

DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS TRAZA EN KERÓGENO, BITUMEN Y FRACCIONES DEL PETRÓLEO UTILIZANDO ESPECTROMETRÍA DE PLASMA (ICP)

Lo Mónaco, S.; López, L.; Garban, G.; Lira, A. & Rojas, A.

Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias.
Instituto de Ciencias de la Tierra. Centro de Geoquímica.
Apdo. 1206. Caracas, 1010-A, Venezuela.

RESUMEN – Se presenta un método para el análisis de elementos traza asociados a la materia orgánica de rocas fuente (kerógeno y bitumen) y de fracciones del petróleo (hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos y resinas). El método consiste en la destrucción de la matriz orgánica mediante digestión ácida de las muestras y el posterior análisis de los metales en solución por medio de la técnica de espectrometría de plasma de argón inductivamente acoplado (ICP). La técnica utilizada permite analizar simultáneamente una serie de elementos tales como Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Mo, Sr, Ni y V, los cuales son de gran importancia en las interpretaciones geoquímicas relacionadas al estudio de condiciones paleoambientales de sedimentación de la materia orgánica, en estudios de migración primaria y de correlación crudo-crudo y crudo-roca madre. Por otra parte, el método de pretratamiento utilizado para las muestras tiene ventajas respecto al método de disolución de la materia orgánica en solventes orgánicos como xileno, ya que permite el análisis de los metales en la fracción insoluble (kerógeno).

ABSTRACT – A method for the analysis of trace elements, associated with organic matter from source rocks (kerogen and bitumen) and petroleum fractions (saturate hydrocarbons, aromatic hydrocarbons and resins) is presented. This method involves the destruction of the organic matrix through the acid digestion of samples and the subsequent analysis of metals in solution by Inductive Coupled Plasma (ICP). The technique employed makes possible to simultaneously analyze a series of elements, such as Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Mo, Sr, Ni and V, which are of significance in the geochemical interpretations related to the study of paleoenvironmental conditions of sedimentation of organic matter, in studies on primary migration, oil-oil and oil source-rock correlations. On the other hand, the sample pretreatment method used shows some advantages with respect to the dissolution method of organic matter in organic solvents, i.e. xylene, since it allows the analysis of metals in the insoluble fraction (kerogen).

INTRODUCCIÓN

El petróleo y el bitumen son una mezcla compleja de hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos y compuestos heteroatómicos de alto peso molecular (correspondiente a las resinas y los asfaltenos) que contienen azufre, nitrógeno y oxígeno, los cuales pueden servir de ligandos para ciertos metales traza, principalmente V y Ni. En el petróleo los metales se asocian a las fracciones pesadas, correspondientes a las resinas y los asfaltenos, formando también complejos porfirínicos (Tissot & Welte, 1984; Filby, 1975). Hunt (1979), expone que gran parte de los metales presentes en el bitumen y el kerógeno pueden estar asociados a las porfirinas.

Se ha propuesto que la presencia de metales traza en la materia orgánica sedimentada, es consecuencia de la sustitución del Mg lábil de la

clorofila por otros metales como V y Ni (Hodgson, 1954), dando como resultado complejos porfirínicos estables. Otros autores han propuesto que algunos organismos marinos como moluscos, ascidias y algunas algas acumulan metales como V y Ni. Cuando estos organismos mueren los metales asociados a ellos pasan a formar parte del material precursor del kerógeno, bitumen y petróleo (Erickson et al., 1954; Bonham, 1956; Al Sharistani & Al Athyia, 1972). Filby (1975) propuso varias vías para explicar la incorporación de los metales traza en la materia orgánica: a.- A través de la incorporación de complejos metálicos provenientes de material de origen biológico; b.- A través de la incorporación en la matriz inorgánica durante la diagénesis de metales adsorbidos por minerales de arcilla o presentes en soluciones acuosas intersticiales; c.- A través del contacto con fases minerales solubles, durante la migración

primaria y d.- Por la incorporación al petróleo durante la migración secundaria o por la presencia de elementos traza en las aguas formacionales.

Estos elementos traza presentes en el petróleo, bitumen y kerógeno son de gran utilidad en los estudios de correlación crudo-crudo y crudo-roca fuente (Al Sharistani & Al Athya, 1972; Hitchon & Filby, 1984; Ellrich et al., 1985; López et al., 1991; 1995; Olsen et al., 1995), en la determinación de condiciones paleoambientales de sedimentación de la materia orgánica (Premovic, 1984; Premovic et al., 1986; Alberdi & Lafargue, 1993; Jones & Manning, 1994; Odermatt & Curiale, 1995; Garban et al., 1996) y en estudios de migración primaria (Greibrokk et al; 1994; Garban et al., 1996). En consecuencia, es de gran importancia el desarrollo de metodologías analíticas para su análisis tanto en el petróleo, sus fracciones (hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos) y en la materia orgánica presente en las rocas fuentes (kerógeno y bitumen).

Las concentraciones de los metales presentes en el petróleo se encuentran entre 1 y 100 mg/g (Filby, 1975), estando en el mismo orden para el bitumen y en concentraciones algo mayores para el kerógeno. En el pasado, estas bajas concentraciones, que en algunos casos resultaban cercanas e inclusive inferiores a los límites de detección de técnicas analíticas como fluorescencia de rayos-X y absorción atómica (Christensen & Argerbo, 1981; González & Rodríguez, 1983), limitando notablemente su análisis, especialmente en crudos livianos y en las fracciones de menor peso molecular de estos (hidrocarburos saturados y aromáticos). Para el bitumen, los problemas de análisis resultaban similares a los del petróleo y solo se podían detectar los elementos traza mas abundantes como V y Ni. Para el kerógeno, el cual está mas enriquecido en elementos traza respecto al bitumen y el petróleo, su insolubilidad en solventes orgánicos constituía la principal limitación para su análisis. Con el desarrollo de técnicas como espectrometría de plasma (ICP) y activación neutrónica, muchos de los problemas anteriores han sido resueltos, lo que ha permitido detectar un mayor número de elementos traza en el petróleo (Alvarado et al., 1990; Barshick et al., 1994; Olsen et al., 1995) y sus fracciones (Lo Mónaco et al., 1993; 1996); así como también, en el kerógeno y el bitumen (Garban et al., 1996).

Este trabajo presenta un método para el análisis de elementos traza asociados a la materia orgánica de rocas fuente (kerógeno y bitumen) y

de fracciones del petróleo (hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos y resinas), por medio de la técnica de ICP. Los elementos analizados corresponden a Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Mo, Sr, Ni y V, los cuales son de gran importancia en las interpretaciones geoquímicas relacionadas al estudio de condiciones paleoambientales de sedimentación de la materia orgánica, en estudios de migración primaria y de correlación crudo-crudo y crudo-roca fuente.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Separación de las fracciones constituyentes del petróleo

Las fracciones de asfaltenos y maltenos (hidrocarburos mas resinas) fueron separadas y purificadas de acuerdo a la norma NF-T60-115 (1975). Esta norma consiste en disolver el crudo en n-heptano en una relación de 1:30 (p/v), posteriormente el crudo disuelto se coloca en reflujo por 1 hora. La fracción soluble en n-heptano (maltenos) se separa de la fracción insoluble (asfaltenos) por filtración en caliente y sucesivos lavados con n-heptano. Posteriormente los asfaltenos se colocan en un equipo soxhlet utilizando benceno para su purificación.

La fracción de maltenos fue separada en sus fracciones constituyentes (hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos y resinas) utilizando cromatografía en columna (alúmina). La fracción de hidrocarburos saturados fue eluida con n-hexano, los hidrocarburos aromáticos con tolueno y las resinas con una mezcla tolueno/metanol (70:30).

Extracción del bitumen y separación del kerógeno

La extracción del bitumen se realizó con un equipo soxhlet utilizando CH₂Cl₂ como solvente. Posteriormente, se realizó un ataque ácido a la roca (sin bitumen) para eliminación total de las fases inorgánicas y separar el kerógeno, utilizando para ello el método de Durand & Nicaise (1980). La eliminación total de las fases minerales se verificó mediante la técnica de difracción de rayos-X (difractor Philips, PW-1390).

Degradación de la materia orgánica

La degradación oxidativa de la materia orgánica permitió convertir a las fracciones del

petróleo (hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos y resinas), kerógeno y bitumen en productos solubles en medio acuoso. El método consistió en añadir una mezcla de H₂SO₄ y HNO₃ (3:1) y calentar a una temperatura de 150 °C, hasta observar la disolución total de la materia orgánica. El tiempo promedio de disolución del kerógeno, los hidrocarburos aromáticos y las resinas fue de aproximadamente 5 horas; para los hidrocarburos saturados 2 horas y para el bitumen 45 min.

Análisis de los elementos traza por icp

Las soluciones obtenidas de las digestiones ácidas de las muestras, fueron analizadas directamente mediante la técnica de ICP para la determinación de los elementos Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Mn, Ni, Sr, V y Zn. Se empleó un instrumento del tipo secuencial, marca JOBIN YVON, modelo JY-24-Geoplasma y una bomba peristáltica, marca ISA-Petec, modelo Perimax 127, a un flujo de 0,8 ml/min, para la introducción de las muestras. Las condiciones de operación y las líneas analíticas utilizadas en cada uno de los casos se presentan en la Tabla 1.

Análisis de azufre

Los análisis de azufre total (ST) se realizaron en un equipo LECO (SC-432). Los patrones de concentración utilizados para su análisis en las muestras, se prepararon mediante diluciones con aceite base CONOSTAN de patrones de S certificados (LECO de 1,01% y 3,08%, NIST de 1,04% y 2,01%, Alpha Resource INC de 20,05%).

Análisis por infrarojo

Los espectros de infrarojo de las fracciones de hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos y resinas fueron obtenidos en un equipo Perkin Elmer (1760-X) operado por transformadas de Fourier (IRTF) en un intervalo entre 4.000 cm⁻¹ a 450 cm⁻¹. Para ello se prepararon pastillas con Kbr, utilizando aproximadamente 0,5 mg de muestra en 200 mg de KBr.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis de Elementos Traza

Para las fracciones constituyentes de los maltenos (hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos y resinas) se analizaron 14 muestras de crudos provenientes de los campos Mara y Mara Oeste de la Cuenca del Lago de Maracaibo. La Tabla 2 presenta los intervalos de concentración para los elementos analizados.

Para el kerógeno y el bitumen se analizaron 21 muestras de roca provenientes de la sección tipo de la Formación Querecual (estado Anzoátegui, Venezuela), considerada la principal roca fuente de los crudos de la Cuenca Oriental de Venezuela (Talukdar et al., 1985). Los intervalos de concentración para los elementos analizados se presentan en la Tabla 3.

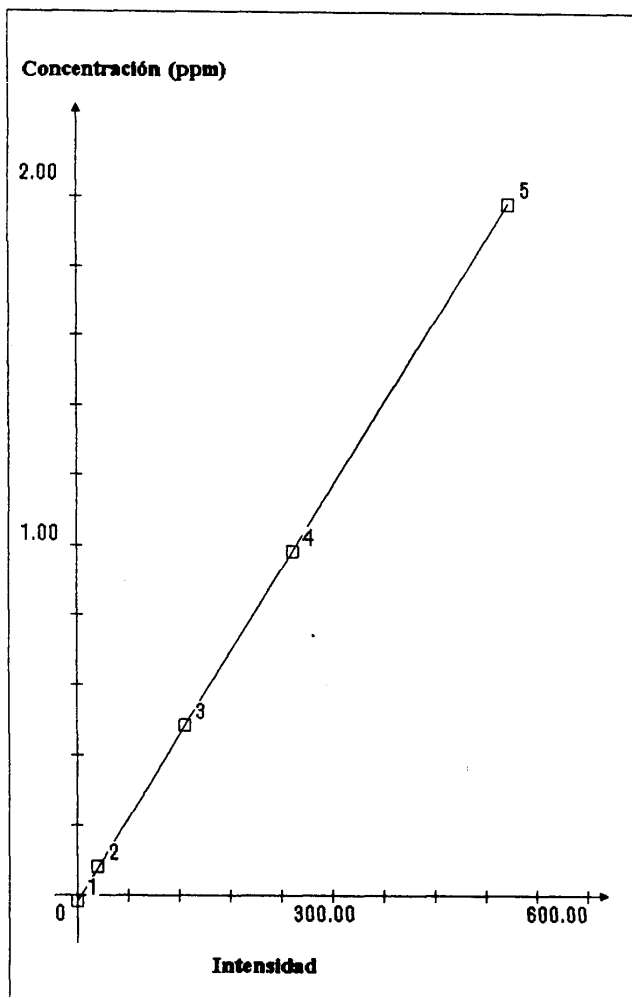
Para los diferentes tipos de muestras orgánicas analizadas se prepararon curvas de calibración mediante diluciones acuosas en medio ácido de patrones titrisol Merck de 1000 mg/g, de grado absorción atómica. En las figuras 1 y 2 se

CONDICIONES DEL EQUIPO	LINEAS ANALÍTICAS (nm)
POTENCIA: 1,0 kw	Co = 345,350
PLASMOGENO: 12 L/min	Cr = 206,149
GAS LAMINAR: (Sheating gas): 0,3 L/min	Cu = 324,754
NEBULIZADOR (Ar): 0,2 L/min	Fe = 238,204
PRESIÓN NEBULIZADOR: 2,5 Bar	Mn = 257,610
VELOCIDAD FLUJO AEROSOL: 0,8 ml/min	Mo = 379,825
RENDIJA (entrada y salida): 20 µm	Ni = 351,505
	Sr = 460,733
	V = 437,924
	Zn = 213,856

TABLA 1. Condiciones generales de operación para el ICP-OES JY-24 para el análisis de los elementos traza.

PUNTOS DE CALIBRACIÓN	
1 STDLOW	I = 1.17000 C = 0.0 Cc = 0.00
2 STD1	I = 26.0497 C = 0.10000 Cc = 0.0986
3 STD2	I = 128.360 C = 0.50000 Cc = 0.50091
4 STD3	I = 255.235 C = 1.00000 Cc = 0.99985
5 STDHIGH	I = 509.546 C = 2.00000 Cc = 1.99992

Curva de Calibración : V 437,927 nm



CEF = 0,004 ppm DER = 0,00093 CL = 0,01 ppb

Figura 1. Curva de calibración de Vanadio. I = Intensidad de la señal, C = Concentración del patrón, Cc = Concentración experimental del patrón según la ecuación de la recta. CEF = Concentración equivalente de fondo, DER = Desviación estándar relativa, CL = Concentración límite.

muestran como ejemplos, entre todos los elementos analizados las curvas de calibración de V y Ni, obtenidas bajo las condiciones de trabajo de la metodología utilizada. En todos los casos el coeficiente de correlación cuadrática se aproximó a uno.

La exactitud analítica de las determina-

ciones se realizó mediante el uso de un patrón de referencia certificado (CONOSTAN S-21). En la Tabla 4 se presentan los valores obtenidos con el método utilizado para el patrón de referencia (multielemental 100 ppm). Todas las medidas realizadas a las muestras se compararon con los valores de concentración obtenidas para un blanco

ELEMENTO	HC. SATURADOS	HC. AROMÁTICOS	RESINAS
Cromo	≤ 0,3 *	≤ 0,3 *	≤ 0,3 *
Cobre	≤ 0,1 *	0,2 - 1,2	0,6 - 5,5
Hierro	2,9 - 76,7	11,1 - 41,0	16,0 - 167,0
Manganeso	≤ 0,07 *	≤ 0,07 *	≤ 0,07 *
Molibdeno	≤ 0,06 *	≤ 0,06 *	≤ 0,06 *
Níquel	2,3 - 19,9	2,4 - 1,7	35,5 - 93,5
Estroncio	≤ 0,04 *	≤ 0,04 *	≤ 0,04 *
Vanadio	≤ 0,01 *	0,38 - 13,6	462,0 - 1060,0
Zinc	0,4 - 26,6	1,1 - 13,0	2,6 - 28,4
Azufre	0,1-1	4,8-8,6	5,7-8,9

TABLA 2. Intervalos de concentraciones de elementos traza (ppm) y azufre (%) en las fracciones del petróleo. * Límite de detección para el método utilizado en ppb.

preparado bajo el mismo procedimiento de las muestras, con el objeto de minimizar posibles errores de contaminación de reactivos, material de vidrio, etc. Las medidas realizadas al blanco en las líneas analíticas utilizadas permitieron calcular el límite de detección de los elementos estudiados utilizando la ecuación 1. Los límites de detección calculados para los elementos analizados de acuerdo a la ecuación 1 se presentan en la Tabla 4.

$$CL = K \times CEF \times DER \quad (1)$$

Donde:

CEF = Concentración equivalente de fondo

DER = Desviación estándar relativa

K = Constante (= 3)

CL = Concentración límite

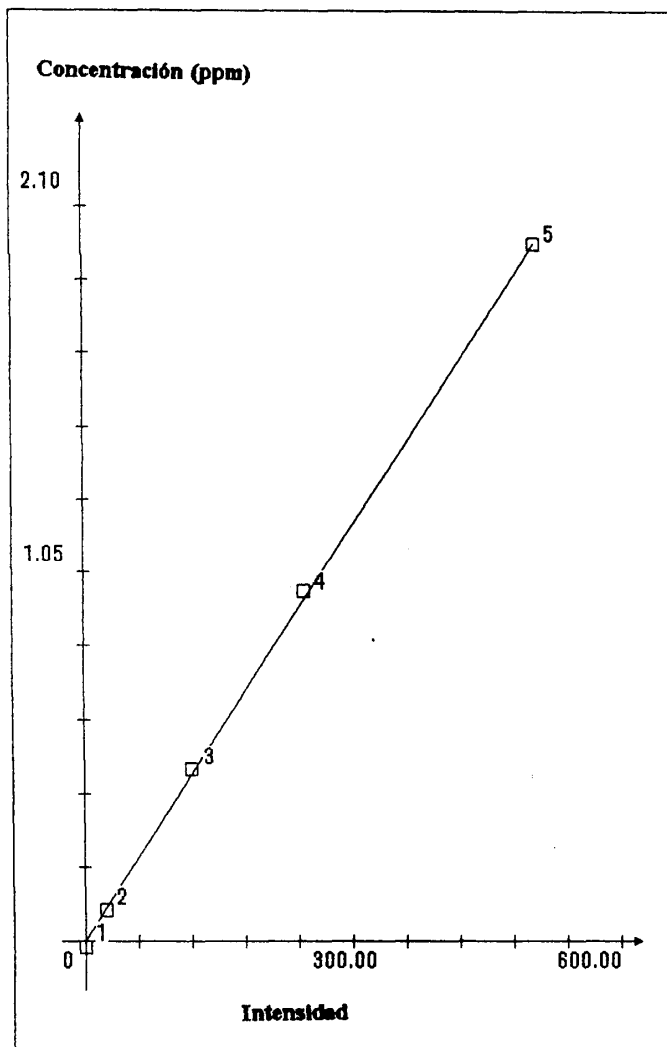
Entre las ventajas que presenta este método podemos citar que la cantidad de muestra que se requiere es baja ($\gg 0,01$ g). Esto es de gran importancia en el análisis de elementos traza en el kerógeno y bitumen provenientes de rocas sobremaduras. Este es el caso de la Formación Querecual, donde las cantidades de bitumen extraídas se encuentran alrededor de los 300 ppm (López, 1992). Por otra parte, la preparación de los patrones de referencia es sencilla, puesto que se preparan por dilución acuosa de patrones base certificados (titrisol Merck, 1000 ppm). Otra ventaja de este método, cuando se le compara con técnicas como fluorescencia de rayos-X y absorción atómica, es su alta sensibilidad y los bajos límites de detección. Esto es de gran importancia en el análisis de elementos traza en

ELEMENTO	KERÓGENO	BITUMEN
Cromo	4,1 - 269,0	1,44 - 27,40
Cobre	36,1 - 201,0	10,7 - 109,0
Hierro	240,0 - 29400,0	218,0 - 643,0
Manganeso	0,12 - 45,0	0,21 - 12,1
Molibdeno	4,75 - 140,0	1,5 - 22,2
Níquel	220,0 - 578,0	20,4 - 64,2
Estroncio	38,1 - 494,0	2,46 - 43,20
Vanadio	202,0 - 6505,0	1,62 - 22,6
Zinc	12,2 - 821,0	72,8 - 327,0
Azufre	3,5-14,6	-----

TABLA 3. Intervalos de concentraciones de elementos traza (ppm) y azufre (%) en el kerógeno y el bitumen.

PUNTOS DE CALIBRACIÓN	
1 STDLOW	I = 1.06111 C = 0.0 Cc = 0.0112
2 STD1	I = 24.0106 C = 0.10000 Cc = 0.10172
3 STD2	I = 123.109 C = 0.50000 Cc = 0.49279
4 STD3	I = 248.014 C = 1.00000 Cc = 0.98569
5 STDHIGH	I = 507.236 C = 2.00000 Cc = 2.00864

Curva de Calibración : Ni 351,505 nm



CEF = 0,007 ppm

DER = 0,01071

C_L = 0,22 ppb

Figura 2. Curva de calibración de Níquel. I = Intensidad de la señal, C = Concentración del patrón, Cc = Concentración experimental del patrón según la ecuación de la recta. CEF = Concentración equivalente de fondo, DER = Desviación estándar relativa, CL = Concentración límite.

crudos livianos o en las fracciones del petróleo. Por ejemplo, en crudos con gravedades API entre 25° y 30° provenientes de los campos La Paz y La Concepción (Cuenca del Lago de Maracaibo) se analizaron los elementos V, Ni, Fe y Cu por medio de la técnica de fluorescencia de rayos-X. Las

concentraciones de Fe y Cu para la mayoría de las muestras resultaron inferiores al límite de detección del método utilizado (Tabla 5) y en el caso del campo La Concepción correspondiente a crudos con gravedades API de 30°, el V y el Ni no pudieron ser cuantificados utilizando la técnica de fluores-

ELEMENTO	MÉTODO UTILIZADO	LÍMITE DE DETECCIÓN (CL)
Cr	90,0 ± 0,4	0,3
Zn	94 ± 1	0,4
Fe	111 ± 3	1,5
Mn	93 ± 1	0,07
Cu	92,0 ± 0,4	0,1
Ni	99 ± 2	0,2
Mo	94 ± 1	0,06
V	96 ± 3	0,01

TABLA 4. Concentraciones obtenidas (ppm) para los elementos analizados en el patrón CONOSTAN S-21 (multielemental 100 ppm) y límites de detección (ppb) de los elementos analizados.

cencia de rayos-X, por ser su concentración inferior al límite de detección de esta técnica (Tabla 5).

Otro ejemplo de lo anterior, es el análisis de elementos traza en crudos provenientes de los campos Mara y Mara Oeste (Cuenca del Lago de Maracaibo) por medio de la técnica de energía dispersiva de fluorescencia de rayos-X. En este caso se realizó el análisis en el crudo y su fracción de asfaltenos. Por esta técnica solo fue posible cuantificar V y Ni en los crudos y en su fracción de asfaltenos. En el caso de los asfaltenos, correspondiente a la fracción mas rica en metales se pudo detectar Fe, Cu, Ca, Ti y Zn. Sin embargo, estos no pudieron ser cuantificados debido a que las concentraciones en que estos se hallaban estaban cercanas al límite de detección del método utilizado, por lo cual el error de dispersión fue muy alto, no permitiendo de esta forma utilizar dichos datos para interpretaciones geoquímicas (López et al., 1991). Para el caso de la materia orgánica en rocas fuentes (kerógeno y bitumen) se pueden hacer consideraciones similares.

De lo anterior se puede concluir que la alta sensibilidad de la técnica utilizada en estos análisis

permite cuantificar una mayor cantidad de elementos traza en las fracciones orgánicas consideradas, representado una gran ventaja respecto a las técnicas de absorción atómica y fluorescencia de rayos-X, lo que permite utilizar otros parámetros para interpretaciones geoquímicas. Algunos ejemplos sobre estas interpretaciones se presentan en la siguiente sección.

Aplicaciones del Estudio de Elementos Traza en la Geoquímica Orgánica.

El análisis de azufre y de los elementos traza en crudos, sus fracciones, en kerógeno y bitumen han sido aplicados en estudios de correlación crudo-crudo, como indicadores de condiciones paleoambientales de sedimentación y de migración primaria.

Dentro del área de correlación crudo-crudo se tenían tres objetivos principales: El uso de los elementos traza como parámetro de correlación mediante el uso de la relación V/Ni en las fracciones constituyentes de estos (hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y

CAMPO	POZO	V (ppm)	Ni (ppm)	Fe (ppm)	Cu (ppm)
LA PAZ	P-106	157	10,8	≤ 2,8	≤ 1,4
	P-194	275	29	9	9
	P-189	318	29	4	≤ 1,4
	P-196	216	17	3	≤ 1,4
	P-111	250	18	3	≤ 1,4
	P-201	426	34	9	≤ 1,4
LA CONCEPCIÓN	C-212	≤ 40	≤ 8	≤ 2,8	≤ 1,4
	C-227	≤ 40	≤ 8	≤ 2,8	≤ 1,4
	C-184	≤ 40	≤ 8	≤ 2,8	≤ 1,4
	C-151	≤ 40	≤ 8	≤ 2,8	≤ 1,4

TABLA 5. Concentraciones de elementos traza (ppm) determinadas por fluorescencia de rayos-X en crudos de los campos La Paz y La Concepción. Cuenca del Lago de Maracaibo.

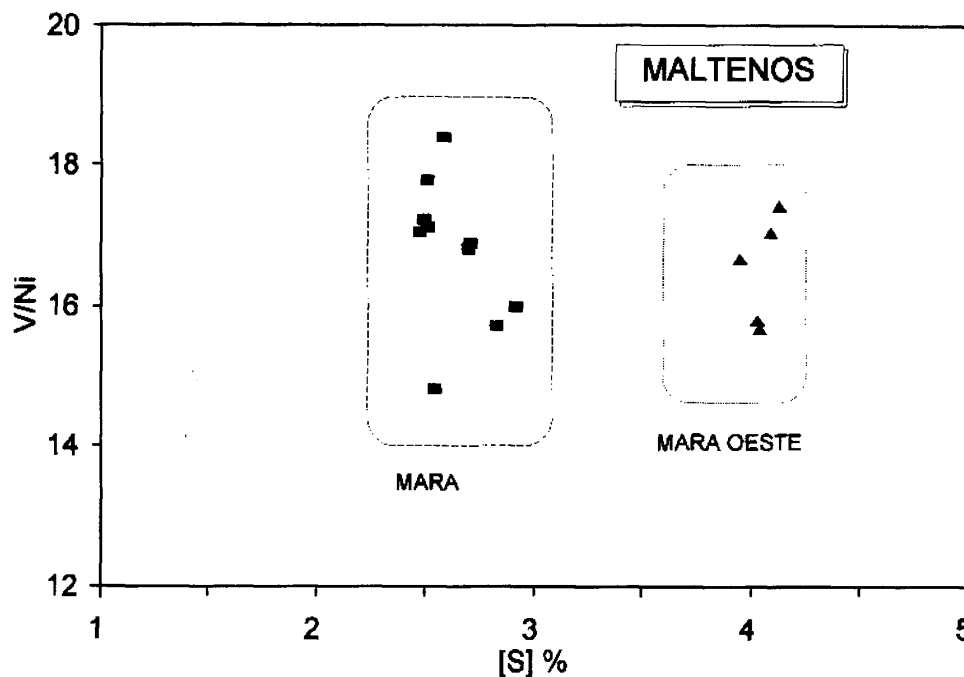


Figura 3. Relación entre las concentración de S (%) y V/Ni para la fracción de maltenos de crudos de los campos Mara y Mara Oeste (López et al., 1995).

asfaltenos), determinar el posible origen de los elementos detectados y cuantificados e inferir las posibles asociaciones metal-orgánico, es decir, de que manera se encuentran estos metales asociados a la fracción orgánica, especialmente en las fracciones de menor peso molecular como son los hidrocarburos saturados y aromáticos.

Trabajos previos en los que se determinaron las concentraciones de V, Ni y S en los crudos y sus fracciones de asfaltenos y maltenos, de los campos Mara y Mara Oeste de la Cuenca del Lago de Maracaibo (López et al., 1991; 1995), utilizando la técnica de fluorescencia de rayos-X, se pudo concluir que relación V/Ni en las fracciones de maltenos y asfaltenos puede ser utilizada como parámetro de correlación en las fracciones de manera similar como se utiliza en crudos. Por otra parte, la representación gráfica de las concentraciones de S y la relación V/Ni propuesta por Ellrich et al. (1985) para la clasificación de los crudos sobre la base de su origen y los posibles efectos de alteración por biodegradación en el yacimiento, puede ser utilizada de manera similar en sus fracciones (asfaltenos y maltenos). Un

ejemplo de lo anterior se presenta en la figura 3, para la fracción de maltenos de los crudos de Mara y Mara Oeste. De este se puede concluir, sobre la base de las concentración de S y la relación V/Ni en la fracción de maltenos, que los crudos analizados pertenecen a una misma familia, y la separación observada sobre la base de las concentraciones de S, es consecuencia de los procesos de alteración en el yacimiento (López et al., 1995). Lo anterior concuerda con los resultados obtenidos por cromatografía de gases de la fracción de n-alcanos, que indicaron que los crudos de campo Mara Oeste están biodegradados (López et al., 1991). Resultados similares son obtenidos al realizar este tipo de representación gráfica para la fracción de asfaltenos.

Del análisis de elementos traza en las fracciones de hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos y resinas del mismo grupo de crudos provenientes de los campos Mara y Mara Oeste, al utilizar la técnica de ICP fue posible detectar y cuantificar un mayor número de elementos (Tabla 1). Para la fracción de hidrocarburos saturados se detectaron Zn, Fe, Mn, Cu, Ni

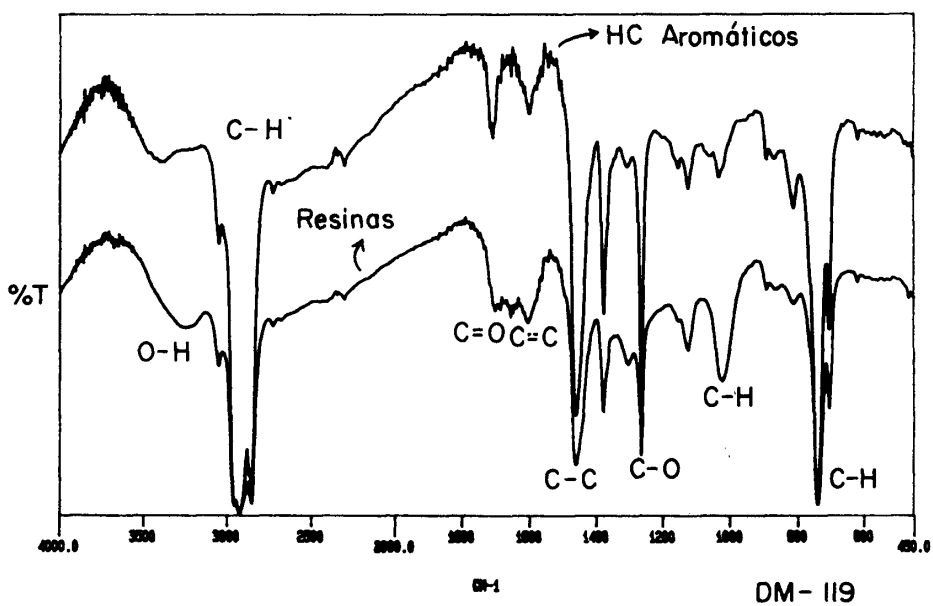
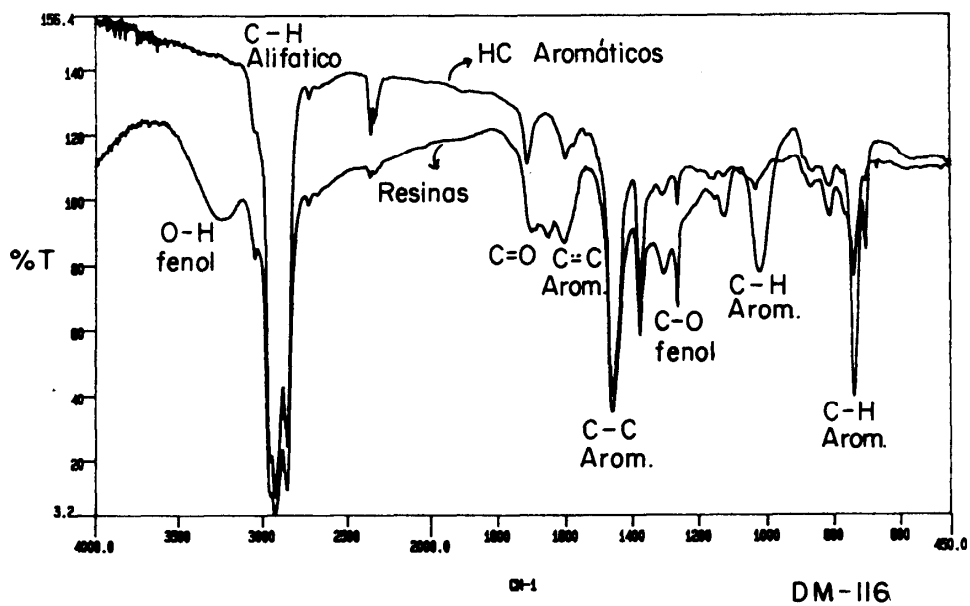


Figura 4. Espectros IRTF de las fracciones de hidrocarburos aromáticos y resinas de la muestras DM-116 y DM-119. Campo Mara Oeste.

y Sr, para la fracción de hidrocarburos aromáticos adicionalmente a los elementos anteriores se detectaron Cr y V, mientras que para la fracción de resinas los elementos detectados fueron Zn, Fe, Cu, Cr, Ni, Mo, V y Sr. El Co no fue detectado en ninguna de las fracciones y el S fue detectado en todas (Lo Mónaco et al., 1996). La mayor cantidad de elementos detectado en la fracción de resinas, así como su mayor concentración respecto a las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos, puede estar relacionada a la estructura de las resinas y su mayor posibilidad de formar compuestos organometálicos. Por otra parte, los espectros de infrarrojo (IRTF) para las fracciones de hidrocarburos aromáticos y resinas presentaron bandas que puede ser atribuidas a grupos carboxílicos y O-H, probablemente de fenoles (Fig. 4), los cuales pueden servir como punto de enlace de los metales en dichas fracciones.

Respecto a la relación V/Ni esta puede ser determinada en las fracciones de hidrocarburos aromáticos y resinas. Sin embargo, fue muy variable en la fracción aromática, lo que no permitió utilizarla como parámetro de correlación en esta fracción, mientras que para la fracción de resinas se mantuvo constante con un valor promedio de $12,1 \pm 0,1$ (Lo Mónaco et al., 1996), lo que permitió asociar a los crudos en una sola familia, sobre la base de la relación V/Ni en la fracción de resinas.

En relación al análisis de elementos traza en el kerógeno y bitumen, para este último las variaciones en las concentraciones de V, Ni y Zn a lo largo de la sección tipo de la Formación Querecual (río Querecual, estado Anzoátegui, Venezuela) permitieron inferir tendencias de migración primaria. Las tendencias de migración primaria observadas sobre la base de las concentraciones de estos tres elementos, coinciden con las tendencias de migración observadas sobre la base de las concentraciones del bitumen y sus fracciones (hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos), y de las distribuciones de n-alcanos (López, 1997) y de los biomarcadores (esteranos y terpanos) (López et al., 1996). Respecto al resto de los elementos analizados (Cr, Cu, Mn, Fe, Mo, Fe, Mn y Sr), estos no presentaron tendencias definidas indicadoras de migración primaria.

Respecto al kerógeno, los elementos traza pudieron ser utilizados como indicadores de condiciones paleoambientales de sedimentación en la sección tipo de la formación Querecual. Así, las relaciones V/Ni y V/(V + Ni) permitieron inferir condiciones reductoras características de ambientes

sulfato-reductores. Estas condiciones disminuyen hacia el tope de la sección. Por otra parte, la relación Mo/(Mo + Cr), indicó un incremento de las litofacies silíceas hacia el tope de la sección, correspondiente a la zona de transición con la formación San Antonio, caracterizada por una litología siliciclástica (Garban et al., 1996).

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos indican que el método utilizado es aplicable a la fracción orgánica soluble e insoluble de rocas fuente, al petróleo y sus fracciones con un grado de confiabilidad y de gran utilidad en la generación de datos para interpretaciones geoquímicas.

Aplicaciones del método al análisis de elementos traza en el kerógeno se han utilizado para el estudio de condiciones paleoambientales de sedimentación y los del bitumen en estudios de migración primaria. Para las fracciones del petróleo, los resultados obtenidos fueron utilizados para estudios de correlación crudo-crudo, crudo-roca fuente y posibles asociaciones metal-orgánico.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad Central de Venezuela por el financiamiento otorgado a través de los proyectos N° 03.1846/87 y 03.32.2523/91. También por el financiamiento otorgado para la presentación de este trabajo en el V Congreso Latinoamericano de Geoquímica Orgánica.

REFERENCIAS

- AFNOR (1975) Dosage des asphaltènes précipités par l'heptane normal. *Association Française de Normalization, NF-T60-115, París.*
- ALBERDI, M. & LAFARGUE, E. 1993 Vertical variations of organic matter content in Guayuta Group (upper Cretaceous), Interior Mountain Belt Eastern Venezuela. *Org. Geochem.* 20: 425-436.
- ALVARADO, J.; PICÓN, A. & MANGANARA, C. 1990 Digestión ácida usando microondas en la preparación de muestras de crudos para la determinación de su contenido de Cr, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, V y Zn por EAA. *Acta. Cient. Venezolana.* 43:306-310.
- AL SHARISTANI, H. & AL ATHYIA, M.J. 1972 Vertical migration of oil in Iraqi oil fields: Evidences based on vanadium and nickel

- concentrations. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 36:929-938.
- BARSHICK, C.M.; SMITH, D.H.; HACKNEY, J.H.; COLE, B.H. & WADE, J.W. 1994 Glow discharge mass spectrometry analysis of trace metals in petroleum. *Anal. Chem.* 66: 730-734.
- BONHAM, L.C. 1956 Geochemical investigation of crude oils. *Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.* 40: 897-908.
- CHRISTENSEN, L.H. & AGERBO, A. 1981 Determination of sulfur and heavy metals in crude oil and petroleum products by energy dispersive x-ray fluorescence spectrometry and fundamental parameters approach. *Anal. Chem.* 53:1788-1792.
- DURAND, B. & NICAISE, G. 1980 Procedures for kerogen isolation. In: DURAND, B. Ed., *Kerogen - Insoluble organic matter from sedimentary rocks*. Éditions Technip 27. Institut Français du Pétrole. Paris, pp.35-53.
- ELLRICH, J.; HIRNER, A. & STARK, H. 1985 Distribution of the trace elements in crude oils from southern Germany. *Chem. Geol.* 48:313-323.
- ERICKSON, R.L.; MYERS, A.T. & HERR, C.A. 1954 Association of uranium and other metals with crude oils, asphaltenes and petroliferous rocks. *Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.* 38: 2200-2218.
- FILBY, R.H. 1975 The nature of metals in petroleum. In: YEN, T.F. Ed., *The Role of Trace Metals in Petroleum*, Ann Arbor Science, 31-58.
- GARBAN, G.; LÓPEZ, L.; LO MÓNACO, S. & LIRA, A. 1996 Geochemical study of the organic matter from Querecual Formation, Anzoátegui State, Venezuela. *II AAPG/SVG International Congress*. Caracas, Venezuela, A17.
- GREIBROKK, T.; LUNDANES, E.; NORLI, H.R.; DYRSTAD, K. & OLSEN, S.D. 1994 Experimental simulation of oil migration-distribution effects on organic compounds groups and on metal/metal ratio. *Chem. Geol.* 116:281-299.
- GONZÁLEZ, M.C. & RODRÍGUEZ, A.A. 1983 The analytical techniques used for the determination of metallic elements in crude oils and by-products. A review. *Revue. Instit. Franc. Petrol.* 38:221-235.
- HODGSON, G.W. 1954 Vanadium, nickel and iron trace metals in crude oils from western Canada. *Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.* 38:2537-2554.
- HITCHON, B. & FILBY, R.H. 1984 Use of trace elements for classification of crude oils into families. Examples for Alberta, Canada. *Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.* 68: 838-849.
- HUNT, J. 1979 *Petroleum Geochemistry and Geology*. W.H. Freeman, San Francisco, California, 617 p.
- JONES, B. & MANNING, D. 1994 Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chem. Geol.* 111:111-129.
- LO MÓNACO, S.; LÓPEZ, L. & LIRA, A. 1993 Análisis de S, V y Ni por ICP y EDFRX en la fracción de maltenos de crudos. *Memorias I Congreso Venezolano de Química*, Mérida, Venezuela. pp.106-108.
- LO MÓNACO, S.; LÓPEZ, L.; ROJAS, A. & LIRA, A. 1996 V/Ni ratio in crude oils fractions from west Venezuelan basin: Correlation Studies. *II AAPG/SVG International Congress*. Caracas, Venezuela, A27.
- LÓPEZ, L.; LO MÓNACO, S.; ESPINOZA, A. & BLANCO, A. 1991 Distribución de vanadio, níquel y azufre en crudos y asfaltenos de los campos Mara y Mara Oeste, Cuenca del Lago de Maracaibo, Venezuela. *Interciencia*, 16:333-342.
- LÓPEZ, L. 1992 Migración primaria del bitumen en la Formación Querecual, Estados Anzoátegui y Monagas. Caracas, U. C. V. Facultad de Ciencias. Instituto de Ciencias de la Tierra, Tesis Doctoral, 218p.
- LÓPEZ, L.; LO MÓNACO, S.; GALARRAGA, F.; LIRA, A. & CRUZ, C. 1995 V/Ni ratio in maltene and asphaltene fractions of crude oils from the west Venezuelan basin: Correlation studies. *Chem. Geol.* 119:255-262.
- LÓPEZ, L.; SEQUERA, Z. & GALARRAGA, F. 1996 Primary migration within the Querecual Formation: Distribution of biomarker. *II AAPG/SVG International Congress*. Caracas, Venezuela, A28.
- LÓPEZ, L. 1997 Evidencias de migración primaria del bitumen en la Formación Querecual, Venezuela. *Interciencia* (en prensa)
- ODERMATT, J.R. & CURIALE, J.A. 1991 Organically bound metals and biomarkers in the Monterey formation of the Santa Maria Basin California. *Chem. Geol.* 91:99-113
- OLSEN, S.D.; FILBY, R.H.; BREKKE, T. & ISAKSEN, G.H. 1995 Determination of trace elements in petroleum exploration samples by inductively coupled plasma mass spectrometry and instrumental activation analysis. *Analyst*, 120:1379-1390.

- PREMOVIC, P.L. 1984 Vanadyl ions in ancient marine carbonaceous sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 48: 873-877.
- PREMOVIC, P.L.; PAVLOVIC, M.S. & PAVLOVIC, N.Z. 1986 Vanadium in ancient rocks of marine origin. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 50:1923-1931.
- TALUKDAR, S.; GALLANGO, O.V. & RUGERO, A. 1985 Formaciones La Luna y Querecual de Venezuela: Rocas madres de petróleo. *Memorias VI Congreso Geológico Venezolano*, VI, pp. 3606-3642.
- TISSOT, B.P. & WELTE, D.H. 1984 *Petroleum Formation and Occurrence*. New York, Springer Verlag, 699p.