ESTUDIO DE LA MIGRACIÓN PRIMARIA EN LA FORMACIÓN QUERECUAL MEDIANTE MICROSONDA ELECTRÓNICA DE RAYOS-X (EPMA)

A. De Abrisqueta^{1(*)}, L. López², S. Lo Mónaco², H. Rojas³

¹Instituto Nacional de Geología y Minería, Lomas de San Rafael de La Florida, Caracas., ²Instituto de Ciencias de la Tierra. ³Centro de Microscopía Electrónica. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias.

* Autor de Correspondencia: adeabris@yahoo.com, telf: 02127318011, Fax 02125970811.

Recibido: Enero 2010. Aprobado: Abril 2010. Publicado: Mayo 2010.

RESUMEN

El estudio del comportamiento de los elementos químicos en el ambiente de sedimentación y las relaciones entre ellos, permite inferir las condiciones fisicoquímicas del paleoambiente de sedimentación, adicionalmente se utilizan para la caracterización de rocas potenciales para la generación de hidrocarburos, y para el entendimiento de la migración primaria. Por tal razón, el objetivo de esta investigación fue estudiar la distribución espacial y la relación de los elementos mayoritarios (C, S, Si, Fe, K, Mg, P y Al) y traza (V, Ni, Zn) asociados a la materia orgánica acumulada en fracturas (generadas durante la migración primaria) y en la matriz mineral, mediante la microsonda de electrones. Los resultados obtenidos muestran que, los únicos elementos asociados a la materia orgánica (encontrada en fracturas y fósiles) fueron S, V y Ni. Las fracturas donde se observa la asociación entre el C, S, V y Ni, indican que estas son las principales vías de migración primaria del bitumen. Por otra parte, se encontraron asociaciones y relaciones espaciales interelementales que permitieron suponer las condiciones paleoambientales.

Palabras claves: microanálisis, roca fuente, migración primaria, paleoambiente, Formación Querecual

STUDY OF PRIMARY MIGRATION IN QUERECUAL FORMATION BY X-RAY ELECTRON PROBE MICROANALYSIS.

ABSTRACT

The study of chemical elements behavior in the depositational environmental and the relation between them, allows to infer the physical-chemical paleoenvironmental conditions, besides, it is used for study of hydrocarbon source-rock, and understanding primary migration. Therefore, the aim of this work is the study of spatial distribution and the association of the major (C, S, Si, Fe, K, Mg, P and Al) and trace (V, Ni, Zn) elements, with organic matter (accumulate in fracture during primary migration) and inorganic phases (minerals), by means of electron probe microanalysis (EPMA). The results shows that only elements associate to organic matter (found it in fractures and fossils) were S, Ni and V. The fractures are the principal route of migration; this is demonstrated by the association between the C, S, V and Ni. Additionally were found some elemental relation that it allowed to infer paleoenvironmental conditions.

Keywords: microanalysis, source rock, primary migration, peleoenviroment, Querecual Formation

INTRODUCCIÓN

Actualmente el petróleo es el recurso energético de mayor importancia en el ámbito mundial, y en Venezuela es la principal fuente de ingresos. Conocer el origen y los procesos que rigen las acumulaciones de este recurso hasta la formación de un yacimiento, es de gran importancia para su exploración y posterior producción del petróleo. Por ahora no existe una sola metodología que permita caracterizar todo este gran sistema. Sin embargo, se han integrado una serie de estudios que han permitido realizar modelos, inferencias e hipótesis.

Por otra parte, la migración del petróleo es importante, para las investigaciones relacionadas a la exploración y evaluación de rocas fuente que pudieron generar suficientes cantidades de hidrocarburos para la formaron de acumulaciones de importancia económica y la localización de estas acumulaciones [1]. La Formación Querecual es la roca fuente de petróleo de la Cuenca Oriental, a la cual se le han realizado muchos estudios. Entre ellos se tienen: tipo de materia orgánica que le dio origen a los crudos [2], tipo de materia orgánica y madurez [2-3], mecanismos y modelos de migración primaria [2-4] y condiciones paleoambientales de sedimentación [5-6].

Por otra parte, el estudio del comportamiento de los elementos químicos en el ambiente de sedimentación y las relaciones entre ellos, permite inferir las condiciones paleoambientales de sedimentación, adicionalmente se utilizan para la caracterización de rocas potenciales para la generación de hidrocarburos, y para el entendimiento de la migración primaria, por tal motivo, este trabajo tiene por objetivo estudiar la distribución espacial de los elementos mayoritarios (C, S, Si, Fe, K, Mg, P y Al) y traza (V, Ni y Zn) asociados a la materia orgánica diseminada en la matriz mineral y la acumulada en fracturas, generadas durante la migración primaria. Para ello, se analizarán mediante la microsonda electrónica de ravos X (EPMA), dos muestras tomadas de la Formación Querecual provenientes de las cercanías del aliviadero de la represa del Guamo, estado Monagas. Para lograr este objetivo se generaron e interpretaron mapas de distribución elemental obtenidos mediante la técnica EPMA (Electrón Probe Micro-Analyzer) acoplado a un EDX, y se relacionaron con los resultados obtenidos para estas muestras por otras técnicas en estudios previos [4,7,8,9].

GEOLOGÍA Y GEOQUÍMICA

La trasgresión cretácica se produjo en Venezuela como un efecto tardío y como consecuencia de la separación de Pangea durante el Jurásico y quizá, más directamente, con la apertura del "rift" del Atlántico sur. En Venezuela Oriental la trasgresión cretácica estuvo controlada por la velocidad de subsidencia del borde septentrional del Cratón de Guayana. En el lapso comprendido entre el Cenomaniense y el Santoniense, dicha trasgresión alcanzó su mayor penetración hacia el sur, hasta una línea no lejana al curso actual de los ríos Arauca y Orinoco. En su parte septentrional los ambientes sedimentarios fueron pelágicos, con sedimentación biogénica y frecuentemente ambiente euxínico (rico en H₂S), en donde se sedimentó la Formación Querecual. Pero en el flanco sur de las actuales cuencas de Barinas y de Venezuela Oriental el progreso de la trasgresión tuvo lugar sobre la superficie peniplanada de rocas precámbricas o paleozoicas incorporadas al Escudo de Guayana; los primeros ambientes fueron característicos de planicies costeras y con posterioridad, de ambientes fluvio-deltaicos hacia el sur y de plataforma marina poco profunda hacia la parte central de ambas cuencas [10].

El ambiente de sedimentación de la Formación Querecual fue de aguas con una profundidad moderada y buena circulación superficial, indicado por la presencia de radiolarios y foraminíferos [10], el enriquecimiento en materia orgánica fue expandiendo las zonas mínimas de oxígeno y progresivamente los sedimentos del fondo de la cuenca se fueron depositando en un medio cada vez más anóxico [11]. La presencia de sílice relativamente alta en las lutitas de Querecual y la distribución irregular de sílice y calcio en distancias cortas en ambientes que se presuponen de gran quietud pueden indicar removilización Si ⇔ Ca durante procesos diagenéticos, con aumento del contenido de CaCO₃ en los nódulos [10]. Las características fisiográficas dificultaban el movimiento de las aguas más profundas que provenían del Atlántico y del Pacífico. Por otra parte, los mares cretácicos se caracterizaron por altas temperaturas que dificultaban también el movimiento de las masas de aguas favoreciendo la circulación lenta de las mismas, y una menor solubilidad del oxígeno con poca renovación de este elemento a las aguas profundas permitiendo así la preservación de la materia orgánica sedimentada [11].

Por otra parte, las condiciones de alta anoxicidad observadas en la base de la Formación Querecual ocurrieron como producto de un evento trasgresivo de gran escala que tuvo lugar en el límite Cenomaniense-Turoniense asociado a un evento anóxico oceánico. El cambio de esas condiciones coincide con el contacto de la Formación Querecual inferior con la Formación Querecual superior y marca el punto de máxima trasgresión o superficie de máxima inundación (MFS), mientras que la Formación Querecual inferior corresponde con un evento transgresivo menor o de segundo orden (TST) y la Formación Querecual superior corresponde con un sistema de alto nivel (HST) [12].

La Formación Querecual se caracteriza por una intercalación monótona de calizas y lutitas laminares de color negro con concreciones. La mitad inferior de la localidad tipo presenta una laminación marcada muy fina (< 2 mm) que se debe a la alternancia de foraminíferos Whiteinella planctónicos (Rotalipora cusmani, archaeocretacea, Helvetoglobotruncana helvética. Marginotruncana sigali-Dicarinella primitiva, Dicarinella concavata y Dicarinella asymetrica) [13], con material carbonoso; los foraminíferos están rellenos de calcita blanca. En la mitad superior aparecen, además, capas de calizas no laminadas, de hasta 30 cm de espesor. Hacia el tope de la formación aparecen calizas silíceas negras y algunos niveles de ftanita negra pura [10]. La calcita, dolomita, pirita y siderita son los principales minerales encontrados en esta formación [7].

Esta Formación presenta un predominio de materia orgánica marina con escasas partículas de vitrinita. En promedio, el 88% de la materia orgánica es amorfa marina, 8% leñosa, 3% herbácea y 1% carbonosa [2]. Por otra parte la distribución de esteranos y terpanos indican la predominancia de materia orgánica de origen marino [3].

En cuanto a la madurez de esta formación, los valores de Tmax en la localidad tipo varían entre 422 y 580 °C, lo que la ubica en un estado avanzado correspondiente a la zona de generación de gas [4,7,14].

En muestras de diferentes localidades (superficiales y en subsuelo), se han reportado concentraciones de carbono

orgánico total (COT) entre 0,40 y 6,60%, con un promedio de 2,6% [2] y para la localidad tipo (río Querecual, estado Anzoátegui), concentraciones de COT entre 0,2 y 5,2%, con un promedio de 1,8% [7]. Estas altas concentraciones de COT para una roca fuente sobremadura, permiten considerarla como una roca que se caracterizo por un alto potencial para la generación de hidrocarburos.

Respecto a la distribución del COT en la localidad tipo, las mayores concentraciones están hacia el tope de la sección y disminuyen hacia la base. Esta tendencia se atribuye a una disminución en el aporte de materia orgánica en los sedimentos que dieron origen a esta roca fuente, o a condiciones menos reductoras durante la sedimentación de la parte superior de esta sección, permitiendo la oxidación de parte de la materia orgánica que fue aportada a los sedimentos [14].

En la localidad tipo de la Formación Querecual, se estudió la concentración de los elementos traza (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Sr, V, Zn). Dichos datos muestran que Fe presenta una fuerte correlación lineal positiva con el azufre total (St). Este hecho permitió inferir que todo el Fe presente es de origen inorgánico y asignarlo a la pirita remanente, asociada a la matriz del querógeno, aunque también expone que otros elementos como Zn, Cu, Mo y Mn, podrían formar fases minerales de sulfuros [5]. El V, presenta concentraciones entre 202-6505 ppm a lo largo de la sección, y una distribución muy similar al COT, lo que se ha relacionado a su asociación con la materia orgánica y a las condiciones redox del ambiente de sedimentación y su variación de base a tope en la sección [5]. Por otra parte, basado en relaciones V/Ni, V/V+Ni y Mo/Mo+Cr, Cu+Mo/Zn, Ni/Co y U/Th en roca total como en las fracciones de esta, libres de carbonatos (FLC) y de silicatos (FLS), se determinó que las condiciones paleoambientales de sedimentación de la Formación Querecual fueron altamente reductoras, características de ambientes sulfatoreductores, las cuales se tornaron más oxidantes hacia el tope de la sección, con un incremento en las litofacies silíceas hacia esta zona, correspondiente a la transición con la Formación San Antonio [5,14]. Respecto a la migración primaria de los hidrocarburos, se ha propuesto que la migración primaria del petróleo de la Formación Querecual ocurre por la expulsión de hidrocarburos a través de abundantes microfracturas desarrolladas por la sobrepresión de fluidos en los poros durante la generación de hidrocarburos [2,4,8,9].

El modelo propuesto para la migración primaria, sugiere que la materia orgánica sólida (querógeno) cuando alcanzó la madurez adecuada (ventana de petróleo) se transformo en hidrocarburos líquidos. El volumen de los hidrocarburos líquidos generados es mucho mayor lo que induce a la generación de fracturas, vías por las cuales migran los hidrocarburos [2,7].

MATERIALES Y MÉTODOS

Fueron recolectadas un total de 11 muestras (marzo, 1988) en la represa El Guamo (N 1.114.550, E 43.249), correspondiente a una sección de la Formación Querecual, estado Monagas (Fig. 1). Para la realización del presente trabajo se seleccionaron 2 muestras, del lote anteriormente citado. El criterio de selección se basó en la concentración de COT y las estructuras presentes en las muestras.

Se realizó un corte perpendicular a la laminación de las muestras, de manera de observar las estructuras de las mismas. El área final de las muestras fue de aproximadamente de 10 cm². Posteriormente se procedió a pulir las muestras, para finalmente ser analizadas por el EPMA.

Para el estudio de las muestras MREG23 y MREG24 se procedió de la siguiente manera: 1) se identificaron las diferentes zonas de interés en las muestras mediante las imágenes proporcionadas por los electrones retrodispersados (COMPO), las cuales despliegan una imagen que indica diferencias en el número atómico promedio, manifestándose esto como cambios en las tonalidades de grises en la imagen, en donde las tonalidades más clara de gris indican la presencia de una fase con un mayor número atómico promedio que las que presentan tonalidades más oscuras. Posteriormente se realizó el análisis cualitativo de los elementos químicos de las zonas seleccionadas, para ello se utilizó un equipo EPMA JEOL JXA-8900R, donde las señales generadas por los electrones retrodispersados y de rayos X característicos fueron detectados mediante un espectrómetro dispersivo de energía (EDX, marca Noran Instruments Inc., modelo 665B-1SSS). Con el uso de los últimos se generaron mapas de distribución elemental mediante el software JEOL Map Analysis V03.02. En el analizador dispersivo en energía EDX, se fijaron las ventanas de energía en los espectros (EDX), para seleccionar las energías correspondientes a los elementos de interés (C, Si, P, S, Ca, Mg, Fe, Al, V, Ni, Zn y K). Los resultados obtenidos consistieron en un grupo de matrices numéricas, correspondientes al número de elementos seleccionados y al conteo de las intensidades de las líneas analíticas. El rango de composición entre el máximo y el mínimo valor fue dividido entre un número de clases seleccionado, y así fueron transformados en mapas de dos dimensiones (mapas elementales), en donde cada código de color representa un rango de concentración seleccionado para el elemento analizado. Finalmente, éstos fueron interpretados por intensidad de color, y asociados a los elementos que presentaron una distribución espacial muy similar de estas intensidades.

La precisión típica obtenida en este tipo de análisis es de \pm 1 % y los límites de detección son del orden de 1000 ppm, aunque en algunos casos pueden obtenerse valores más bajos. La resolución espacial está limitada a aproximadamente 1 µm debido a la dispersión del haz de electrones al entrar en contacto con el sólido [15].

Las condiciones para la adquisición de las imágenes fueron las siguientes: 20 keV para el voltaje acelerador; del orden de 10^{-6} torr de presión dentro de la columna; del orden de 10^{-9} A de corriente en la columna; y un tiempo muerto que oscila entre 30 y 40 ms.



Fig. 1. Localización del área de estudio y ubicación de los puntos de muestreo a lo largo de la sección en la carretera (tomado de López, 1992).

RESULTADOS Y DISCUSION

La muestra MREG23 se describe como una caliza laminada con vetas de calcita de aproximadamente 1mm o de menor espesor, que se presentan en forma continua (<1mm) o discontinuas (\approx 1mm) y son paralelas a la laminación, alternando con laminas de color negro opaco (<1mm, observables en lupa 10X) y laminas de mayor espesor gris claro que representan la caliza propiamente dicha. Las características de esta muestra indican que las acumulaciones de materia orgánica ocurrieron a través de la laminación, probablemente por ser estas las zonas de mayor porosidad y permeabilidad en la roca. La ausencia de fracturas perpendiculares a la laminación son evidencias de poca porosidad y permeabilidad en el resto de la roca, como para permitir interconexiones entre las acumulaciones (Fig. 2).

La muestra MREG24 es una caliza laminada con vetas de calcita (≈ 1mm de espesor) y concreciones de 1-2 mm de espesor. Estas se observan plegadas y no hay evidencias claras de acumulación de materia orgánica a excepción de unas pequeñas bandas (<<1mm, observadas en la lupa 10X) de color negro opaco que probablemente son materia orgánica (Fig. 3).



Fig. 2. Muestra MREG23.



Fig. 3. Muestra MREG24.

1 cm

En la figura 4 se observan dos tendencias de fracturamiento, uno paralelo a la laminación y otro de forma oblicua a ésta, estos resultados se muestran a través de la imagen de electrones retrodispersados. Estas fracturas contienen materia orgánica: que se puede observar en la figura 4, en donde, el carbono presenta sus

mayores intensidades dentro de las fracturas y los fósiles (Fig. 5). Esto es una evidencia que las fracturas se forman durante la generación del bitumen y sirven como vías para la expulsión y migración del bitumen.

Muchas rocas fuente tienen muy poca permeabilidad, como consecuencia de las características texturales (tamaño de grano, escogimiento) y de las condiciones de sedimentación (energía del medio, redox) y de ahí que las fracturas tanto paralelas como oblicuas a la laminación; deben formarse durante la generación de los hidrocarburos por generación de bitumen, debido a la anisotropía del material, a la concentración del querógeno en cuerpos aislados, la forma geométrica y la cantidad de querógeno. Para que el fracturamiento ocurra de forma lateral es necesario que el querógeno sea delgado y alargado, y para que el fracturamiento sea vertical, el querógeno debe presentar una relación ancho-altura, además la relación de esfuerzos verticales a laterales y la compresibilidad del bitumen, los cuales son factores decisivos en la formación de fracturas verticales en rocas fuente impermeables [16].



Fig. 4. Imágenes de electrones retrodispersados de la muestra MREG23 en donde se observan las tendencias de fracturamiento oblicuo y paralelo a la laminación.

El S, al igual que el C, presenta intensidades considerables dentro de las fracturas y los fósiles rellenos de materia orgánica (Fig. 5). Estos resultados evidencian la asociación del S con el C, sugiriendo la presencia de azufre orgánico. Además sus mayores intensidades se muestran dispersas, de forma aleatoria y puntual por toda la muestra. La distribución puntual y aleatoria del S coincide con la distribución de las mayores intensidades del Fe, esta asociación permite suponer que se trata de pirita. El S no es un elemento mayoritario en los organismos vivos, por lo tanto la asociación de este elemento con la materia orgánica, puede ser consecuencia de su incorporación a la materia orgánica durante la diagénesis [17], a partir de la reacción del H₂S, proveniente de las bacterias sulfato reductoras, con los minerales de hierro [18].



Fig. 5. Mapas elementales para C, S e imagen de electrones retrodispersados, donde se observan las fracturas y fósiles rellenos de materia orgánica.

Estos resultados permiten corroborar lo obtenido en trabajos previos para la Formación Querecual, donde se atribuyó que las condiciones de sedimentación fueron altamente reductoras, basado en la concentración de S [5,14]. La ventaja del análisis mediante el EDX, es poder obtener una distribución espacial en la muestra, y de allí discriminar las diferentes formas de S presentes, es decir orgánico asociado al querógeno y bitumen e inorgánico, asociado a la pirita. De igual manera el querógeno asociado a la materia orgánica y su acumulación en

fracturas es una evidencia de la migración primaria a través de estas.

En algunos casos el Zn, se encuentra asociado al S, posiblemente como esfalerita, rodeando a los framboides de pirita (Fig. 6). Estructuras similares se encuentran en la Formación la Luna, sección Quebrada Maraca [19,20], en donde indican que la pirita masiva se forma de la precipitación directa de Fe^{2+} por polisulfuros, mientras que la presencia de sulfuro de cinc rodeando al framboide de pirita sugiere la precipitación de este mineral como una fase separada.

De Abrisqueta, et al.

En la figura 7 se muestran los mapas elementales del S, Zn y Ni. Estos tres elementos presentan una distribución similar, en donde se observan las mayores intensidades del Zn y el Ni asociadas a las intensidades del S, sugiriendo la presencia de sulfuros de Zn y Ni.



Fig. 6. Imagen de electrones retrodispersados y mapas elementales para S, Fe y Zn, donde se observa el framboide de pirita rodeado de esfalerita.

El Zn es un elemento con tendencia calcófila, y es esencial de la biosfera. Zn y Ni están asociados al S en las muestras estudiadas de la Formación Querecual [5,14], y en muestras estudiadas de la Formación la Luna [20]. Esto se debe a que en ambientes ricos en H₂S se concentran como sulfuros. Sin embargo, estos pueden estar asociados a la materia orgánica [14,20]. En estas muestras la ocurrencia del Zn y Ni se observa asociada al S, infiriéndose que están en forma de sulfuros, y de una manera muy peculiar, que se podría atribuir a la mineralización de fósiles. Los sulfuros de Zn y Ni precipitaron juntos, a diferencia de la Formación la Luna en donde el Ni precipitó junto con la pirita [20].

El Ni se puede encontrar asociado con la materia orgánica, y también, disuelto en las aguas intersticiales de los sedimentos, junto con la materia orgánica

sedimentada, para que posteriormente sea removido mediante la formación de complejos tetrapirrólicos [21]. La estabilidad de esta especie en los complejos tetrapirrólicos depende de su naturaleza bivalente, su pequeño radio iónico, configuración electrónica y las condiciones de Eh y pH [21,22,23]. En ambientes fuertemente reductores, ricos en H₂S, la especie más estable en los complejos tetrapirrólicos es el VO²⁺ (V⁴⁺) en un rango de pH entre 4 y 8. Bajo estas condiciones el Ni²⁺ precipita como sulfuro de níquel y se inhibe su competencia para formar complejos tetrapirrólicos [22,23].



Fig. 7. Imagen de electrones retrodispersados y mapas elementales para S, Zn, y Ni, donde se observa un posible fósil sustituido por sulfuros.

Por otro lado, se observa una asociación entre el V y la materia orgánica (Fig. 8), la cual se puede atribuir a que este puede formar parte de los complejos tetrapirrólicos [21,23,24], por la incorporación del VO²⁺ dentro del núcleo de las porfirinas en el querógeno [25]. Adicionalmente, el V presenta una asociación bastante marcada con el Al, Si, K y Mg (Fig. 8). Esto se puede atribuir a la posible presencia de V sorbido en minerales de arcilla.

En la figura 9 se muestran los mapas elementales del Ca y P. El Ca presenta sus mayores intensidades en la matriz, fósiles y la estructura, mientras que el P presenta sus mayores intensidades dentro de la estructura y diseminado en forma puntual en su parte superior. Con estos resultados se puede suponer que la estructura está constituida por un fosfato de Ca en forma de veta rodeado de materia orgánica.



Fig. 8. Mapas elementales para V, Al, Si, K, Mg y C, donde se sugiere la asociación de V a minerales de arcilla.

La asociación mencionada anteriormente se podría explicar suponiendo que durante la diagénesis la biodegradación de la materia orgánica provee el P, que luego reaccionaría con el Ca en solución para formar vetas de fosfato de Ca, tal como se muestra con las ecuaciones 1 [26] y 2 [27]. Es necesario la interacción de un fluido en los que estén presentes los microorganismos encargados de la biodegradación, y además que el fluido esté saturado en iones Ca. Sin embargo, también se ha propuesto que en la descomposición de la materia orgánica en la diagénesis no necesariamente se provee el fósforo que posteriormente precipitara como apatito [28].

$$\frac{1}{53} (CH_2 O)_{106} (NH_3)_{16} H_3 P O_4 + SO_4^2 + \frac{15}{33} H^+ \rightarrow 2HCO_3 + \frac{16}{35} NH_4^+ + H_2 S + \frac{1}{53} H_2 P O_4^-$$
(1)
HPO₂²⁺ + Ca²⁺ = CaHPO_4 (2)



Fig. 9. Mapas elementales para Ca, P e imagen de electrones retrodispersados, donde se observa una veta de fosfato de Ca.

CONCLUSIONES

El C se observa dentro de las fracturas y rellenando cavidades de fósiles. Estas fracturas mostraron dos tendencias, uno paralelo a la laminación y otro de forma oblicua a ésta. Probablemente las fracturas se formaron durante la generación de los hidrocarburos y fueron las vías para la migración y expulsión de los hidrocarburos.

El C presenta relación espacial con S y V, indicando que estos elementos se encuentran asociado a la materia orgánica, generalmente en complejos tetrapirrólicos. Por otro lado, el S también presenta asociación con Fe, Ni, Zn, formando fases de sulfuros, evidenciando un ambiente rico en H_2S .

El V también presenta una asociación bastante marcada con Al, Si, K y Mg, pudiéndose atribuir a V sorbido en arcillas.

El Ca y el P, mostraron una asociación bastante marcada, sugiriendo la presencia de un fosfato de Ca, que se pudo haber formado durante la diagénesis en donde la biodegradación de la materia orgánica proveyó el fosfato, que luego reaccionaría con el Ca en solución para formar vetas de fosfato de Ca.

Se evidencia la utilidad del EDX para estudios de determinación de vías de migración primaria y estudios paleoambientales a escala microscópica.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la UCV. Proyecto PG 03-00-6518/2006. Proyectos LOCTI TOTAL y Quiriquire Gas.

REFERENCIAS

- Eseme E., Littke R., Krooss B.M., Schwarzbauer J. (2007) "Experimental investigation of the compositional variation of petroleum during primary migration". *Organic Geochem* 38 8: 1373-1397.
- [2] Talukdar S., Gallango O., Ruggiero A. (1985)"Formaciones la Luna y Querecual de Venezuela: Rocas Madres de Petróleo". VI Congreso Geológico

Venezolano III: 3607-3619.

- [3] Sequera S. Z. (1994) "Efecto de la Migración Primaria en la Distribución de Biomarcadores en la Formación Querecual Estado Anzoátegui Venezuel: Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Instituto de Ciencias de la Tierra". Trabajo Especial de Grado. pp 97.
- [4] López L., Pasquali J. (1997) "Primary Migration within the Querecual Formation, Venezuela: Geological and Geochemical Evidences" *Boletín de la Sociedad Venezolana de Geólogos* 22:2, 5-16.
- [5] Garbán G., López L., Lo Mónaco S. Lira A. (1997) "Condiciones paleoambientales de sedimentación en la Formación Querecual, Edo. Anzoátegui, Venezuela" *Memorias del VIII Congreso Geológico Venezolano, Sociedad Venezolana de Geólogos.* I:303-310.
- [6] López L., Lo Mónaco S., Escobar G., Camargo C., Lugo P., Rojas H., González C. (2009) "Estudio de nódulos de pirita provenientes de la Formación Querecual, estado Anzoátegui (Venezuela) mediante microanálisis con sonda de electrones" Acta Microscópica 18 3:333-343.
- [7] López L. (1992) "Migración Primaria del Bitumen en la Formación Querecual Estados Anzoátegui y Monagas, Venezuela: Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Instituto de Ciencias de la Tierra". Tesis Doctoral. pp 218
- [8] López L. (1997) "Comparación de Evidencias Geológicas y Geoquímicas de Migración Primaria en Rocas Fuentes Carbonáticas y Lutíticas" *Revista Latino Americana de Geoquímica Orgánica*. 3:19-32.
- [9] López L. (1999) "Algunas Contribuciones al Estudio de la Migración Primaria en Rocas Fuente de Petróleo de la Cuenca Oriental de Venezuela. Formaciones Querecual y San Antonio: Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Instituto de Ciencias de la Tierra". Trabajo de Ascenso.

- [10] González C., Iturralde J.M., Picard X. (1980)
 Geología de Venezuela y de sus Cuencas Petrolíferas.
 Ediciones Foninves, Caracas. 1031p.
- [11] Méndez B. J. (1997) "Sedimentación y Porosidad en el Grupo Cogollo, Ambientes Diagenéticos Someros y su Relación con las Porosidades Secundarias" Mem I Congreso Latinoamericano de Sedimentología. Sociedad Venezolana de Geología II:81-85.
- [12] Mendoza V. (2005) Geología de Venezuela, Tomo II, Cretácico Terciario y Reciente Sedimentario de Venezuela Universidad De Oriente. pp 365
- [13] Truskowski I. (2006) "Calibración Bioestratigráfica y Correlación con Datos Geoquímicos de la Formación Querecual en su Localidad Tipo: Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Instituto de Ciencias de la Tierra". Trabajo Grado de Maestría.
- [14] Lugo P. (2002) "Distribución de Elementos Mayoritarios y Trazas en Rocas del Grupo Guayusa (Formaciones Querecual y San Antonio): Implicaciones Paleoambientales: Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias e Ingeniería". Postgrado en Geoquímica. Trabajo Grado de Maestría. pp 108
- [15] Reed S. J. B. (1996) Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology Cambridge University Press. 201p.
- [16] Özkaya I. (1988) "A simple analysis of oil-induced fracturing in sedimentary rocks" *Marin. Petrol. Geol* 5:170-174.
- [17] Tissot B. P., Welte D. H. (1984) Petroleum Formation and Occurrence Segunda edición. Springer-Verlag. Berlin. 697p.
- [18] Berner R. A. (1984) "Sedimentary pyrite formation: An update" *Geochim. Cosmochim Acta* 48:605-615.
- [19] García D. (2002) "Estudio de Franboides en Rocas Fuente de Petróleo Mediante Microsonda Electrónica con Análisis de Rayos X (EPMA): Universidad

Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Licenciatura en Física". Trabajo Especial de Grado.

- [20] Lo Mónaco S., López L., Rojas H., García D., Premovic P., Briceño H. (2002) "Distribution of mayor and trace elements in La Luna Formation, Southwestern Venezuelan Basin" Organic Geochem 33:1593-1608.
- [21] Lewan M. D., Maynard J. B. (1982) "Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks" *Geochim. Cosmochim. Acta* 46:2547-2560.
- [22] Lewan M. D. (1984) "Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils" *Geochim. Cosmochim Acta* 48:2231-2238
- [23] Filby R. H. (1994) "Origin and nature of trace element species in crude oils, bitumens and kerogens: implications for correlation and other geochemical studies" Origin, Migration and Evaluation of Fluids in Sedimentary Basin: Geological Society Special Publication. 78:203-218.
- [24] Jones B., Manning D. A. C. (1994) "Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstone" *Chemical Geol* 111:111-129.
- [25] Premović P.I. Pavlović M. S. (1986) "Vanadium in ancient sedimentary rocks of marine origin" *Geochim. Cosmochim. Acta* 50:1923-1931.
- [26] Brownlow A. H. (1996) Geochemistry. Second Edition, Prentice Hall, New Jersey. 580p.
- [27] Stum W., Morgan J. J. (1996) Aquatic Chemistry Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters: Third Edition, John Wiley & Sons, INC. New York. 1022p.
- [28] Felitsyn S., Morad S. (2002) "REE patterns in latest Neoproterozoic-early Cambrian phosphate concretions and associated organic matter" *Chemical Geol* 187:257-265.