranos			
No.	Nombre del componente	Abreviatura	m/z
3	24-Etil-5 $\alpha$ (H)14 $\alpha$ (H)17 $\alpha$ (H)20S-colestano	S29 $\alpha\alpha\alpha$ S	217
4	24-Etil-5 $\alpha$ (H)14 $\beta$ (H)17 $\beta$ (H)20R-colestano	S29 $\alpha\beta\beta$ R	217
5	24-Etil-5 $\alpha$ (H)14 $\beta$ (H)17 $\beta$ (H)20S-colestano	S29 $\alpha\beta\beta$ S	217
6	24-Etil-5 $\alpha$ (H)14 $\alpha$ (H)17 $\alpha$ (H)20R-colestano	S29 $\alpha\alpha\alpha$ R	217
Esteroides Triaromáticos			
No.	Nombre del componente	Abreviatura	m/z
7	Pregnano	1T	231
8	20-Metilpregnano	2T	231
9	Colestano 20S	3T	231
10	Colestano 20R + Ergostano 20S	4T	231
11	Estigmatano 20S	5T	231
12	Ergostano 20R	6T	231
13	Estigmatano 20R	7T	231
Esteroides Monoaromáticos			
No.	Nombre del componente	Abreviatura	m/z
14	Pregnano	1M	253
15	20-Metilpregnano	2M	253
16	5 $\beta$ -Colestano 20S	3M	253
17	Diaolestano 20S	4M	253
18	5 $\beta$ -Colestano 20R + Diaolestano 20R	5M	253
19	5 $\alpha$ -Colestano 20S	6M	253
20	5 $\beta$ -Ergostano 20S + Diaergostano 20S	7M	253
21	5 $\alpha$ -Colestano 20R	8M	253
22	5 $\alpha$ -Ergostano 20S	9M	253
23	5 $\beta$ -Ergostano 20R + Diaergostano 20R	10M	253
24	5 $\beta$ -Estigmastano 20S + Diaestigmastano 20S	11M	253
25	5 $\alpha$ -Estigmastano 20S	12M	253
26	5 $\alpha$ -Ergostano 20R	13M	253
27	5 $\beta$ -Estigmastano 20R; Diaestigmastano 20R	14M	253
28	5 $\alpha$ -Estigmastano 20R	15M	253



*Parámetros*

$$Ts/(Ts+Tm) = 1 / (1+2)$$

$$\alpha\alpha/\beta\beta = (4+5) / (3+4+5+6)$$

$$29S/29(S+R) = 3 / (3+6)$$

$$TA = (5T+7T)$$

$$MA = 11M+12M+14M+15M$$

$$TA/(MA+TA) = (11+12) / (11+12+ 24+25+27+28)$$

**REFERENCIAS**

Abbott, G. D. y J. R. Maxwell; *Kinetics of the aromatization of rearranged ring-C monoaromatic steroid hydrocarbons*, Org. Geochem.: 13, 881-885 (1988)

Beach, F. y otros cuatro autores; *Laboratory thermal alteration of triaromatic steroid hydrocarbons*, Org. Geochem.: 14, 109-111 (1989).

Bertrand, C. y otros 6 autores; *Geochemical methods applied to the characterization and correlation of oils and source rocks of Mexico*. First Joint AAPG/AMGP Research Conference. Mexico, 2 al 6 de Octubre (1994)

Bordenave, M.L.; *Migration of hydrocarbons, Applied petroleum geochemistry*, Editions Technip., Paris, Francia (1993)

Espitalié, L. y otros 6 autores; *Méthode rapide de caractérisation des roches mères de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution*, Rev. Inst. Fran. Pétr.: 32, 23-42 (1977)

Hoffman, C.F. y otros 4 autores; *A biological marker study of coals, shales and oils from the Mahakam Delta, Kalimantan, Indonesia*, Chem. Geol.: 42, 1-23 (1984)

Lafargue, E., F. Marquis y D. Pillot; *Rock-Eval 6 Applications in Hydrocarbon Exploration, Production, and Soil Contamination Studies*, Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP: 53(4), 421-437 (1998)

Larter, S. y otros siete autores; *An experimental investigation of geochromatography during secondary migration of petroleum performed under subsurface conditions with a real rock*, Geochemical Transactions, DOI: 10.1039/b006737g, en línea, 9, 2000. <http://www.rsc.org/ei/qt/2000/B006737G/>. Acceso 21 Abril (2008)

Leythaeuser, D., R.G. Schaefer, y M. Radke; *Geochemical effects of primary migration of petroleum in Kimmeridge source rocks from Brae field area, North sea. I: Gross composition of C15+-soluble organic matter and molecular composition of C15+-saturated hydrocarbons*, Geochim. et Cosmochim. Acta: 52, 701-713 (1988)

Maowen, L., S.R. Larter, D. Stoddart y M. Bjoroy; *Fractionation of pyrrolic nitrogen compounds in petroleum during migration: derivation of migration-related geochemical parameters*, The geochemistry of reservoirs, Geological Society Special Publications: 86, 103-123 (1995)

Osuji, L.C. y B.S. Antia; *Geochemical implication of some chemical fossils as indicators of petroleum source rock*, J. Appl. Sci. Environ. Mgt.: 9(1), 45-49 (2005)

Peters, K.E., C.C. Walters y J.M. Moldowan; *The Biomarker Guide, Volume 2: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History*, Cambridge University Press, USA (2004).

- Peters, K. E. y J. M. Moldowan; *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*, Prentice Hall, USA (1993)
- Rabbani, A. R. y M. R. Kamali; *Source rock evaluation and petroleum geochemistry, offshore SW Iran*, J. Petrol. Geol.: 28 (4), 413–428 (2005)
- Riolo, J., G. Hussler, P. Albrecht y J. Connan; *Distribution of aromatic steroids in geological samples: Their evaluation as geochemical parameters*. Org. Geochem.: 10, 981-990 (1986)
- Snowdon, L.R.; *Rock-Eval Tmax suppression: Documentation and amelioration*, AAPG Bull.: 9, 1337-1348 (1995)
- Tissot, B.P. y D.H. Welte; *El petróleo su formación y localización*, Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, México (1982) {traducción del libro original: Tissot, B.P. y D.H. Welte; *Petroleum Formation and Occurrence. A new approach to oil and gas exploration*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, Germany (1978)}
- Trindade, L. y S. Brassell; *Geochemical assesment of petroleum migration phenomena on a regional scale case studies from Brazilian marginal basins*, Org. Geochem.: 1913-27 (1992)
- Wendebourg, J.; *Modeling multi-component petroleum fluid migration in sedimentary basin*, J. Geochem. Explor.: 69-70, 651-656 (2000)
- Xiu-Mei G., Z. Jian-Hui, J. Zhi-Jun y C. Li-Xin; *Experimental simulation on oil-water-rock interaction in deep zone*, J. Geochem. Explor.: 89, 133-137 (2006)