

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



DETERMINACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE LOS ELEMENTOS U, Th Y
TIERRAS RARAS (REE) EN LOS MINERALES PESADOS DE LOS SEDIMENTOS
DEL RÍO ARIZO (AFLUENTE DEL RÍO ARO), MUNICIPIO HERES, ESTADO
BOLÍVAR, VENEZUELA.

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la ilustre Universidad Central de
Venezuela por el **Br. Andrés Juan G.
Hernández Torrealba** como requisito
para aprobar la asignatura Proyecto
Geoquímico II y optar al Título de
Licenciado en Geoquímica.

Caracas, mayo de 2013

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



DETERMINACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE LOS ELEMENTOS U, Th Y
TIERRAS RARAS (REE) EN LOS MINERALES PESADOS DE LOS SEDIMENTOS
DEL RÍO ARIZO (AFLUENTE DEL RÍO ARO), MUNICIPIO HERES, ESTADO
BOLÍVAR, VENEZUELA.

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la ilustre Universidad Central de
Venezuela por el **Br. Andrés Juan G.
Hernández Torrealba** como requisito
para aprobar la asignatura Proyecto
Geoquímico II y optar al Título de
Licenciado en Geoquímica.

Caracas, mayo de 2013

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA**



**DETERMINACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE LOS ELEMENTOS U, Th Y
TIERRAS RARAS (REE) EN LOS MINERALES PESADOS DE LOS SEDIMENTOS
DEL RÍO ARIZO (AFLUENTE DEL RÍO ARO), MUNICIPIO HERES, ESTADO
BOLÍVAR, VENEZUELA.**

Tutor: Dr. Ramón Sifontes

ACTA

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "Determinación de las concentraciones de los elementos U, Th y tierras raras (REE) en los minerales pesados de los sedimentos del río Arizo (afluente del río Aro), municipio Heres, Estado Bolívar, Venezuela". Presentado por el Br. Andrés Juan G. Hernández Torrealba, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Geoquímica.

Prof. Ramón Sifontes
(Tutor)

Prof. Santiago Marrero
(Jurado)

Prof. Williams Meléndez
(Jurado)

*Dedico este Trabajo Especial de Grado
a mis padres por ser mis guías,
ejemplos de constancia y dedicación.*

*“La posibilidad de realizar un sueño es lo
que hace que la vida sea interesante”.*

Paulo Coelho

AGRADECIMIENTOS

De forma cotidiana la riqueza de una persona es medida por la cantidad de bienes que está posee; durante mi evolución académica adquirí las mayores riquezas que un individuo puede desear: oportunidades, admiración, apoyo, guía, amistad, responsabilidad y felicidad.

Oportunidad, de Dios y de la Ilustre Universidad central de Venezuela, por permitirme y ser la sede para edificar este título universitario que llevaré con orgullo y humildad.

Admiración, a esos dos seres maravillosos que en ocasiones sufrieron más que yo en los momentos difíciles de la carrera, ejemplos de constancia, dedicación, paciencia, integridad y amor. Mis padres hermosos Nadia y Andrés, gracias por estar siempre apoyándome, cada letra escrita es este trabajo y cada triunfo son para ustedes dos.

Apoyo, siempre he dicho que la bendición más grande que tengo en la vida es mi familia, mis hermanos Karina, Andeliana, Mayerling, Nardis, Nayari, Oscar y todos mis cuñados gracias por siempre confiar en mí y decir que era capaz de lograr mis metas, siempre los he admirado a todos y cada uno.

Guía, a todos los profesores que fueron ejemplo de conocimiento, objetividad y dedicación a la enseñanza y demostrar lo valiosa que son las geociencias, en especial a los profesores Ramón Sifontes y Jean Pasquali, gracias por su apoyo y permitirme desarrollar este trabajo Especial de Grado. No hay agradecimiento suficiente a quien fue más que un profesor, fue un amigo y un consejero, profesor Armando Ramírez desde el cielo sé que nos guió siempre, a mí y a mis compañeros, gracias por demostrarnos que la excelencia se alcanza con dedicación y amor.

Amistad, el regalo más grande, gracias por estar en los momentos difíciles que juntos soportamos, riéndonos y nunca decayendo, Jans, Walther, Eduard, Nayher, Francis,

Irania, Kris, Keila, Ariana, Maria, Johana, Jetsy, Omnain, Jaime, Adriana, Rosángel, Jesmary, Gladimar y María Eugenia más que amigos mis hermanos.

Responsabilidad, la de ser un ejemplo y una figura para ustedes y que Dios me permita verlos en cada triunfo que tengan, mis amados sobrinos, Jerson, Adrián, Andrea, Vincent Alejandro, Félix Andrés e Isabela gracias por sus sonrisas y travesuras hicieron feliz esta etapa de mi vida.

Felicidad, gracias amor por estar presente en cada instante que decaía, por darme la oportunidad de amar, querer con sinceridad y soportarme cada instante de estrés un beso enorme Brenda Gabriela.

Gracias a todos por hacerme en estos instantes el hombre más rico de este mundo, espero nunca decepcionarlos y estar siempre para ustedes, mi familia y amigos, mi mayor riqueza.

RESUMEN

El presente trabajo consistió en la determinación de las concentraciones de los elementos U, Th y Tierras raras (REE) en los minerales pesados de los sedimentos del río Arizo (afluente del río Aro), municipio Heres, Estado Bolívar, Venezuela. Los resultados obtenidos del análisis por activación Neutrónica (AAN) y el análisis mineralógico, arrojaron que las concentraciones encontradas en los minerales pesados para los elementos U, Th y REE (en especial las REE livianos) son lo suficientemente altas para derivar de una litología fuente que podría contener mineralizaciones importantes de estos elementos. Dichas concentraciones, en los sedimentos, están estrechamente relacionadas con el tamaño de grano, siendo generalmente enriquecidos en las fracciones más pequeñas de los minerales pesados. Estos ejercen un papel importante, alojando en su estructura a los elementos traza, incluyendo U, Th y REE, o estando presentes como recubrimiento sobre los granos, debido que con la disminución del tamaño de los mismos aumenta el área superficial total de zonas donde se pueden incorporar estos elementos como recubrimiento.

La asociación mineralógica contenida en los minerales pesados de los sedimentos estudiados, está dominada por ilmenita, monacita, circón, magnetita, cuarzo y hematita. Dichas asociaciones, junto a las altas concentraciones de los REE livianos respecto a los REE pesados y las relaciones La/Yb y Sm/Yb, parecen indicar litología fuente de rocas félsicas. Adicionalmente, las relaciones entre los elementos La, Ce, Th y Nd indican que posiblemente las fuentes de los sedimentos son rocas pertenecientes a complejos alcalino (rocas sieníticas, sieníticas nefelínicas y otros, probablemente incluyendo a carbonatitas).

La presencia de monacita (La, Ce, Nd...)PO₄ es indicativo que este mineral es el que aporta las altas concentraciones de estos REE presentes en los minerales pesados. El Th y el U mostraron una buena correlación entre ellos, indicando que se encuentran geoquímicamente asociados, señalando la posibilidad que estén contenido en la misma

asociación mineralógica (monacita). De forma independiente, estos elementos tienen excelentes correlaciones con los REE indicando que están contenidos en este mineral.

Del estudio realizado, se desprende como aporte, la buena posibilidad para localizar depósitos minerales de los elementos estudiados, lo que amerita una prospección más exhaustiva en o cerca de la cabecera del río Arizo.

Palabras clave: *Sedimentos, Minerales pesados, REE, Uranio, Torio.*

INDICE

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS	3
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	4
Marco Teórico	4
Los lantánidos.....	4
Los actínidos	9
U, Th y los REE en sedimentos	11
Minerales Pesados	14
Los factores que alteran la abundancia de los minerales pesados	15
Separación de los minerales pesados.....	18
Minerales pesados en los estudios prospectivos	19
Aplicaciones y usos del U, Th y REE.....	20
Antecedentes.....	26
Zona de estudio	32
Localización	32
Vías de acceso.....	32
Clima.....	32
Vegetación	34
Hidrografía	34
Suelos.....	34
Geomorfología.....	34
Marco geológico regional	36
Provincia de Imataca.....	37
Provincia de Pastora	38
Provincia de Cuchivero	39
Provincia de Roraima.....	40
Marco geológico local.....	42
METODOLOGÍA.....	43

Etapa de Campo.....	43
Etapa de Laboratorio.....	44
Población y muestras seleccionadas para el estudio	44
Tratamiento físico de las muestras	45
Preparación de las muestras para el análisis químico	46
Análisis mineralógico.....	50
Tratamiento de los datos.....	53
PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	55
Sedimentos	56
Minerales pesados	60
Análisis mineralógico	63
Concentración de U, Th y REE en las distintas fracciones de tamaño de grano	66
Concentración de U, Th y REE de los minerales pesados en la fracción correspondiente a 0,177-0,125 mm	68
Relación de Ce, La, Th y Nd.	74
CONCLUSIONES	77
RECOMENDACIONES	79
BIBLIOGRAFÍA.....	80
APÉNDICES.....	85

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Productos de uso cotidiano que contienen REE.	22
Figura 2. Ubicación de la cueca de los ríos Aro y Arizo.....	33
Figura 3. Vegetación en contacto con la cuenca del río Arizo.....	35
Figura 4. Fotografía del río Arizo.....	35
Figura 5. Fotografía de la cuenca del río Aro	36
Figura 6. Escudo de Guayana.	37
Figura 7. Provincias geológicas del Escudo de Guayana Venezolano.	41
Figura 8. Ubicación de las muestras en la zona de estudio.....	45
Figura 9. Esquema de procedimientos físicos de las muestras de sedimentos pre-concentradas.	47
Figura 10. Esquema de procedimientos físicos de las muestras de sedimentos pre-concentradas con batea en campo seleccionada para determinar la distribución de los elementos de interés en las distintas fracciones de tamaño de grano.	48
Figura 11. Imágen de la columna de separación hidrodinámica.	49
Figura 12. Esquema de la columna de separación hidrodinámica.	49
Figura 13. Esquema experimental para el análisis mineralógico de las muestras de minerales pesados.	51
Figura 14. Lupa marca LEICA.	52
Figura 15. Difractómetro de rayos X.....	52
Figura 16. Distribución granulométrica de los sedimentos pre-concentrados en campo de la muestra Aro 41-P.	57
Figura 17. Distribución granulométrica de los sedimentos pre-concentrados en campo de la muestra Aro 42-P.	57
Figura 18. Distribución granulométrica de los sedimentos pre-concentrados en campo de la muestra Aro 27-P.	58
Figura 19. Distribución granulométrica de los sedimentos pre-concentrados en campo de la muestra Aro Ar-P41.	59
Figura 20. Distribución granulométrica de los sedimentos pre-concentrados en campo de la muestra Aro Ar-P15.	59
Figura 21. Concentración de los minerales pesados y minerales livianos para todas las fracciones de tamaño de grano de la muestra Aro-27P.	60

Figura 22. Distribución de las concentraciones de los minerales pesados de todas las muestras de la fracción 0,177-0,125 mm.....	62
Figura 23. Distribución de la concentración U, Th y REE en todas las fracciones de tamaño de grano de la muestra Aro-27P.....	67
Figura 24. Concentraciones promedio de los REE comparados con los valores promedios para rocas sedimentarias, arenas finas.....	69
Figura 25. Patrones de comportamiento de los REE recolectadas a los largo de la cuenca del río Arizo.	72
Figura 26. Correlación Th-REE.....	72
Figura 27. Correlación U-Th.....	73
Figura 28. Correlación U-REE.....	73
Figura 29. Perfiles de concentración de los REE en rocas alcalinas en el mundo y las concentraciones obtenidas para los minerales pesados de los sedimentos del río Arizo.....	76
Figura 30. Esquema del procedimiento de la técnica AAN.....	85
Figura 31. Difactograma de la muestra de minerales pesados Aro Ar-P2.....	87
Figura 32. Difactograma de la muestra de minerales pesados Aro Ar-P3.....	88
Figura 33. Difactograma de la muestra de minerales pesados Aro Ar-P9.....	89
Figura 34. Difactograma de la muestra de minerales pesados Aro Ar-P15.....	90
Figura 35. Difactograma de la muestra de minerales pesados Aro 42-P.....	91
Figura 36. Difactograma de la muestra de minerales pesados Aro Ar-P60.....	92
Figura 37. Fotografías de la muestra de minerales pesados Aro Ar-P2.....	93
Figura 38. Fotografías de la muestra de minerales pesados Aro Ar-P15.....	94
Figura 39. Fotografías de la muestra de minerales pesados Aro Ar-P2.....	95
Figura 40. Concentración de U y Th en las fracciones de los distintos tamaños de grano.....	98
Figura 41. Concentración de los REE (La, Ce y Nd) en las fracciones de tamaños de grano.....	99
Figura 42. Concentración de los REE (Sm y Eu) en las fracciones de tamaños de grano.....	100
Figura 43. Concentración de los REE pesados (Yb y Lu) en las fracciones de tamaños de grano.....	101
Figura 44. Correlación de U, Th y REE con Fe.....	102

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Configuración electrónica para los elementos del grupo de los lantánidos.....	5
Tabla 2. Promedio de las REE en la corteza terrestre	6
Tabla 3. Distribución típica en % de las REE en los principales concentrados de minerales de mena del mercado.	7
Tabla 4. Clasificación de los depósitos de REE	8
Tabla 5. Configuración electrónica, para los elementos del grupo de los actínidos	10
Tabla 6. Tabla de clasificación de tamaño de grano.	12
Tabla 7. Algunos minerales pesados y sus características	14
Tabla 8. Usos y precios de los REE	21
Tabla 9. Ubicación geográfica de las muestras.....	44
Tabla 10. Pesos de las distintas fracciones	56
Tabla 11. Pesos obtenidos de la separación hidrodinámica de la muestra Aro-27P para todas las fracciones de tamaño de grano	60
Tabla 12. Pesos obtenidos de la separación hidrodinámica de las muestras	61
Tabla 13. Características físicas de los minerales presentes en la muestra Aro Ar-P2.....	63
Tabla 14. Características físicas de los minerales presentes en la muestra Aro Ar-P15.	64
Tabla 15. Características físicas de los minerales presentes en la muestra Aro-42P.	64
Tabla 16. Concentración de U, Th y REE en la muestra Aro-27P en todas las fracciones	66
Tabla 17. Concentraciones de U, Th y REE obtenidas en los minerales pesados de la fracción	68
Tabla 18. Relación de los REE, en rocas ígneas y las relaciones obtenidas para los sedimentos	74
Tabla 19. Relaciones de los REE, para rocas alcalinas.	74
Tabla 20. Composición de las REE en varios complejos alcalinos en el mundo	75
Tabla 21. Concentración de los elementos Au, Ag, As, Ba, Br, Ca, Co, Cr, Cs, Fe, Hf y Hg.....	96
Tabla 22. Concentración de los elementos Ir, Mo, Na, Ni, Rb, Sb, Sc, Se, Sr, Ta, W y Zn	97
Tabla 23. Valores del coeficiente de variación (CV)	103
Tabla 24. Estimación de precisión del método analítico	104
Tabla 25. Estimación de variación por medio del coeficiente de variación para algunos elementos químicos analizados.....	105
Tabla 26. Control cualitativo realizado por Actlabs, para el análisis de las muestras	106

ÍNDICE DE APÉNDICES

	Pág.
Apéndice 1. Técnica de Análisis por Activación Neutrónica (AAN)	85
Apéndice 2. Técnica de difracción de rayos-X (RX)	86
Apéndice 3. Difractogramas de las muestras analizadas	87
Apéndice 4. Fotografías de los minerales contenidos en las muestras analizadas.....	93
Apéndice 5. Concentración de los elementos obtenidos por la técnica de AAN.....	96
Apéndice 6. Distribución de los elementos U, Th y REE en las fracciones de tamaño de grano.....	98
Apéndice 7. Correlaciones de U, Th y REE con Fe.....	102
Apéndice 8. Calidad y tratamiento de los datos.....	103
Apéndice 9. Control cualitativo utilizado por el laboratorio Actlabs para la técnica de análisis por activación de neutrones (AAN).....	106



INTRODUCCIÓN

Los denominados elementos de las tierras raras (REE), comprenden 30 elementos, pertenecientes a las series de los lantánidos y actínidos. Sin embargo, el acrónimo REE se suele utilizar en geoquímica como sinónimo de la serie lantánida (Olías, 2005); en adelante, en este Trabajo Especial de Grado, se tomará esta aceptación considerando además, los elementos uranio (U) y torio (Th), pertenecientes a la serie de los actínidos. Estos elementos que forman parte del grupo 3 y a los períodos 6 y 7 de la Tabla Periódica, tienen 3 electrones en su capa más externa y completan los orbitales f de la antepenúltima capa, 4f para los lantánidos y 5f para los actínidos (Huheey, 2001).

Todas las REE pertenecientes a la serie de los lantánidos son trivalentes y tienen un comportamiento geoquímico similar, aunque Ce y Eu pueden tener valencia 4^+ y 2^+ , respectivamente, lo que les confiere propiedades diferentes al resto, dependiendo de las condiciones oxido-reductoras (redox) del ambiente (Olías, 2005). Por otra parte, el U y el Th (serie de los actínidos) tienen la característica esencial de ser metales radiactivos, cualidad que los diferencia de la mayoría de los elementos de la Tabla Periódica, que poseen estabilidad en lo que respecta a la desintegración radiactiva; los átomos de los actínidos se desintegran con el tiempo, generando átomos de otros elementos de menor número atómico (Housecroft et al., 2006).

Sir. George Thomson, premio Nobel de Física en 1937, quien denominó a esta era como la edad de los materiales, considerando la intención del hombre en la fabricación de materiales avanzados o nuevos materiales, en el que los protagonistas son los elementos de las tierras raras, desempeñando un papel fundamental, formando parte de la composición de estos nuevos materiales (Sáes et al., 2000). Entre las áreas de mayor importancia donde se observa la aplicabilidad de las tierras raras, están la electrónica, en la construcción de súper conductores; en óptica, en la construcción de nuevos láser; fibras ópticas; lentes para supertelescopios; en química, en la preparación



de catalizadores; en medicina, en tratamientos de la epilepsia, terapias contra el cáncer, construcción de marca-pasos, como fuentes portátiles de rayos-X; en metalurgia como aditivo en la producción de fierros dúctiles, aceros, metales no ferrosos, superaleaciones, entre otras, sin mencionar el uso del U y el Th como fuente de energía nuclear. El uso apreciable de los REE hace notar su importancia en el desarrollo de tecnologías que buscan mejorar y facilitar la calidad de vida de la humanidad.

Sin embargo el creciente aumento de la demanda en los elementos de tierras raras, combinados con la escasez que caracteriza a este grupo de elementos, ha llevado a la exploración intensiva para localizar nuevas fuentes para la obtención de estos recursos. Esta investigación de Trabajo Especial de Grado busca determinar la concentración de estos elementos en los sedimentos de fondo en el río Arizo (afluente del río Aro), contribuyendo de esta manera, con la prospección geoquímica en esta área y relacionar las concentraciones determinadas con la geología local, para lograr así, establecer la fuente de estos elementos y determinar si las concentraciones de los mismos, revisten importancia comercial. Esto para una prospección más detallada, que pueda conducir a la detección de una acumulación de interés económico.



OBJETIVOS

Generales

Determinar las concentraciones de los elementos **Th, U y de tierras raras (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb y Lu)** en minerales pesados, de la fracción que corresponde a 0,177-0,125 mm, en sedimentos del río Arizo (afluente del río Aro), Estado Bolívar, Venezuela.

Específicos

- Determinar la proveniencia y origen de los minerales pesados y las concentraciones de los elementos **La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Th y U**, en los sedimentos del río Arizo.
- Establecer si las concentraciones de los elementos **La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Th y U** en los minerales pesados de los sedimentos del río Arizo, presentan valores de importancia para una prospección más detallada, que pueda conducir a una acumulación de interés económico.



REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Marco Teórico

Los metales del grupo f de la tabla periódica forman dos series: los lantánidos y los actínidos, conociéndose en conjunto, como los metales de transición interna (Housecroft et al., 2006). Los elementos que conforman estas series son conocidos también como elementos de las tierras raras (REE, por sus siglas en inglés), sin embargo, el acrónimo REE se suele utilizar en geoquímica como sinónimo de la serie lantánida (Olías, 2005), en este Trabajo Especial de Grado se utilizará esta acepción, considerando además, los elementos uranio (U) u torio (Th) pertenecientes a los actínidos.

Los lantánidos

Los lantánidos, conforman 14 elementos, exceptuando al prometio (Pm), que siguen al lantano (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu), en los cuales se va llenando paulatinamente, el nivel 4f con los 14 electrones que se agregan a la configuración del lantano (Tabla 1). El término lantánidos se emplea para indicar que estos elementos forman un grupo estrechamente vinculado, cuyas propiedades químicas se asemejan a las del lantano en forma tal, que este elemento es considerado como prototipo (Cotton et al., 2002).

Los metales de las REE, se encuentran siempre juntos en la naturaleza, a excepción del Pm, puesto que están como compuestos de iones $+3$ que tienen radios muy semejantes. El estado de oxidación $+3$ es característico de las REE. Los estados de oxidación distintos en estos metales aparecen exactamente como se puede predecir sobre la base de la estabilidad de un grupo de orbitales que están vacantes, semiocupados o completamente ocupados (Tabla 1). Así el Ce^{4+} alcanza una configuración de gas inerte. El Tb^{4+} y el Eu^{2+} tienen la misma configuración que el Gd^{3+} ,



siete electrones en la capa 4f. El Yb^{2+} tiene completamente ocupados los orbitales 4f, como el Lu^{3+} (Bodie, 1989).

Tabla 1. Configuración electrónica, en el estado fundamental, para los elementos del grupo de los lantánidos (Tomada de Housecroft et al., 2006).

Nombre del elemento	Símbolo	Z	Configuración electrónica en el estado fundamental			
			Ln	Ln^{2+}	Ln^{3+}	Ln^{4+}
Lantano	La	57	$[\text{Xe}]6s^25d^1$	$[\text{Xe}]5d^1$	$[\text{Xe}]4f^0$	
Cerio	Ce	58	$[\text{Xe}]4f^16s^25d^1$	$[\text{Xe}]4f^2$	$[\text{Xe}]4f^1$	$[\text{Xe}]4f^0$
Praseodimio	Pr	59	$[\text{Xe}]4f^36s^2$	$[\text{Xe}]4f^3$	$[\text{Xe}]4f^2$	$[\text{Xe}]4f^1$
Neodimio	Nd	60	$[\text{Xe}]4f^46s^2$	$[\text{Xe}]4f^4$	$[\text{Xe}]4f^3$	
*Prometio	Pm	61	$[\text{Xe}]4f^56s^2$	$[\text{Xe}]4f^5$	$[\text{Xe}]4f^4$	
Samario	Sm	62	$[\text{Xe}]4f^66s^2$	$[\text{Xe}]4f^6$	$[\text{Xe}]4f^5$	
Europio	Eu	63	$[\text{Xe}]4f^76s^2$	$[\text{Xe}]4f^7$	$[\text{Xe}]4f^6$	
Gadolinio	Gd	64	$[\text{Xe}]4f^76s^25d^1$	$[\text{Xe}]4f^75d^1$	$[\text{Xe}]4f^7$	
Terbio	Tb	65	$[\text{Xe}]4f^96s^2$	$[\text{Xe}]4f^9$	$[\text{Xe}]4f^8$	$[\text{Xe}]4f^7$
Disproso	Dy	66	$[\text{Xe}]4f^{10}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{10}$	$[\text{Xe}]4f^9$	$[\text{Xe}]4f^8$
Holmio	Ho	67	$[\text{Xe}]4f^{11}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{11}$	$[\text{Xe}]4f^{10}$	
Erbio	Er	68	$[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{12}$	$[\text{Xe}]4f^{11}$	
Tulio	Tm	69	$[\text{Xe}]4f^{13}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{13}$	$[\text{Xe}]4f^{12}$	
Iterbio	Yb	70	$[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}$	$[\text{Xe}]4f^{13}$	
Lutecio	Lu	71	$[\text{Xe}]4f^{14}6s^25d^1$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^1$	$[\text{Xe}]4f^{14}$	

Nota: Se utiliza Ln como símbolo general para los metales La-Lu.

*No se encuentra en la naturaleza en forma natural.

Los elementos lantánidos se denominaron REE porque se los encuentra como mezcla de óxidos, que en la forma más antigua de expresión, se denominaban tierras. Sin embargo, no son elementos tan escasos (Tabla 2), pues existen depósitos en Escandinavia, Brasil, Malasia, Rusia, India, Estados Unidos y China (Cotton et al., 2002), siendo China la que domina la producción mundial en las últimas décadas.



Tabla 2. Promedio de las REE en la corteza terrestre (Dill, 2010).

Elemento	Concentración
Lantano (La)	50 ppm
Cerio (Ce)	83 ppm
Praseodimio (Pr)	13 ppm
Neodimio (Nd)	44 ppm
Prometio (Pm)	No existe en la naturaleza
Samario (Sm)	7,7 ppm
Europio (Eu)	2,2 ppm
Gadolinio (Gd)	6,3 ppm
Terbio (Tb)	1,0 ppm
Disprosio (Dy)	8,5 ppm
Holmio (Ho)	1,6 ppm
Erbio (Er)	3,6 ppm
Tulio (Tm)	0,5 ppm
Iterbio (Yb)	3,4 ppm
Lutecio (Lu)	0,8 ppm

Aproximadamente 200 minerales de tierras raras se distribuyen en una amplia variedad de clases de minerales (Kanazawa y Kamitani, 2006 en Dill, 2010). Elementos de tierras raras ligeros (LREEs) tienden a ocupar los sitios más grandes de 8-10 números de coordinación y concentrarse en carbonatos y fosfatos. Por otro lado, elementos de tierras raras pesados (HREEs) e Y ocupan sitios más pequeños con 6-8 números de coordinación, son abundantes en óxidos y una parte de los fosfatos. Los minerales de mena más comunes de REE son los fosfatos monacita, xenotima, ningyoita, florencita y rhabdophane (Tabla 3). Se encuentran en las rocas metamórficas y graníticas y como resultado de la alteración supergénica (Tabla 4). Segundo en abundancia son los carbonatos de REE como bastnaesita, synchysita, lanthanita y parisita que son de amplia presencia en carbonatitas, a menudo acompañada de óxidos de tierras raras (Tabla 4) y REE niobatos-titanatos, por ejemplo, fergusonita y aeschynita (Dill, 2010). Siendo entonces la monacita y la bastnaesita las principales menas de La y los lantánidos. Todos los metales (excluyendo el Pm) pueden obtenerse a partir de la monacita, un fosfato mixto $(Ce,La,Nd,Pr,Th,Y...)PO_4$. La bastnaesita, $(Ce,La,...)CO_3F$, es una fuente de lantánidos más ligeros (Housecroft et al., 2006).



Tabla 3. Distribución típica en % de las REE en los principales concentrados de minerales de mena del mercado (Tomado de Sáez et al., 2000).

Óxidos de REE	Minerales		
	Monacita	Bastnaesita	Xenotima
Lantano	23,9	32	0,5
Cerio	46,0	19	5,0
Praseodimio	5,1	4,4	0,7
Neodimio	17,4	13,5	2,2
Samario	2,5	0,5	1,9
Europio	0,05	0,1	0,2
Gadolinio	1,50	0,3	4,0
Terbio	0,04	0,01	1,0
Disproσιο	0,69	0,03	8,7
Holmio	0,05	0,01	2,1
Erbio	0,20	0,01	5,4
Tulio	0,01	0,02	0,9
Iterbio	0,12	0,01	6,2
Lutecio	0,04	0,01	0,4
Itrio	2,4	0,1	60,8
Torio	6,7	0,35	0,8
Uranio	0,28	<0,05	1,2

La monacita, se encuentra generalmente en forma de arena oscura y de composición variable, esencialmente, está formada por ortofosfatos de lantánidos, pero en su mayoría en las arenas monacíticas se encuentran apreciables cantidades de Th, que pueden llegar hasta el 30%. La distribución de los lantánidos en los minerales generalmente es la siguiente: La, Ce, Pr, y Nd forman el 90%, el resto está formado por itrio y los elementos más pesados. Tanto la monacita como los restantes minerales que contienen lantánidos en el estado de oxidación +3, generalmente son pobres en Eu, que debido a su fuerte tendencia a adoptar el estado +2, se encuentra fuertemente concentrado en los minerales del grupo del calcio (Cotton et al., 1980). Como se mencionó anteriormente, todos los lantánidos excepto el Pm se encuentran en la naturaleza. El isótopo más estable del prometio, ^{147}Pm (emisor β , $T_{1/2} = 2,6$ años) se forma como producto en la fisión de núcleos pesados y se obtiene en cantidades de mg a partir de los productos de los reactores nucleares (Housecroft et al., 2006).



Tabla 4. Clasificación de los depósitos de REE.

Tipo de depósitos para los REE	Relación química y litológica	Descripción	Referencia
Depósitos magmáticos	Depósitos relacionados con carbonatitas, REE-P-Nb-Ta-Y-F-(Be-Zr-Th),	Rocas magmáticas carbonatíticas, intrusivas y efusivas que contengan más de un 50% en volumen de minerales carbonatados son las rocas que contienen más comúnmente depósitos de REE. Calcita, dolomita y ferrocarbonatitas se producen en ambientes continentales, raramente en ambientes oceánicos y generalmente se relacionan a gran escala a intraplacas de fracturas, fisuras o fosas tectónica.	Dill (2010)
	Depósitos de REE vinculados a los Complejos alcalinos, REE-P-Ti.	Estos complejos alcalinos son típicos de ambientes intraplacas, tanto oceánicas como continentales. Presentando mineralogías en la que predominan los feldespatos alcalinos, los piroxenos sódicos y los feldespatoides. Además los complejos alcalinos por lo general tienen carbonatitas en conjunto a las otras mineralogías. Un ejemplo es depósito en Karelia, Rusia, con sienitas alcalinas y peralcalina. Que presentan apatito y titanita donde las REE son huéspedes.	Orris y Grauch (2002 en Dill, 2010) Dill (2010); Méndez (2006)
	Pegmatitas ricas en REE-U-Nb.	Están acompañadas por cuatro asociaciones de diferentes minerales (1) Nb-Zr-Th (con columbita, "orangite" REE contenidos en torita), (2) la mineralización de REE (bastnaesite, Parisita, synchysite), (3) la mineralización polimetálica galena, molybdenita, (4) de cuarzo fluorita calcita.	Dill (2010)
	REE-Nb-P-F contenidos en depósitos de hierro hidrotermales	Una amplia variedad de minerales, tales como REE bastnaesite, monacita, aeschynite, orthite, apatita, parisita, huanghoite, fergusonita, fersmite, xenotima, daqingshanite, cordylite, chevkinite, britolite. Estos fluidos hidrotermales son procedentes de una serie de intrusivos alcalino-carbonatita	Dill (2010)
Depósitos de tierras raras asociados a estructuras	REE-F-Ba-Th contenidos depósitos tipo veta	Por los importantes depósitos de REE asociados a carbonatitas, los depósitos de REE relacionados con estructuras no representan gran importancia económica. Estas intrusiones en forma de vetas por lo general contienen minerales como: monacita hipogénica REE-(Ce) y allanita-(Ce) van acompañados de minerales supergénicos como goyazita y plumbogummita, apatito, uraninita, y brannerita.	Dill (2010)
Depósitos sedimentarios de los REE	REE-P-Ti-Nb contenidos en depósitos residuales de placer de los complejos ígneos alcalinos y carbonatita	Estos depósitos residuales se han formado bajo climas tropicales y subtropicales, como las bauxitas más comunes y depósitos lateríticos. Los minerales marcadores de este tipo de acumulaciones de REE residuales, son minerales aluminio-sulfuro-fosfáticas (APS) siendo la florencita el mineral más fuertemente enriquecidas en REE entre los minerales de APS.	Dill (2010)
	REE en Bauxitas	Elementos de tierras raras, especialmente, REE livianas, se concentran en los horizontes de bauxíticos férricos. El contenido de REE son muy altas debido a la ocurrencia de minerales accesorios REE, probablemente minerales tales como bastnaesita, hidroxilo bastnaesita-(Nd), goyazita-(Nd), monacita-(Nd) synchysita, y florencita.	Dill (2010)
	REE en depósitos aluviales costeros de tipo placer	Estos depósitos son una fuente común de REE. Lejos de las rocas de caja, depósitos aluviales costeros puede contener REE en cantidades considerables de minerales como monacita y xenotima en los sedimentos pesados.	Dill (2010)
	Adsorción de iones en arcillas	Adsorción de iones de arcilla sin elementos radioactivos que se conoce en el sur de China y Japón. procesos supergénicos de concentración de REE en las capas arcillosas en el manto de meteorización ricos REE-rocas como el granito y carbonatita.	Murakami y Ishihara (2006)
	REE contenidos fosfato de hueso de los sedimentos de la plataforma	Los fosfato de hueso de los sedimentos de la plataforma exterior de compuestas de fragmentos de cráneos de peces y la cinta de ballenas contienen, entre otros elementos, La, Ce, Th y U obligado a fluorcarbonate-apatita cristallitos. Una proporción considerable de REE está contenido en minerales de uranio.	Baturin y Dubinchuk (2003)



Los actínidos

La química de la serie de los actínidos (Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No y Lr) es más complicada; además, sólo el Th y U tienen isotopos naturales. Todos los actínidos son inestables con respecto a la desintegración radiactiva, siendo la vida media de los isotopos más abundantes de Th y U son ^{232}Th y ^{238}U , $t_{1/2} = 1,4 \times 10^{10}$ y $4,5 \times 10^9$ años, respectivamente (Housecroft et al., 2006).

Desde el punto de vista formal, los 14 electrones 5f se van agregando, comenzando por el Th (Z= 90) hasta el elemento 103, que debe poseer la capa 5f completa (Tabla 5). El hecho de que los orbitales que se van llenando sean del tipo f, hace que los actínidos tengan ciertas características similares a los lantánidos. El actinio y el lantano se consideran los prototipos de ambas series de elementos. A pesar de que existen similitudes importantes, también se observan en algunos casos, marcadas diferencias; éstas pueden atribuirse principalmente al valor relativamente menor de la energía de ligadura y al menor apantallamiento de los electrones exteriores de los orbitales 5f respecto a los 4f (Cotton et al., 2002).

Entre los metales actínidos cabe esperar mayor variación en los estados de oxidación (comparados con los lantánidos) porque los radios atómicos son mayores y los niveles de energía de los electrones de valencia están más íntimamente unidos. Para la mayor parte de los metales actínidos se conocen varios estados de oxidación estables, siendo los estados de oxidación inferiores menos importantes que los estados de oxidación superiores (Bodie, 1989). Todos los actínidos forman especies catiónicas; las más importantes son las de tipo M^{3+} , M^{4+} , MO_2^+ y MO_2^{2+} , para todos los estados de oxidación comprometidos entre +3 y +6, respectivamente (Cotton et al., 2002).



Tabla 5. Configuración electrónica, en el estado fundamental, para los elementos del grupo de los actínidos (Tomada de Housecroft et al., 2006).

Nombre del elemento	Símbolo	Z	Configuración electrónica en el estado fundamental		
			M	M ³⁺	M ⁴⁺
Actinio	Ac	89	[Rn]6d ¹ 7s ²	[Rn]5f ⁰	
Torio	Th	90	[Rn]6d ² 7s ²	[Rn]5f ¹	[Rn]5f ⁰
Protactinio	Pa	91	[Rn]5f ² 7s ² 6d ¹	[Rn]5f ²	[Rn]5f ¹
Uranio	U	92	[Rn]5f ³ 7s ² 6d ¹	[Rn]5f ³	[Rn]5f ²
Neptunio	Np	93	[Rn]5f ⁴ 7s ² 6d ¹	[Rn]5f ⁴	[Rn]5f ³
Plutonio	Pu	94	[Rn]5f ⁶ 7s ²	[Rn]5f ⁵	[Rn]5f ⁴
Americio	Am	95	[Rn]5f ⁷ 7s ²	[Rn]5f ⁶	[Rn]5f ⁵
Curio	Cm	96	[Rn]5f ⁷ 7s ² 6d ¹	[Rn]5f ⁷	[Rn]5f ⁶
Berquelio	Bk	97	[Rn]5f ⁹ 7s ²	[Rn]5f ⁸	[Rn]5f ⁷
Californio	Cf	98	[Rn]5f ¹⁰ 7s ²	[Rn]5f ⁹	[Rn]5f ⁸
Einsteinio	Es	99	[Rn]5f ¹¹ 7s ²	[Rn]5f ¹⁰	[Rn]5f ⁹
Fermio	Fm	100	[Rn]5f ¹² 7s ²	[Rn]5f ¹¹	[Rn]5f ¹⁰
Mendelevio	Md	101	[Rn]5f ¹³ 7s ²	[Rn]5f ¹²	[Rn]5f ¹¹
Nobelio	No	102	[Rn]5f ¹⁴ 7s ²	[Rn]5f ¹³	[Rn]5f ¹²
Laurencio	Lr	103	[Rn]5f ¹⁴ 7s ² 6d ¹	[Rn]5f ¹⁴	[Rn]5f ¹³

La concentración promedio de uranio en la corteza terrestre es 2 ppm. Siendo en la naturaleza polivalente con importantes estados de valencia +4 y +6 que gobiernan la movilidad del mismo. La forma hexavalente es altamente reactiva y soluble en soluciones acuosas, mientras que U⁴⁺ es relativamente insoluble. El U tetravalente entra en la estructura de muchos minerales y se dispersa fácilmente. Es limitado en la sustitución de Ca²⁺ en apatito y fluorita, para cationes tetravalentes tales como Zr y W y para cationes pentavalentes como Nb y Ta (diferencias de tamaño), pero presenta amplio isomorfismo con Th⁴⁺, debido a la semejanza entre carga y el radio iónico. El



torio es más abundante que U y muestra un promedio de 6 ppm de concentración en la corteza (Dill, 2010).

Los minerales más comunes de U son los óxidos de U como la uraninita (88% U). Su variedad masiva es la llamada pechblenda. Por su parte la Torianita (88% Th) es el análogo con Th. Los óxido-hidróxidos de U se tratan conjuntamente, usando el término "gummites" cuando hay una identificación precisa de especies diferentes, tales como schoepita (73% U), fourmarierita (64% U), vandendriesscheita (68% U) o becquerelita (72% U). Los silicatos de U y Th, coffinita (72% U) y torita (72%Th). Hay varios otros minerales que tienen contenidos elevados de U, pero normalmente no se encuentran entre los minerales de mena, principalmente por razones de procesamiento. Los principales minerales de mena son: pecblenda, xenotima, circón y monacita. De forma similar, para el Th, los minerales de interés económico son principalmente: torita, torianita, brockita, monacita, bastnaesita y synchysita (Dill, 2010).

U, Th y los REE en sedimentos

Los sedimentos definidos por Méndez (2006), son los fragmentos, partículas y granos derivados de rocas preexistentes (ígneas, metamórficas y sedimentarias), considerando también, los restos de origen químico y biológico, originados por la precipitaciones químicas y de materia orgánica. En los sistemas fluviales estos fragmentos y partículas, según los explica Simon et al. (2010), son arrastrados por el agua y posteriormente sedimentados gradacionalmente (con los granos más gruesos hacia el fondo) en diferentes partes a lo largo del lecho de la corriente, denominándose sedimentos activos.

Según indican Pramond y Rajamani (2001), Méndez (2006) y Simon et al. (2010), los sedimentos terrígenos, detríticos o clásticos silíceos, son originados básicamente por los procesos de meteorización, erosión y transporte del material parental, los cuales se clasifican en base a la escala de Wentworth (1922) en gravas, guijarros, gránulos, arenas, limos y arcillas (Tabla 6).



Tabla 6. Tabla de clasificación de tamaño de grano (Wentworth, 1922 en Méndez, 2006).

Milímetros (mm)	Micrómetros (μm)	Clasificación de tamaño
256		Canto
64		Grava
4		Gujarro
2		Gránulos
1		Arena muy gruesa
0,50	500	Arena gruesa
0,25	250	Arena media
0,125	125	Arena fina
0,0625	63	Arena muy fina
0,031	31	Limo grueso
0,0156	15,6	Limo medio
0,0078	7,8	Limo fino
0,0039	3,9	Limo muy fino
0,00006	0,06	Arcilla

El papel de los sedimentos como portadores y posibles fuentes de U, Th y REE está bien establecido y estos materiales afectarán al sistema que los contenga, al ser dispersados por los procesos geoquímicos, por lo tanto, el estudio de las concentraciones U, Th y de los REE y su acumulación en los sedimentos, se puede utilizar para comprender el origen de éstos, de las sustancias químicas contenidas en los sedimentos y sus procesos de sedimentación (Guo-Ping et. all., 2010).

Adicionalmente, Mendoza (1993) explica que los sedimentos activos de río representan la muestra generalmente asociada a corrientes de agua, incluyendo material clástico e hidromórfico proveniente de áreas de infiltración, así como del cause del lecho del río. Como las anomalías asociadas a este tipo de material, en algunos casos, pueden extenderse cientos de kilómetros agua abajo de la fuente, la utilidad de los sedimentos activos de un río está ampliamente justificada en labores de reconocimiento, exploración y localización de acumulaciones de interés económico para los diferentes metales, incluidos U, Th y REE. Los concentrados pesados (minerales pesados) junto a los limos depositados es el tipo de material comúnmente recolectado en el muestreo de sedimentos activos del río.



El pH de las aguas intersticiales en los sedimento también juega un papel importante en la regulación de las transformaciones de solubilidad y químicas de los metales de las REE. Si en el sistema agua-sedimento existe pH ácido, éste favorecerá a la formación de especies solubles de muchos metales, mientras que en los sistemas no ácidos, oxidados, formas ligeramente solubles o insolubles tienden a predominar (Reddy y DeLaune, 2008 en Guo-Ping et al., 2010).

Shou et al. (2002) y Álvarez-Iglesias et al. (2009), indican que la composición de los metales mayoritarios y trazas, incluyendo al U, Th y los REE, están condicionados por la distribución del tamaño de grano del sedimento, estando enriquecidos en las fracciones de arcilla y limo, pero empobrecido en la fracción arena, debido a la dilución por cuarzo y minerales de carbonato.

Pramond y Rajamani (2001) explican que en condiciones normales de caudal, los sistemas fluviales arrastran sedimentos en suspensión, siendo estos compuestos principalmente por limo y arcilla y por lo tanto tienden a tener una mayor concentración de la mayoría de los elementos entre ellos los metales y los REE, excepto la sílice. Del mismo modo, la carga del lecho, compuesta principalmente por arenas y sedimentos de mayor tamaño, tienden a presentar concentraciones más bajas de la mayoría de los elementos, excepto para SiO_2 , Na_2O , K_2O y CaO . Esto es explicado ya que los REE son móviles durante el desgaste, en las primeras etapas de la meteorización, movilizándose bajo pH ácido y mientras se mueven y alcanzan una zona de pH neutro o alcalino, se adsorben sobre las arcillas y los hidróxidos o se precipitan.

Siendo entonces los sedimentos suspendidos, todo aquel material producto de la meteorización y erosión de la roca fuente, que es transportado en suspensión por grandes distancias, gracias a la turbulencia del flujo. Los sedimentos de fondo, por su parte, son transportados generalmente por saltación y rodamiento o desplazamiento en lecho del río, lo que es determinado, por el tamaño y la densidad de las partículas y la



energía de la corriente. Este material suele incorporar minerales pesados y minerales livianos (Quevedo, 2009).

Minerales Pesados

La definición de mineral pesado es netamente operacional, basada en la comparación con bromoformo, siendo este un líquido de alta gravedad específica. Así, logrando definir a los minerales pesados como aquellos minerales detríticos que poseen una gravedad específica superior a $2,9 \text{ g/cm}^3$ (densidad del bromoformo) y constituyendo por lo general, una fracción minoritaria o accesorio en la roca (Carver, 1971). En la tabla 7, se presentan algunos ejemplos de los minerales pesados y sus propiedades resaltantes.

Tabla 7. Algunos minerales pesados y sus características (tomado de Hulburt, 1991 en Herrera, 2004)

Mineral	Brillo	Densidad (g/cm^3)	Estabilidad	Roca fuente
Rutilo	Adamantino	4,3	Ultraestable	Granitos, sienitas, anfibolitas y eclogitas.
Circón	Adamantino	4,6	Ultraestable	Granitos, granodioritas, sienitas y monzonita.
Apatito	Vítreo	3,1	Estable	Pegmatitas y filones de origen hidrotermal
Granate	Vítreo-resinoso	3,6	Estable	Gneis, Kimberlitas, pegmatitas, granitos, peridotitas y serpentinitas.
Biotita	Submetálico-metálico	5,1	Estable	Granitos y granitoides en general.
Esfena	Resinoso	3,5	Moderada	Granitos, gneises, anfibolitas.
Olivino	Vítreo	3,8	Muy inestable	Rocas intrusivas máficas-ultramáficas.
Casiterita	Adamantino	6,8	No definida	Granitos, pegmatitas, riolitas, filones hidrotermales.
Cromita	Vítreo	4,6	No definida	Accesorio en peridotita y en rocas ígneas.
Hematita	Metálico	5,3	Estable	Asociado a formaciones bandeadas de hierro, granitos, sienitas, riolitas y traquitas.
Ilmenita	Metálico	4,7	Estable	Gneises, gabros, noritas, anortositas, accesorio en pegmatitas y sienitas
Oro	Metálico	19,3	Estable	Nativo y filones hidrotermales
Magnetita	Metálico	5,2	Estable	Accesorio en diorita y peridotitas
Pirita	Metálico	5,0	Estable	Sulfuros y filones hidrotermales



Durante el ciclo sedimentario existen varios procesos que alteran la abundancia relativa de los minerales pesados, Morton et al. (1994), indica que dichos procesos ocurren durante la meteorización de la roca, así como también en el trascurso del transporte y depositación del sedimento. Las rocas que afloran en una determinada área o región están expuestas a procesos de meteorización que puede alterar la composición de los minerales pesados, antes de que estos sean incorporados al sistema de transporte. Esto es debido a la estabilidad relativa de muchos de estos minerales frente a los procesos de meteorización. Con ésta consideración, en el sedimento habrá un enriquecimiento de los minerales más estables como es el caso del cuarzo y una baja concentración o ausencia de minerales inestables, como el olivino y los anfíboles. Durante el transporte los minerales también están sujetos a una serie de procesos de desgaste donde la abrasión parece ser el factor más importante, afectando así, la abundancia relativa de aquellos minerales con diferente estabilidad mecánica. Así, los granos de minerales que presentan un buen clivaje y que además tienen una dureza baja, tienden a desintegrarse más rápido que los de hábito prismático y de mayor dureza.

Los factores que alteran la abundancia de los minerales pesados

Los factores más importantes que alteran la abundancia de los minerales pesados son los hidráulicos y la estabilidad química de los mismos. Adicionalmente, también se consideran factores como la concentración del mineral en la roca fuente, condiciones climáticas y morfológicas del área fuente, abrasión y destrucción mecánica durante el transporte y procesos diagenéticos; aunque los efectos de estos factores no han sido bien evaluados, en forma aislada o en combinación, pueden modificar la asociación original de los minerales pesados (Morton et al., 1994).



- *Efecto hidráulico*

El efecto hidráulico opera durante el transporte y esta controlado por las condiciones del régimen de flujo presente. El escogimiento de los minerales pesados por efecto hidráulico depende de su forma, tamaño y densidad. La forma controla la abundancia relativa con diferentes hábitos, ya que los minerales de hábito prismático se comportan diferentes a los de hábito hojoso. Así los minerales que presentan hábito hojoso presentan un comportamiento hidráulico similar a minerales de menor densidad. Este comportamiento es evidenciado en las micas, las partículas de mica, tamaño arena, siendo más densas que el cuarzo, son equivalente hidráulico de los granos de cuarzo tamaño limo (Morton et al., 1999).

- *Estabilidad química de los minerales*

Se puede indicar como cambios de magnitud variable en los minerales, pero destaca, que estos cambios son el resultado de unos procesos que se generan por la interacción entre los minerales y los agentes de la meteorización (agua, CO₂, O₂, H⁺, entre otros). La cantidad, naturaleza del agente y el tiempo de interacción de éste con el mineral, están controlados, por los que se denominan factores de intensidad, a la vez que las características propias del mineral, que determinan su vulnerabilidad o alterabilidad, constituyen los factores de capacidad (González et al., 2004). El proceso de transporte involucra la meteorización, que genera una alteración química del material original. La incidencia de este factor sobre la abundancia relativa de los minerales pesados en los sedimentos, depende del tiempo que tarden éstos en ser transportados. Si el proceso de transporte ocurre antes de que la meteorización afecte considerablemente la estabilidad química de los minerales pesados, se mantendrán los mismos minerales en los sedimentos que los que están presentes en la roca fuente. Caso contrario, si los sedimentos son transportados, después de que la meteorización afecte considerablemente la estabilidad química de los minerales pesados, la relación entre éstos serán diferentes a los presentes en la roca que les dio origen (Morton et al., 1994).



- *Concentración del mineral en la roca fuente*

Dependiendo de la concentración de los minerales en la roca fuente, existirá una mayor o menor disponibilidad de éstos en los sedimentos en los sedimentos generados por los procesos de meteorización y transporte (Morton et al., 1999).

- *Condiciones climáticas y morfológicas del área fuente*

Estos factores son de gran impacto en la preselección de los granos minerales durante la meteorización de la roca fuente, controlando el aporte de las especies de minerales pesados en los sistemas sedimentarios. Las condiciones climáticas extremas pueden acelerar el desgaste mecánico de muchos de los minerales, al mismo tiempo las condiciones del terreno como fuertes pendientes pueden incrementar la capacidad de transporte de minerales pesados en los caudales de los ríos, esto debido a que ha mayor pendiente mayor energía en el caudal (Morton et al., 1999).

- *Abrasión y destrucción mecánica durante el transporte*

Éste factor afecta la asociación de los minerales pesados una vez que son liberados de su roca fuente e incorporados al sistema de transporte. Este material experimenta una alteración física debida a la erosión, que se refleja principalmente en tamaño, la fracturación y la redondez de los granos de minerales pesados. Aunque algunas especies de minerales pesados pueden ser selectivamente destruidas durante el transporte y diagénesis, el remanente de minerales pesados son comúnmente los mejores, y algunas veces la única guía de proveniencia (Carver, 1971).

- *Procesos diagenéticos*

Los efectos de disolución o crecimiento en los estratos ocurren una vez que los minerales pesados han sido depositados, provocando la corrosión y descomposición química de los mismos, siendo estos, indicadores de las condiciones de diagénesis, ya que los minerales cambian sus características



originales al ser sometidas a procesos de disolución. La disolución puede ser causada por fluidos como las aguas meteóricas que percolan en el ambiente de depositación, o el agua expulsada de los poros del sedimento debido a la compactación de éstos. Los minerales pesados responden al aumento de la temperatura de estos fluidos; cuando incrementa el soterramiento, por tanto, disminuyendo la estabilidad química de los minerales pesados, generando la pérdida parcial o total de dichos minerales (Morton et al., 1999).

Separación de los minerales pesados

Los minerales pesados pueden ser separados de acuerdo a su tamaño, gravedad y susceptibilidad magnética. Específicamente las mayores concentraciones de minerales pesados están asociadas a las fracciones de menor tamaño en los sedimentos (Morton et al., 1999). La técnica de separación magnética ayuda a separar los distintos minerales pesados por su magnetismo y al mismo tiempo separarlos de las partículas no magnéticas, dicho proceso es dependiente de la composición química de cada partícula, de concentraciones menores de hierro y manganeso y del enrejado de la estructura cristalina que presenten los minerales. Por otra parte, la separación por gravedad puede realizarse de dos formas, utilizando el método de líquido de alta densidad y mediante el método hidrodinámico (Quevedo, 2009).

Herrera (2004) y Quevedo (2009), indican que la separación de los minerales pesados utilizando líquidos de alta densidad, se emplea cuando hay una gran diferencia en densidad de los constituyentes principales y los minerales pesados contenidos en los sedimentos. El líquido de separación más utilizado es el bromoformo (densidad $2,9 \text{ g/cm}^3$), y que conceptualmente su densidad representa el límite que diferencia un mineral pesado respecto a un mineral liviano. Sin embargo se utilizan distintos líquidos densos dependiendo de las características del material a trabajar, entre los que destacan, tetrabromoetano (densidad $2,96 \text{ g/cm}^3$), cloruro de metileno (densidad $3,32 \text{ g/cm}^3$) y solución de Clerici (densidad $4,24 \text{ g/cm}^3$). Usando como referencia la densidad



que presenta cada líquido, las partículas de sedimentos si flotan en éste presentan una menor densidad que el líquido de referencia y si se hunden su densidad es superior a la del líquido empleado.

Por otra parte, la separación mediante el método hidrodinámico consiste en utilizar como medio de suspensión el agua y por la acción de un flujo de agua mantener a los minerales livianos en flotación y hacer que los minerales pesados descendan lentamente a través de una columna hidrodinámica. Este procedimiento es detallado más adelante en la metodología experimental.

Mendoza (1993), Herrera (2004) y Quevedo (2009), emplearon el método de separación por vía hidrodinámica, obteniendo resultados favorables para sus distintas investigaciones. Este en comparación con la separación mediante líquidos densos, el método hidrodinámico es más seguro, ya que se trabaja sólo con agua en lugar de líquidos que presentan altos grados de toxicidad, lo cual facilita el trabajo. Otra ventaja económicamente hablando, es el costo mediante esta técnica está muy por debajo de los costos que implicaría utilizar la separación por líquidos densos, ya que éstos son costosos. También es importante resaltar, que la técnica de separación por líquidos densos, implica la utilización de solventes para lavar los granos de los líquidos densos previamente utilizados en la separación, como por ejemplo, benceno, alcohol, acetona, alcohol etílico, entre otros, lo cual adiciona otro gasto a este procedimiento.

Minerales pesados en los estudios prospectivos

Mendoza (1993) y Herrera (2004), Indican que las fracciones de los minerales pesados presentan ventajas operacionales, destacando:

- Se localizan preconcentrados en algunas zonas de lecho del río, lo cual hace más fácil el muestreo.
- Presentan alta resistencia a la meteorización y erosión, lo cual permite detectar su presencia a grandes distancias aguas abajo.



- Forman parte de la litología asociada al área de muestreo, lo cual permite visualizar la abundancia natural de los elementos químicos presentes.

Herrera (2004), indica que el estudio de la asociación de los minerales pesados tiene, muchas aplicaciones, en las cuales son importantes mencionar:

- La determinación de las características de la fuente. Por medio de los minerales pesados es posible detectar con gran certeza, las características de la fuente que originaron los sedimentos.
- El análisis de paleocorriente, permite determinar las rutas de transporte de los sedimentos.
- La elaboración de mapas de dispersión de los sedimentos.
- La localización de depósitos de interés económico.
- Indicar la acción de regímenes hidráulicos particulares y procesos de concentración.
- En la elucidación de procesos diagenéticos.

Al mismo tiempo los autores Mendoza (1993) y Herrera (2004), también resaltan la utilidad y aplicaciones de los minerales pesados en la prospección geoquímica en la búsqueda de depósitos minerales, determinando las concentraciones anómalas de elementos y minerales. Esto considerando sus características y comportamiento del sistema que los contiene, como por ejemplo la detección de posibles yacimientos de minerales resistatos que contengan REE, como los minerales monacita, titanita, circón, epidoto, entre otros.

Aplicaciones y usos del U, Th y REE

El desarrollo en las tecnologías, ha llevado a la necesidad de crear nuevos materiales buscando satisfacer las crecientes necesidades de la humanidad. Como indica Sáez et al. (2000), en este contexto, el uso de estos materiales han provocado una auténtica revolución no solo industrial. Dichos materiales han irrumpido en la vida cotidiana dando



lugar a una sensible mejora que se ha denominado “la calidad de vida”. En el diseño y fabricación de materiales avanzados o nuevos materiales, los elementos químicos denominados REE han sido los protagonistas principales, formando parte en la composición de estos nuevos materiales (Tabla 8).

El Servicio Geológico de los Estados Unidos (USGS por sus siglas en inglés), indica que en cualquier actividad que se realice en la vida diaria de forma cotidiana está implícito el uso de materiales que contienen en su composición a los REE (Figura 1), citando como ejemplo a las pantallas de TV, monitores, equipos de sonido, procesadores, automóviles, lámparas fluorescentes, imanes permanentes, catalizadores, aleaciones, baterías, lentes, superconductores y muchos otros.

Tabla 8. Usos y precios de los elementos de los REE (modificado de Kesler, 1994, precios en dólares actuales de la USGS).

REE	Precio (\$/kg)	Usos
Lantano (La)	20	Catalizador en la refinación de petróleo, aditivo vidrio y pilas recargables.
Cerio (Ce)	20	Compuestos para pulido, blindaje contra las radiaciones y aditivos para vidrio.
Praseodimio (Pr)	32	Pigmentos para cerámica (amarillo).
Neodimio (Nd)	18	Imán permanente, aditivo de vidrio, dopante en cristales láser.
Promecio (Pm)	NA	Luces fluorescentes.
Samarium (Sm)	100	Magnetos permanentes.
Europio (Eu)	1400	Tubos de rayos catódicos.
Gadolinio (Gd)	118	Cristal láser.
Terbio (Tb)	620	Fósforo
Disproso (Dy)	100	Aditivos en magnetos permanentes.
Holmio (Ho)	485	Dopante en cristal láser.
Erbio (Er)	175	Amplificador de fibra óptica y aditivos para vidrios.
Tulio (Tm)	3300	Isotopos médicos (^{170}Tm)
Iterbio (Yb)	25	Fuente de rayos-X, vidrios y aditivos para láser.
Lutecio (Lu)	5500	Fósforo



Figura 1. Productos de uso cotidiano que contienen REE (Tomado y modificado de la USGS).

Sáez et al. (2000) indica que de las muchas aplicaciones de las REE entre las más destacadas tenemos:

- *Imanes permanentes*

Las REE ofrecen una alternativa decisiva en la mejora de esta propiedad de los imanes ya que poseen propiedades magnéticas excepcionales; presentan constantes de anisotropía magneto-cristalina dos órdenes de magnitud superiores a las del hierro y los momentos magnéticos de las REE superan a los de los elementos de transición clásicos, como el hierro, cobalto y níquel, siendo posible gracias al uso de REE en ciertas aleaciones magnéticas la producción de materiales de imanes permanentes, ya que se generan campos magnéticos muy



fuertes. Al mismo tiempo, estos imanes son capaces de resistir el aumento de temperatura y la interacción con otros campos magnéticos sin perder sus propiedades magnéticas propias. La REE presentes en estas aleaciones, como el Nd, Pr, Sm, Dy y en ocasiones el Tb, canalizan el ferromagnetismo inherente de los metales de transición como el hierro (Fe) y cobalto (Co).

- *Materiales ópticos basados en compuestos de REE*

Sáez et al. (2000) define a un material óptico como un sólido que presenta fenómenos de interacciones (absorción, emisión, refracción, entre otras), entre los límites ópticos correspondientes a radiaciones de longitud de onda comprendidas entre el campo del ultra violeta e infrarrojo cercano, 200 nm y 3 μm respectivamente. Estos materiales ópticos constituyen un gran grupo como: los luminiscentes, láseres, pigmentos y fibras ópticas, y su preparación depende casi en su totalidad de la utilización de REE de gran pureza, siendo una de las aplicaciones más conocidas de las REE en esta área, su utilización en los sistemas de iluminación en las denominadas lámparas fluorescentes y de luminóforos. Este último consigue una iluminación de gran calidad, pudiendo reproducir la luz del sol. Otra aplicación de los luminóforos basados en los REE es en las pantallas intensificadoras de rayos-X.

Los pigmentos están constituidos casi en su totalidad por óxidos de elementos de transición, pero el utilizar metales pesados como cobalto, cadmio, cromo y plomo, les atribuye un indudable nivel de toxicidad. Aquí destaca el empleo de los REE, considerando la nula toxicidad de estos elementos, como por ejemplo el la variedad polimórfica del sesquisulfuro de cerio ($\sigma\text{-Ce}_2\text{S}_3$), conocido comercial de Neolor, usado como pigmento rojo en plásticos y pinturas (Eppler, 1986).

Otra gran aplicación en las que las REE desempeñan un papel fundamental, es en los láseres de REE. Weber (1976), indica que los REE son excelente fuente de radiación monocromática de alta intensidad, coherencia y direccionalidad. Entre sus



principales aplicaciones están: la investigación (espectroscopía óptica, fusión láser, medicina, entre otros), procesado de materiales (cortado, soldadura, perforadora y moldeado), comunicaciones (óptica integrada, transmisión de datos de alta velocidad y comunicaciones vía satélite) y militares (detectores y blancos).

- *Catalizadores*

Según Bernal (1999), los REE son muy importantes en los procesos catalíticos, y aproximadamente la mitad del consumo mundial de los REE están dedicados a la preparación de catalizadores. Los dos procesos catalíticos más resalantes es el craqueo de hidrocarburos, en el proceso de refinado de petróleo y en el uso del CeO_2 en los denominados catalizadores de tres vías (CTV), en los tubos de escape de los automóviles para disminuir las emisiones de gases tóxicos.

- *Otras aplicaciones*

Como se ha explicado anteriormente las REE presentan un amplio campo de aplicaciones además de las ya mencionadas. Sáez (2000) destaca su aplicabilidad para la fabricación de materiales tenaces, pulido de vidrios, absorbentes de neutrones, conductores iónicos, sensores de oxígeno, conductores electrónicos, termistores, resistores, superconductores, recubrimiento en aleaciones, entre otras.

En lo que respecta a los usos de los metales actínidos U y Th, estos abarcan principalmente aplicaciones energéticas. Como indica Artieda (2007) al uranio no se le encontró mayor utilidad que como pigmento en la industria del cristal, la cerámica y de las pinturas, por su intenso color amarillo. En la actualidad, todos estos usos han sido abandonados quedando únicamente su utilidad como fuente de energía. En ocasiones, su alta densidad ha hecho que lo que se denominan colas de enriquecimiento, que no es otra cosa que el uranio natural al que se le ha empobrecido en el isótopo U_{235} , hayan sido usadas para la fabricación de lastres de aeronaves o barcos y en la industria militar como blindajes de carros de combate o incluso para la fabricación de cabezas de



proyectiles por su mayor capacidad de penetración, aunque todos estos usos pueden ser calificados como anecdóticos por su poca aplicabilidad.

Por otra parte el Th según Hedrick (2000) y Artieda (2007), tiene aplicaciones como fuente potencial de combustible atómico, el bombardeo de Th_{232} con neutrones lentos produce el isótopo fisible U_{233} . Este proceso es comparable al de obtención de Pu_{239} fisible bombardeando U_{238} no fisible con neutrones rápidos. No obstante, aún quedan algunos años para considerar torio como alternativa de otros combustibles nucleares ya que su utilización industrial se encuentra todavía en fase de experimentación.

Hedrick (2000) destaca otros usos de este metal, utilizándose en aleaciones de magnesio y como componente estabilizador en tubos de vacío. También se utiliza en la industria electrónica como detector de oxígeno. El óxido ThO_2 se usa para los electrodos y filamentos ligeros, para controlar el tamaño de grano del wolframio usado en las lámparas eléctricas y para fabricar crisoles de laboratorio, para altas temperaturas y también como catalizador en la conversión del amoníaco en ácido nítrico, en la obtención de hidrocarburos, a partir del carbono en las operaciones de cracking del petróleo y en la producción de ácido sulfúrico.



Antecedentes

A continuación, se presentaran algunas investigaciones previas, que fueron el soporte para esta investigación, éstas consideran a los elementos U, Th y REE a estudiar, sus relaciones con los ambientes de sedimentación y su interpretación mediante correlaciones inter elementales buscando predecir el posible material parental que dio origen a las REE en los sedimentos.

Lara et al. (1997), estudiaron la distribución y concentración de los elementos trazas, con énfasis en los elementos de REE, en núcleos de sedimentos recolectados en 8 estaciones de la plataforma continental Amazónica, específicamente en la zona terrígena y Agua Azul, durante el periodo de lluvia, a través del análisis por activación de neutrones. La distribución de REE encontrada en los núcleos de la zona terrígena y Agua Azul, son relativamente similares en todo el perfil. Se observaron anomalías positivas con valores altos de Ce (entre 80 y 130 ppm) en las secciones superiores de las ocho estaciones. Los autores observaron una variación, en la relación de concentración de los elementos, entre los sedimentos de los fondos marinos y los sedimentos del río Amazonas en suspensión, con un enriquecimiento de Ce, Sm, Fe, Th y Sc, con un agotamiento de La, Eu, Tb, Yb, Co, Cr, Cs, Hf, Ta y Zn.

Ramesh et al. (1999), determinaron la concentración y distribución de los metales pesados en los sedimentos estuarinos de la costa oriental de la India. Siendo el análisis de los REE, principalmente (La-Lu) y varios metales (V, Cr, Co, Ni, Zn, Ag, Cd y Pb), utilizando espectrometría de masas y ionización térmica. Los autores apreciaron que los REE livianos están más enriquecidos que los REE pesados, reflejando la meteorización del material de la corteza, resultando en el incremento de los detritos de REE livianos, lo que permite concluir que para estos sedimentos la fracción de REE livianos corresponde a un 70% y los REE pesados a un 30%. La principal conclusión de los autores fue que la meteorización continental juega un papel importante en la distribución de los REEs y metales.



Ferrero y Fernández (2000), estudiaron la fracción densa de los sedimentos fluviales con minerales de REE, de la zona de Zarinás (Ourense), localizando minerales de REE con cierto interés minero, como la monacita y xenotima, concentrados en la fracción más fina. Los granos de monacita varían desde formas cristalinas a irregulares, con diferentes coloraciones. No existe una relación causal clara entre las distintas coloraciones y los cationes obtenidos en los espectros. La composición química encontrada responde a la fórmula $(Ce, La)PO_4$, con presencia constante de Th y con frecuencia de Si, Al y Fe.

Molina (2000), realizó un estudio prospectivo en sedimentos de corriente provenientes de los ríos y quebradas que drenan de las rocas granitoides de la región Valera-La Puerta, estado Trujillo, para los elementos: Cu, Zn, Pb, Sn, Rb, Ta, Th, U y tierras raras asociados a este tipo de litología. Los resultados indicaron altas concentraciones de los elementos de interés, a excepción de las REE, las cuales están en el orden de las concentraciones normales para sedimentos arenosos. Adicionalmente, observaron, que el U y el Th no están geoquímicamente asociados a una misma fase mineral, por lo que se infiere que el U se encuentra en forma intergranular en las rocas.

Pramond y Rajamani (2001), estudiaron el comportamiento geoquímico de los REE en los sedimentos clásticos recientes de las planicies de inundación de Kaveri, al sur de la India, observando una fuerte correlación entre los REE y el contenido de TiO_2 en los sedimentos, razón por la cual concluyeron que existe un fuerte control por titanita, en la química de los REE. Las concentraciones de REE también muestran un aumento general con la reducción de tamaño de grano y de fracciones de minerales pesados con respecto a los livianos. Por otro lado, los patrones de REE en los sedimentos clásticos especialmente anomalías de Eu, se ven afectados por el grado de alteración sufrida por la roca parental, en la intemperie, así como por los procesos fluviales de clasificación y diferenciación mineral. Los autores asocian el crecimiento de las concentraciones de los REE, a la rápida alteración de los minerales máficos, en la que los REE están



contenidos, además observaron correlaciones con el aumento de elementos como: Fe, Mg, Ti, Ni, Cr y Zn (todos asociados con fases de minerales máficos y pesados) en las fracciones más finas.

Araújo et al. (2006), determinaron los patrones de distribución en los sedimentos recolectados a lo largo de la plataforma noroccidental ibérica; los cuales no mostraron variaciones significativas, lo que sugiere una mezcla eficiente de los componentes de procedencia y un fraccionamiento constante de REE en los sedimentos. Otras pequeñas variaciones determinadas en la concentración total de REE, las atribuyen a una dilución con partículas biogénicas carbonatadas (REE empobrecido) o a las concentraciones aumentadas de minerales de circón (REE enriquecidos) en determinados lugares.

Caccia y Millero (2006), estudiaron la distribución de itrio y REE en los sedimentos superficiales en 40 estaciones de la Bahía de Florida, Estados Unidos. Los autores lograron determinar que los REE presentan una fuerte correlación con Fe y Al de entrada continental y la escorrentía fluvial. Los REE pesados e Y mostraron una fuerte correlación con Al, mientras que las REE ligeras y medios mostraron una fuerte correlación con Fe. Por otro lado, las correlaciones de todos los REE con Mn fueron ligeramente menores. Las concentraciones para los REE, Al y Fe son dependientes de las zonas de la Bahía, excepto Mn que disminuye a medida que se aleja del continente hacia el mar.

Ferreira et al. (2006), analizaron los REE en los perfiles de sedimentos de lagunas marginales de la cuenca del río Moji-Guaçu, Brasil, determinando que las concentraciones encontradas en las tres lagunas de la cuenca del río Moji-Guaçu, son mayores a las concentraciones promedio mundial. Las tres lagunas aunque incluidas en la misma cuenca hidrográfica presentan diferente composición de REE, por lo que concluyen los factores de enriquecimiento y normalización son útiles para evaluar el



comportamiento de los REE, refiriéndose a las concentraciones totales de elementos en los cuerpos de agua.

González et al. (2008), observaron la Distribución de Elementos Traza (REE, HFSE) en Fracciones Granulométricas de Rocas Caoliníferas de la Cordillera Ibérica, analizado la composición mineralógica (DRX) y geoquímica (mayoritarios, trazas, REE) de las fracciones $>100\mu$, $100-60\mu$, $60-37\mu$, $20-2\mu$ y $<2\mu$ de doce muestras detríticas (4areniscas, 4 limos y 4 lutitas). Concluyendo que los minerales pesados, presentes en las rocas de grano fino, pueden ejercer un papel importante alojando en su estructura elementos traza y REE, ya que generalmente son resistentes a la meteorización y aparecen junto a filosilicatos en fracciones granulométricas inferiores a 2μ .

Álvarez-Iglesias et al. (2009), realizaron análisis geoquímicos en núcleos de sedimentos, en la desembocadura del estuario del río Miño, en Portugal, determinando que el contenido de elementos mayoritarios y trazas, incluyendo las concentraciones de REE, están condicionadas por la distribución del tamaño de grano del sedimento; las muestras con alto contenido de arenas y gravas mostraron menor concentración de la mayoría de los elementos, a excepción de Si, cuya concentración es mayor. La tendencia fue contraria para los sedimentos de menor tamaño.

Anawar y Freitas (2009), midieron los principales REE en sedimentos de diferentes capas del río Meghna, en Bangladés, para determinar los controles de los minerales constituyentes, notando que el enriquecimiento REE ligeros y la relación La/Yb refleja intensa meteorización y remoción de sílice del material cortical. Los patrones de distribución de REE de los sedimentos mostraron dos picos correspondientes a Nd y Gd y mínimos en Ce y Eu. Estos resultados sugieren que los REE son predominantemente derivados de rocas félsicas e intermedias. Adicionalmente, los autores obtuvieron una buena correlación entre los REE y el Zr, sugiriendo que el circón es uno de los principales portadores de REE en estos sedimentos.



Corredeira et al. (2009), realizaron estudios geoquímicos en núcleos de sedimentos a lo largo de la plataforma continental gallega y en la desembocadura de los ríos Vigo y Pontevedra. La caracterización sedimentológica y geoquímica indican 2 diferentes fuentes para los sedimentos depositados: biogénicos y litogénicos (local y continental). Siendo la composición elemental del contenido litogénico dependiente del tamaño de grano. Los perfiles de distribución de los REE casi verticales y los valores de (La/Yb) alrededor de 1, indicaron que la composición del sedimento es similar a la del esquisto europeo. Los autores indican que posiblemente los REE están alojados en el circón, mineral que es abundante en toda la plataforma ibérica. Concluyendo que las variaciones en las tasas de acumulación fluvial y costera sugieren que diferentes factores controlan los procesos de sedimentación, incluidas las fuentes de sedimentos y la geomorfología.

Jiménez (2009), realizó estudios de prospección geoquímica de la cuenca del río Hato Sucio, municipio Heres, estado Bolívar, Venezuela. Determinando anomalías de REE livianos (La, Ce, Nd y Sm). Concluyendo que posiblemente dichas anomalías en la zona estén relacionadas con el apatito y la esfena, dado que suelen admitir estos elementos preferencialmente. Y determinó como una posible roca fuente o huésped a depósitos relacionados con rocas alcalinas (rocas sieníticas, sieníticas nefelínicas, como cuerpos aislados o asociados a carbonatitas), encontrando evidencias de rocas félsicas (unidad de gneises cuarzo-feldespáticos, con tendencias marcadas en cuanto al contenido de álcalis, una sódica ($\text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$) y otra potásica ($\text{K}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O}$); cuyo protolito se ha relacionado con rocas monzograníticas.

Quevedo (2009), realizó un estudio mineralógico y químico de minerales pesados provenientes de los sedimentos fluviales de la cuenca del río Aro, con el propósito de determinar las fases mineralógicas dominantes que contienen concentraciones notables de U, Th, La y Ce y la distribución de estos elementos dentro de los granos minerales que los contienen, concluyendo que la monacita (fosfato de REE) es el mineral que



aporta altas concentraciones de Th, La y Ce, en las muestras analizadas. También se detectó Torita que a pesar de tener 70% de ThO_2 , contribuye muy poco en la concentración Th de los sedimentos estudiados por su escasez.

Araripe et al. (2011), investigaron la influencia de las litologías, en la composición elemental de sedimentos de manglar de la cuenca Itingussú, al sur de Brasil, por activación de neutrones y posterior espectrometría de rayos gamma, logrando medir veintidós elementos químicos. Así pudieron determinar que los suelos y sedimentos formados en el área de estudio, han sido influenciados por las rocas graníticas leucocráticas, enriquecidas con REE livianos y Th, al igual que la cinética diferenciada en el transporte de los sedimentos y los procesos de sedimentación. Notando una fuente de La, Ce, Nd, Sm y Dy, relacionándola con la presencia de allanita, mineral de REE.

Los diferentes autores han considerado aspectos que son fundamentales para el estudio del U, Th y REE en los sedimentos, como es la mayor concentración de estos en las fracciones más pequeñas (arena muy fina, limo y arcilla), al mismo tiempo, notaron el importante papel de la meteorización en las diferentes fuentes litológicas para el enriquecimiento en los sedimentos de U, Th y REE. La herramienta fundamental en el estudio de las REE es la determinación de correlaciones elementales, para establecer procesos de sedimentación, así como asociaciones mineralógicas que pueden ser la fuente de estos elementos.



Zona de estudio

Localización

El río Arizo es uno de los principales afluentes del río Aro, ubicado al norte del estado Bolívar, entre los paralelos $6^{\circ}10'N$ y $8^{\circ}00'N$ y entre los meridianos $63^{\circ}15'O$ y $64^{\circ}15'O$ (Figura 2), abarcando los municipios de Heres y Raúl Leoni (Sifontes, 2009).

La zona de estudio está delimitada por las cuencas de los ríos Caroní, al este y Caura, al oeste. El río Arizo conjuntamente con el río Aro ocupan un área de 14.574 km^2 , siendo la extensión del Arizo 158 km aproximadamente con una orientación noreste.

Vías de acceso

El acceso a la zona de estudio, por vía terrestre, es a través de las carreteras pavimentadas que van desde Ciudad Bolívar hacia Caicara del Orinoco. A lo largo de esta carretera principal se presentan ramales que cruzan pueblos y asentamientos ganaderos, los cuales están alrededor de la cuenca hidrográfica.

Clima

Los valores de temperatura media anual más bajos están alrededor de $24^{\circ}C$ en el cerro San Isidro y las más altas oscilan alrededor de los $31^{\circ}C$ en la parte más baja de la cuenca, específicamente en las riberas del río Orinoco, cercanas a la desembocadura del río Aro (CVG-Técnica Minera C.A., 1998). La precipitación anual en la cuenca varía de norte a sur, entre 1400 y 2700 mm. El ciclo hidrológico en la cuenca se compone de cuatro fases: Tope de sequía, que ocurre entre los meses de marzo y abril. La subida de aguas, generalmente ocurre entre los meses de mayo y julio. El tope de inundación se presenta entre los meses de agosto y octubre. Finalmente, la fase de bajada de aguas se observa entre los meses de noviembre a febrero (Provenzano et al., 2009).



Vegetación

Las unidades de vegetación, distinguen formaciones boscosas, arbústicas y herbáceas (Figura 3), en altitudes entre 500 y 700 msnm y en zonas con temperatura mayores de 24 °C, se presentan los bosques de carácter decídúo, semidecídúo y siempre verdes (CVG-Técnica Minera C.A., 1998).

Hidrografía

El curso principal del río Arizo (Figura 4) posee una longitud aproximada de 158 km. Es uno de los principales tributarios del río Aro junto con los ríos Güaigüa, Chorro Macho, y Guasiparo, por el margen izquierda; y los ríos Carapo, Caño Azul y Caño del Medio por el margen derecha, formando así en la zona la cuenca hidrográfica del río Aro (CVG-Técnica Minera C.A., 1998).

Suelos

En la zona se pueden destacar los órdenes de suelos como ultisoles, entisoles y en menor proporción, se encuentran alfisoles e inceptisoles (CVG-Técnica minera C.A., 1998).

Geomorfología

En la zona resaltan 3 unidades geomorfológicas predominantes: al sur del la cuenca del río presenta un relieve poco accidentado, de colinas bajas con abundantes lagunas. En la parte media de la cuenca, la morfología se caracteriza por un macizo acolinado fuertemente ondulado a quebrado. En esta región, el río está caracterizado por la presencia de saltos, raudales y frecuentes divisiones de su curso (Figura 5), lo cual es evidencia de un posible tectonismo activo en la zona (Pasquali, 2003). En lo que respecta a parte norte, el paisaje está dominado por peniplanicies y planicies depositacionales y/o residuales (CVG-Tecnica Minera C.A., 1998).



Figura 3. Vegetación en contacto con la cuenca del río Arizo (Fotografía tomada por Pasquali, 2003).



Figura 4. Fotografía del río Arizo (Fotografía tomada por Pasquali, 2003).



Figura 5. Fotografía de la cuenca del río Aro (Fotografía tomada por Sifontes, 2003)

Marco geológico regional

El Escudo de Guayana se encuentra en la parte norte del Cratón Amazónico de Suramérica (Figura 6), e incluye parte de Colombia, Brasil, Surinam, Guayana, Guayana Francesa y Venezuela (CVG-Técnica Minera C.A., 1998).

Como indica Sifontes (2009), el Escudo de Guayana está conformado por cuatro provincias litoestratigráficas (Figura 7), la Provincia de Imataca o Bolívar (Arqueozoico), Provincia de Pastora o Esequibo (Paleoproterozoico), Provincia de Cuchivero o Amazonas (Paleoproterozoico) y Provincia de Roraima o Canaima (Paleoproterozoico). Siendo este Escudo parte del Escudo Guayano–Brasiliano separado de éste por la gran geofractura de Romanche, que constituye la cuenca del río Amazonas.

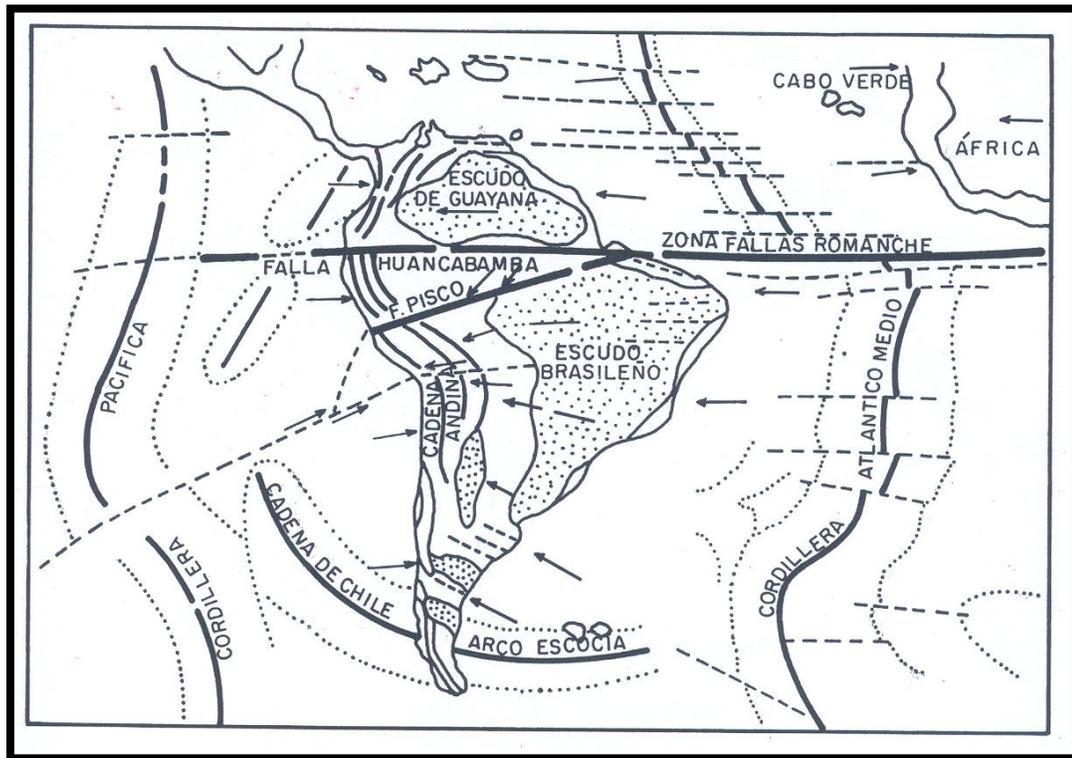


Figura 6. Escudo de Guayana (Tomado de González de Juana et al., 1980 en Sifontes, 2009).

Provincia de Imataca

Las rocas que componen la Provincia Imataca afloran en la parte norte del estado Bolívar, al este del río Caura y paralelamente al río Orinoco, hasta penetrar el territorio Delta Amacuro, representando las rocas más antiguas en la parte norte del Escudo de Guayana (González de Juana et al., 1980).

Según el Léxico Estratigráfico Venezolano (1997), la litología asociada a esta Provincia consiste en una secuencia de granulitas plagioclásico-cuarzo-piroxénicas, granulitas microclínicas cuarzo plagioclásicas-piroxénicas, gneis cuarzo-feldespático-cordierítico-granatífero-biotítico - silimanítico-grafítico y formaciones bandeadas de hierro, con las siguientes litologías secundarias: cuarcita, marmol, roca rodonítica-granatífera, roca cuarzo-granatífero-grafítica y esquisto broncítico-hornabléndico-biotítico. La secuencia



está intrusionada por cuerpos graníticos básicos. Se caracteriza por estructuras anticlinales bien desarrolladas y estructuras sinclinales mal definidas, con rumbo este-noreste. Hacia la porción occidental, se desarrollan domos equidimensionales, muchos de ellos orientados norte-sur.

González de Juana et al. (1980), consideran que la Provincia Imataca está representada por un conjunto de metasedimentos y gneises graníticos plegados en forma compleja e intrusiones de granitos posteriores. Las edades más antiguas en rocas de la Provincia Imataca alcanzan valores entre 3500-3600 Ma, procedentes posiblemente de las rocas originales previas al metamorfismo.

Provincia de Pastora

Menéndez (1968) en González de Juana et al. (1980), definió esta Provincia al sur de la Provincia Imataca, separada de ésta, en su parte oriental por la falla de Guri y en la parte occidental por la falla de Santa Bárbara; al sur está limitada por la Provincia de Roraima.

El autor también indica que la Provincia de Pastora se caracteriza litológicamente por una secuencia de rocas volcánicas ácidas y básicas y rocas sedimentarias asociadas que han sufrido un metamorfismo de grado bajo, el cual alcanza localmente la facies de la anfibolita. En general, se considera que esta provincia está formada por una secuencia supracortical de rocas verdes ubicadas preferencialmente en zonas sinclinoides entre domos graníticos.

El Léxico Estratigráfico Venezolano (1997), en base a trabajos de Menéndez (1972), a partir del estudio detallado de la localidad tipo de la unidad, en la región de Guasipati, estado Bolívar, se distingue una unidad de rocas volcánicas máficas en su parte inferior y una unidad de rocas volcánicas félsicas y sedimentarias asociadas en su parte superior. La unidad máfica se identificó como Grupo Carichapo, constituida por las Formaciones Cicapra y El Callao, y la félsica como Formación Yuruari, ascendiendo a la unidad al rango de Supergrupo.



La Provincia de Pastora comprende rocas cuya edad se estima entre los 2000-2700 Ma, siendo la parte inferior de esta provincia, en la región Caroní-Aro-Paragua, como perteneciente al Cinturón Anfibolítico (González de Juana et al., 1980).

Provincia de Cuchivero

González de Juana et al. (1980), indican que la Provincia estructural de Cuchivero ocupa la parte occidental del Escudo Venezolano y se extiende al sureste de Guayana, Surinam y la Guayana Francesa, teniendo en Venezuela su mayor desarrollo en la parte occidental del estado Bolívar. Los afloramientos de rocas volcánicas de esta provincia se extienden desde la región de Caicara del Orinoco al noreste, pasando por El Chiguao y La Vergareña, al oeste del río Paragua y hacia el sur, en los alrededores de Santa Elena de Uairén, en el extremo suroeste del territorio venezolano.

La provincia está compuesta por grandes extensiones de rocas plutónicas de emplazamiento epimesozonal y rocas metavolcánicas y metasedimentarias, éstas últimas en menor proporción. Dentro de las rocas plutónicas predominan los granitos alcalinos, granitos y cuarzomonzonitas con granodioritas y tonalitas menos frecuentes y escasas dioritas. En lo que respecta a las rocas volcánicas, dominan los tipos ácidos representados por extensos depósitos de flujo de cenizas y proporciones menores de tobas de cenizas y lavas con composición de riolita alcalina, riolita, dacita, riodacita, dacita y latita cuarcífera (González de Juana et al., 1980).

Dentro de la Provincia de Cuchivero, en los límites oeste del estado Bolívar con el estado Amazonas, se localiza el Complejo Alcalino del Cerro Impacto, que al parecer alberga un cuerpo carbonatítico, actualmente cubierto por un espeso manto laterítico con altas concentraciones de Nb, Th, REE, Ba y otros elementos (Sifontes, 2009).

Mendoza (1977 en González de Juana et al., 1980), interpreta la Provincia de Cuchivero como resultado de la orogénesis Trans-Amazónica, cuya edad varía de un extremo a otro del escudo, postulando que mientras en la parte oriental pudo iniciarse hace 2000-2100 Ma, en la parte occidental quizás no comenzó hasta hace 1900 Ma.



Provincia de Roraima

La Provincia de Roraima cubre un área de afloramiento de aproximadamente 450.000 km² desde Tafelberg, Surinam, hasta la Sierra de la Macarena, Colombia. También se extiende hacia el sur-sureste del escudo de Guayana hasta el área del Río Branco, Brasil (González de Juana et al., 1980).

El Léxico Estratigráfico Venezolano (1997), indica que las rocas sedimentarias casi horizontales y en posiciones normales (localidad tipo en el cerro Roraima) son principalmente cuarzo arenitas con menores proporciones de areniscas feldespáticas, lutitas y tobas volcánicas silicificadas. En el área tipo cuatro formaciones han sido descritas (de base a tope): 1) Formación Uairén (850 m de espesor): conglomerados y areniscas con estratificación cruzada, algunas lutitas y una capa superior delgada (2-4 m) de laterita hematítica. La base de la secuencia en el área tipo fue intrusionada por diques (concordantes y discordantes de diabasas). 2) Formación Cuquenán (50-100 m): lutitas de color variable, probablemente discordante sobre la Formación Uairén. 3) Formación Uaimapuê (250 m): secuencia de conglomerado basal gradando hacia arriba a arcosa roja, con intercalaciones de tobas y ftanitas volcánicas (rojas y verdes) con estratificación cruzada. 4) Formación Matauí (600 m): cuarzo arenitas de grano fino, con abundantes estructuras sedimentarias, tales como: estratificación cruzada, laminación paralela y rizaduras. Sobre los tepuis se ha desarrollado una morfología de solución, en parte pseudo-cárstica, dejando prominentes acumulaciones de bloques, torrecillas, simas y cuevas.

González de Juana et al. (1980), indica que el Grupo Roraima con espesores de hasta 2000 m, donde se observa la parte superior, cuarzo arenitas subhorizontales con estratificación cruzada buzando 15° SE, aparentemente discordante sobre el granito de Santa Rosalía, de edad 1875 Ma y sobre el Granito de Parguaza, cuya edad Rb/Sr en roca total es de 1531 ± 39 Ma.

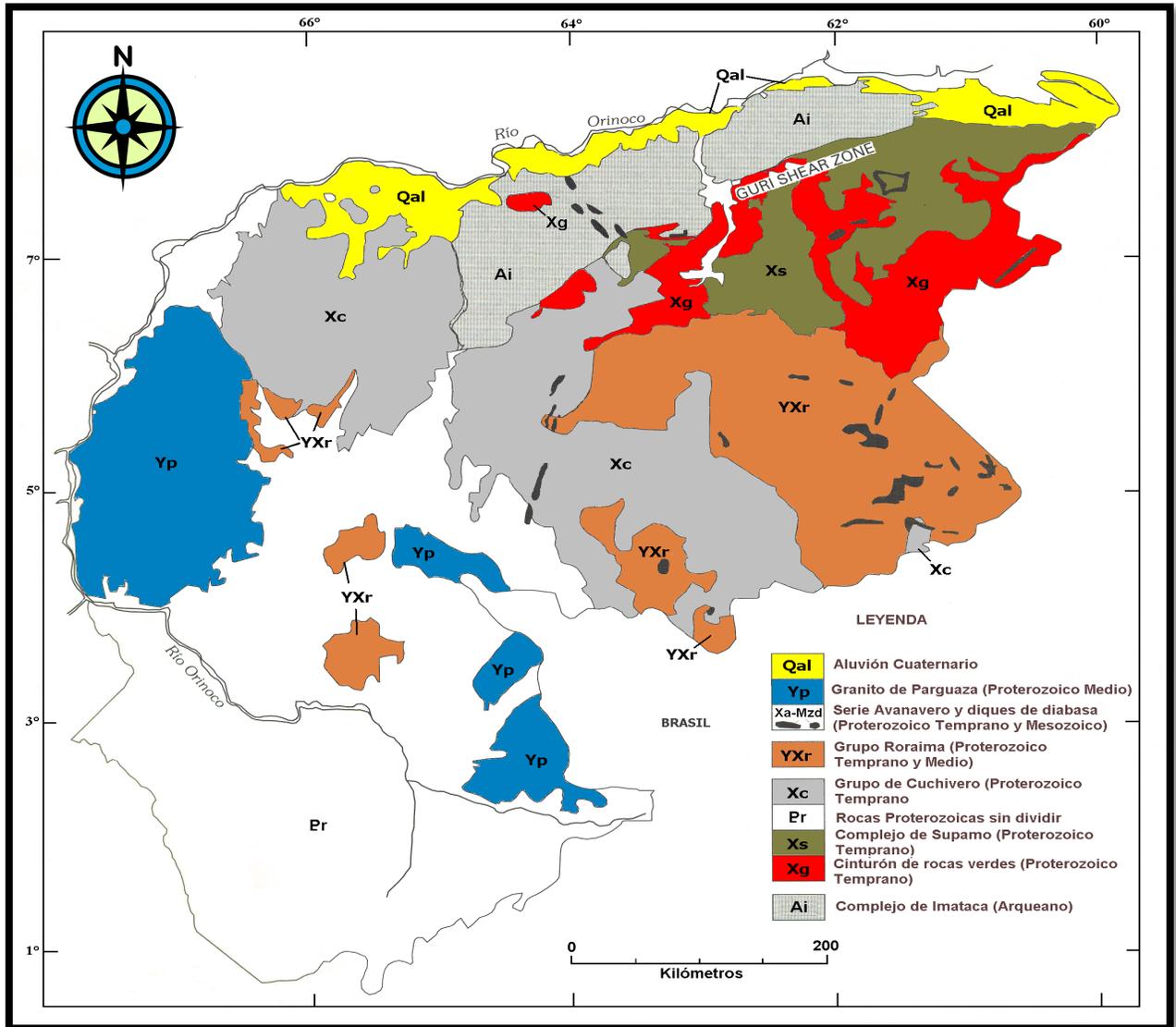


Figura 7. Provincias geológicas del Escudo de Guayana Venezolano (Tomado de Jiménez, 2004).



Marco geológico local

Sifontes (2009), establece que el sector que corresponde a los ríos Aro, Arizo y adyacencias, presentan litología inequívocamente correspondiente a la Provincia de Imataca, con una litología predominantemente de gneises cuarzo feldespático–biotíticos, a veces con granate. Localmente presentan moscovita u hornblenda, con excelente desarrollo de foliación y textura típicamente gnéisica, con granulometría media a fina. En algunas localidades se presentan de grano grueso como los que afloran inmediatamente al sur del puente de río Aro (vía Ciudad Bolívar–Maripa), en el cauce de éste, donde llega a tener carácter pegmatítico.

Sifontes (2003) y Sifontes (2009), establece que asociados a los gneises cuarzo–feldespáticos hay varios tipos de rocas entre los que destacan:

- Cuerpos de granitoides, comúnmente de bajo a moderado índice de color, con composición cercana a granitos sensu stricto (monzogranitos) y escaso desarrollo de foliación, asociándolos a morfologías como: cerros aislados o filas discontinuas y pequeñas colinas, en áreas de las inmediaciones del puente del Aro.
- Granitoides correspondientes a granitos de feldespato alcalino, ubicados en el río Arizo y la vía hacia Borbón. Unos pocos hacia la parte sur del río Aro, son más bien tonalíticos.
- Rocas máficas, por lo general anfibolitizadas; algunas parecen derivar de tobas máficas de grano fino, otras siguen una tendencia direccional conformando, diques. En la confluencia de los ríos Carapo–Aro, la roca máfica anfibolitizada muestra un aspecto tabáceo,
- Cuarcitas ferruginosas y cuarcitas no ferruginosas, aunque estas últimas son menos frecuentes. Las cuarcitas son de color gris rosáceo, altamente cuarzosa de textura fina. En lo que respecta a las cuarcitas ferruginosas de color gris oscuro, densas, ricas en mineral de hierro (hematita), de grano fino o medio.



METODOLOGÍA

En esta sección del manuscrito son descritos todos los procedimientos que fueron necesarios para la determinación de las concentraciones de los elementos Th, U y REE en los minerales pesados de los sedimentos del río Arizo (afluente del río Aro).

Etapas de Campo

Las muestras a utilizar para el desarrollo del trabajo Especial de Grado, fueron recolectadas a lo largo de las cuencas de los ríos Arizo y Aro. Dicha toma de muestra estuvo enmarcada en el estudio geológico y geoquímico del proyecto del FONACIT G-2000001199 "Río Aro: Diagnóstico de la Cuenca", a cargo de los profesores Jean Pasquali y Ramón Sifontes, en tres salidas de campo realizadas en marzo de 2004, febrero de 2005 y abril de 2006.

La toma de muestras se realizó en época de sequía, debido a que en ésta se favorece la localización de lugares óptimos para el muestreo y permite trabajar de forma más eficiente con los instrumentos de recolección, así como tamices y bateas para el fraccionamiento y concentrado en campo respectivamente.

Las muestras de minerales pesados fueron recolectadas en zonas donde el río los concentró o acumuló de forma natural. Se tomó aproximadamente 2 a 10 kg de sedimentos, principalmente de tamaños pertenecientes a la fracción arena y gravas, donde se observaba la existencia de minerales pesados, para luego ser concentrados por batea en el lecho del río. Dicho proceso consistió en desechar el sedimento grueso (mayor a 2 mm de diámetro), utilizando una suruca o tamiz de acero y una batea minera de madera. Posteriormente fueron debidamente empacadas en bolsas plásticas resistentes, rotuladas y almacenadas para su traslado al laboratorio.



Etapa de Laboratorio

Población y muestra

Con la finalidad de cumplir los objetivos planteados en el proyecto especial de grado, se seleccionaron 21 muestras de sedimentos, de un total de 70 recolectadas a lo largo de las cuencas de los ríos Arizo y Aro. En la tabla 9 se dan los nombres de las 21 muestras seleccionadas y su ubicación en coordenadas geográficas (UTM).

Tabla 9. Ubicación geográfica de las muestras seleccionadas para la determinación de la concentración de los elementos Th, U y REE en los minerales pesados de los sedimentos del río Arizo (afluente del río Aro).

Muestra	Ubicación (coordenadas UTM)		Localidad	Fecha de muestreo
	E	N		
Aro ArP2	365300	789000	Río Arizo	Febrero, 2005
Aro ArP3	364808	789036	Río Arizo	Febrero, 2005
Aro ArP4	364797	789895	Río Arizo	Febrero, 2005
Aro ArP5	364797	790190	Río Arizo	Febrero, 2005
Aro ArP6	365221	791074	Río Arizo	Febrero, 2005
Aro ArP8	365282	791627	Río Arizo	Febrero, 2005
Aro ArP9	364849	793595	Río Arizo	Febrero, 2005
Aro ArP13	368674	795967	Río Arizo	Febrero, 2005
Aro ArP15	371650	797370	Río Arizo	Febrero, 2005
Aro ArP16	372042	798346	Río Arizo	Febrero, 2005
Aro ArP18	373641	799135	Río Arizo	Febrero, 2005
Aro ArP21	378128	806980	Río Arizo	Febrero, 2005
Aro ArP22	377874	809340	Río Arizo	Febrero, 2005
Aro ArP33	378750	810228	Río Arizo	Febrero, 2005
Aro ArP37	377595	827791	Río Arizo	Febrero, 2005
Aro ArP38	377790	829755	Río Arizo	Febrero, 2005
AroP-60	433927	825615	Río Aro (antes de recibir la descarga del río Arizo)	Abril, 2006
Aro41-P	381096	831890	Salto Arizo (convergencia con el río Aro)	Marzo, 2004
Aro42-P	381098	831882	Salto Arizo (convergencia con el río Aro)	Marzo, 2004
Aro44-P	375450	837170	Río Aro (luego de recibir la descarga del río Arizo)	Marzo, 2004
Aro27-P	358508	873409	Río Aro (luego de recibir la descarga del río Arizo)	Marzo, 2004



Los criterios considerados para la selección de las muestras a trabajar, fueron esencialmente: cantidad de muestra disponible y ubicación geográfica de la misma a lo largo de la cuenca (Figura 8). De éste último se destaca que se seleccionaron principalmente muestras que correspondan a la cuenca del río Arizo; así como, sus afluentes y la intersección del río Arizo con el río Aro (drenaje principal de la zona).

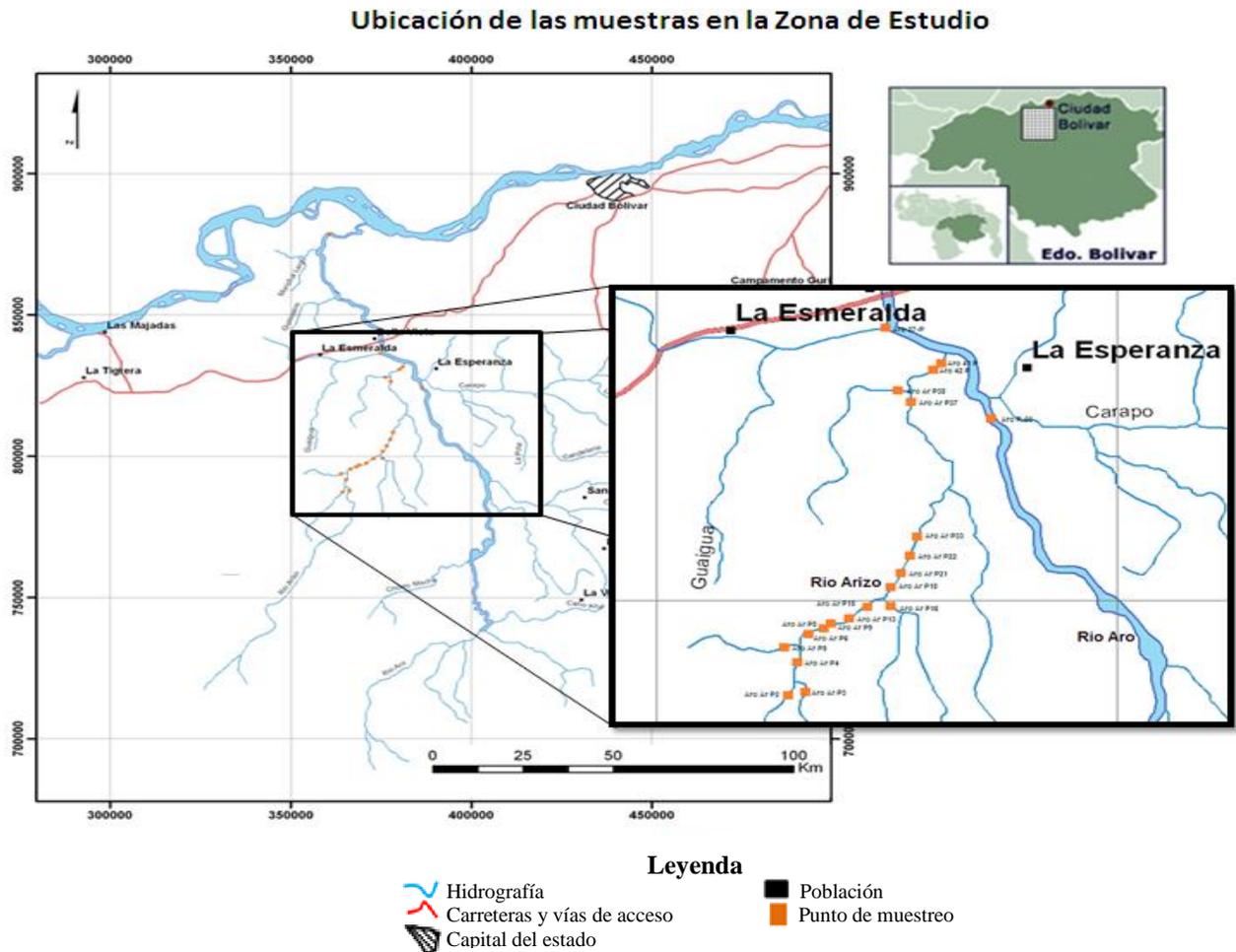


Figura 8. Ubicación de las muestras en la zona de estudio (Modificado de Sifontes, 2009).

Tratamiento físico de las muestras

El tratamiento físico de las muestras consistió en varios pasos, los cuales son mostrados más detallados en la figura 9, primero cada una de las muestras fue



homogeneizada, por medio de una disgregación manual de todas aquellas masas aglomeradas que puedan existir. Seguido, las muestras se tamizaron separándolas en fracciones de distintos tamaños de grano, como se muestra en la figura 9. De todas las fracciones que se obtendrán de cada muestra, se seleccionaron las que corresponden a un tamaño de grano de arena fina (0,177-0,125 mm), con la excepción de una de las muestras para ver la distribución de los elementos de interés, en las distintas fracciones de tamaño de grano. Para este fin, se seleccionaron todas las fracciones de dicha muestra (Figura 10).

Por último las fracciones correspondiente a 0,177-0,125 mm, así como todas las fracciones de la muestra seleccionada para determinar la distribución elemental en los distintos tamaño de grano, fueron llevadas a una columna de vidrio con una longitud de aproximadamente un metro (Figuras 11 y 12), en donde el medio de suspensión fue agua se separó por vía hidrodinámica, los minerales pesados basándose en la acción de la gravedad, la contracorriente del fluido en conjunto con la densidad que presenten los minerales que conformen el sedimento. Posteriormente las fracciones densas y livianas separadas fueron recolectadas y secadas en una estufa a 60 °C para ser pesadas en seco.

Preparación de las muestras para el análisis químico

La determinación de la concentración de los elementos Th, U y REE se realizó por análisis por activación neutrónica (Apéndice 1). Para éste fin, se procedió a tomar una alícuota de 0,5 g de la fracción de minerales pesados (obtenidas por la separación hidrodinámica) que luego fue mezclada y homogeneizada con 1,5 g de cuarzo molido. Hecho esto, las muestras fueron empacadas y rotuladas, para ser enviadas, para su análisis químico, al laboratorio Activation Laboratories Ltd (Actlabs) en Ancaster, Ontario, Canadá.

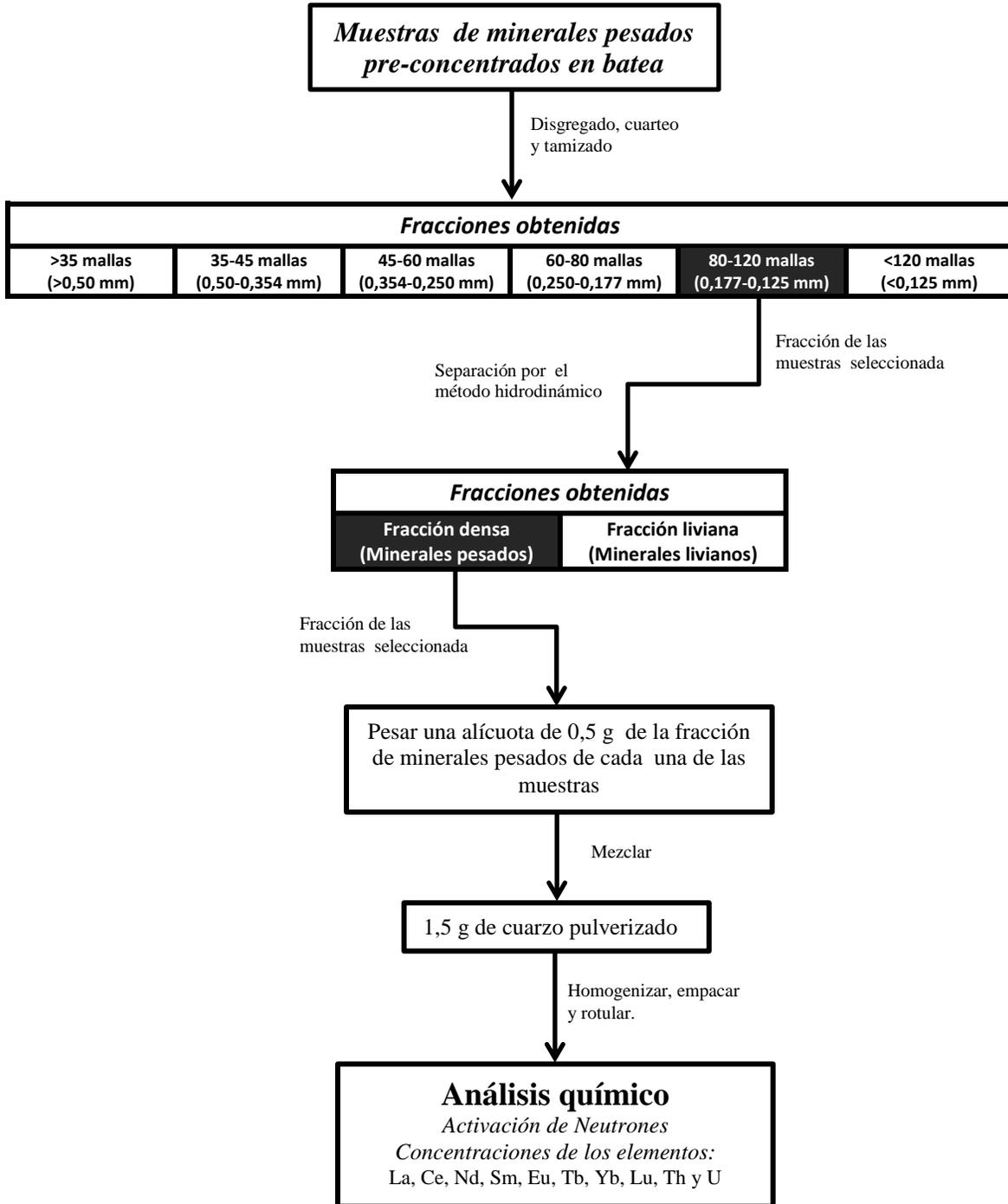


Figura 9. Esquema de procedimientos físicos de las muestras de sedimentos pre-concentradas con batea en campo.

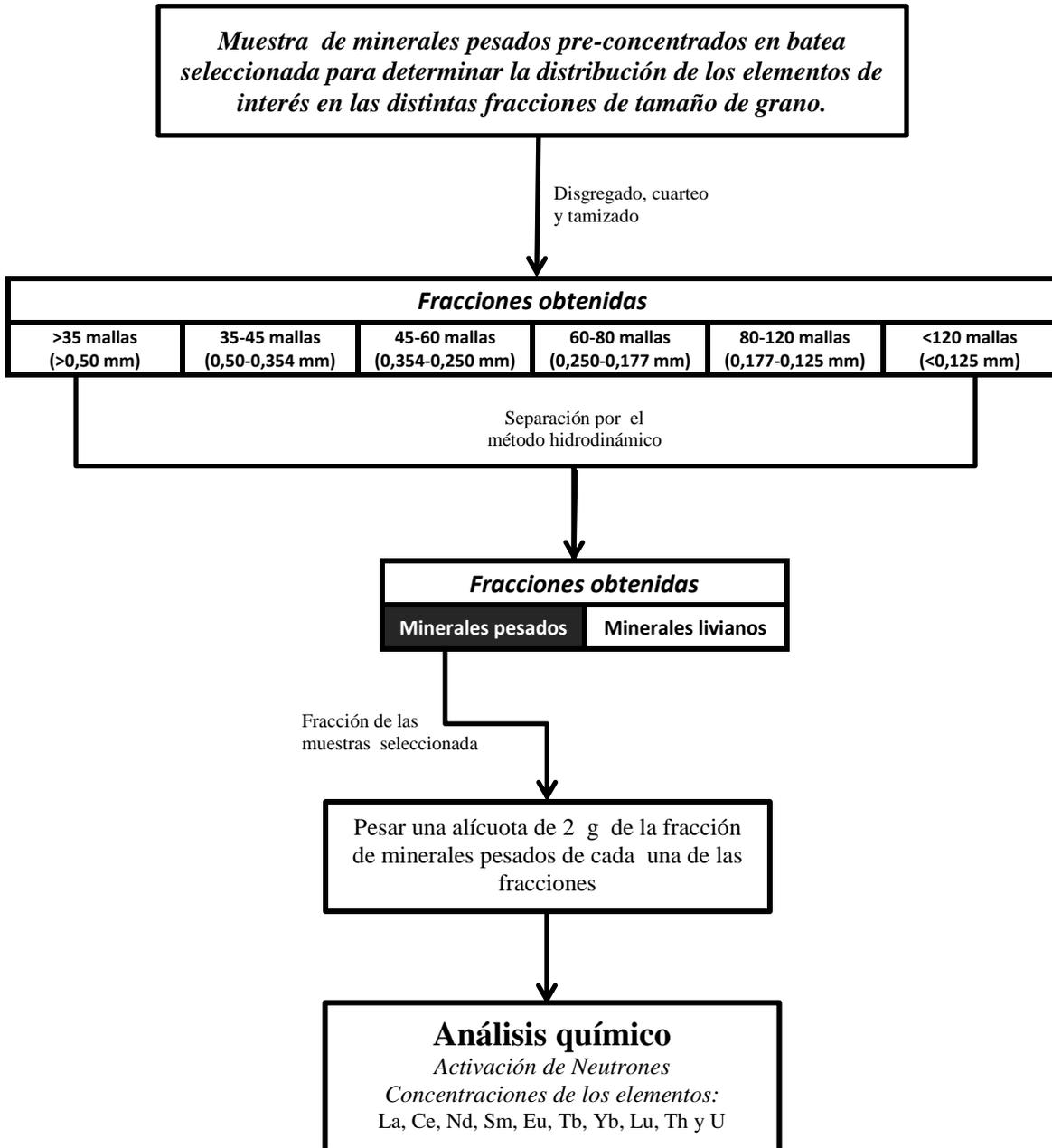


Figura 10. Esquema de procedimientos físicos de las muestras de sedimentos pre-concentradas con batea en campo seleccionada para determinar la distribución de los elementos de interés en las distintas fracciones de tamaño de grano.



Figura 11. Imagen de la columna de separación hidrodinámica.

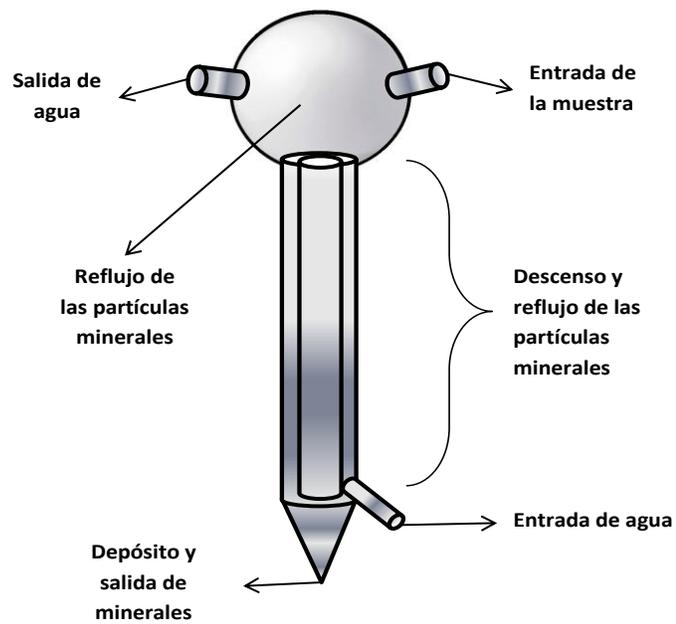


Figura 12. Esquema de la columna de separación hidrodinámica.



Análisis mineralógico

El análisis mineralógico se realizó de dos formas (Figura 13), utilizando un análisis visual mediante una lupa marca LEICA y la técnica de difracción de rayos X (DRX) por medio del método del polvo (Apéndice 2).

El análisis visual como ya se mencionó, se realizó utilizando una lupa de marca LEICA, modelo MZ12 (Figura 14). Se seleccionaron 3 muestras de minerales pesados ya separadas con anterioridad, por el método hidrodinámico (fracción 0,177-0,125 mm de tamaño de grano). En este procedimiento se observaron las características físicas más resaltantes de los minerales, tales como: color, brillo, hábito, fractura, esfericidad, redondez, entre otras. Luego para la identificación de los mismos, se empleó el Atlas Fotográfico de Minerales Detríticos (Pierre, 1978), comparando los minerales vistos a traves de la lupa con las fotografías contenidas en el atlas. De esta manera, se precedió a agrupar los minerales según sus similitudes en el hábito, color, brillo y fractura. Así, al mismo tiempo, identificar la relación de redondez y esfericidad siendo éstas características un buen indicio de la madurez de un sedimento y condiciones de depositación en el momento de su acumulación respectivamente (Pettijohn, 1975).

Por su parte, los análisis de difracción de rayos X de los lo minerales pesados, consistió en seleccionar 6 muestra previamente separados por el método hidrodinámico (incluyendo las utilizadas en el análisis visual), realizando el análisis por difracción de rayos X, utilizando método del polvo. Cada muestra fue pulverizada en un mortero de ágata, hasta alcanzar un tamaño de grano muy fino ($<75 \mu\text{m}$) logrando que éstas fuesen lo suficientemente homogéneas, para luego ser incorporadas al porta muestra e introducidas al difractómetro. Una vez obtenido el difractograma, éste fue elucidado a través del programa EVA. El equipo utilizado fue un difractómetro marca BRUKER-AXS, modelo D8 ADVANCE de anticátodo de Cu (Figura 15).

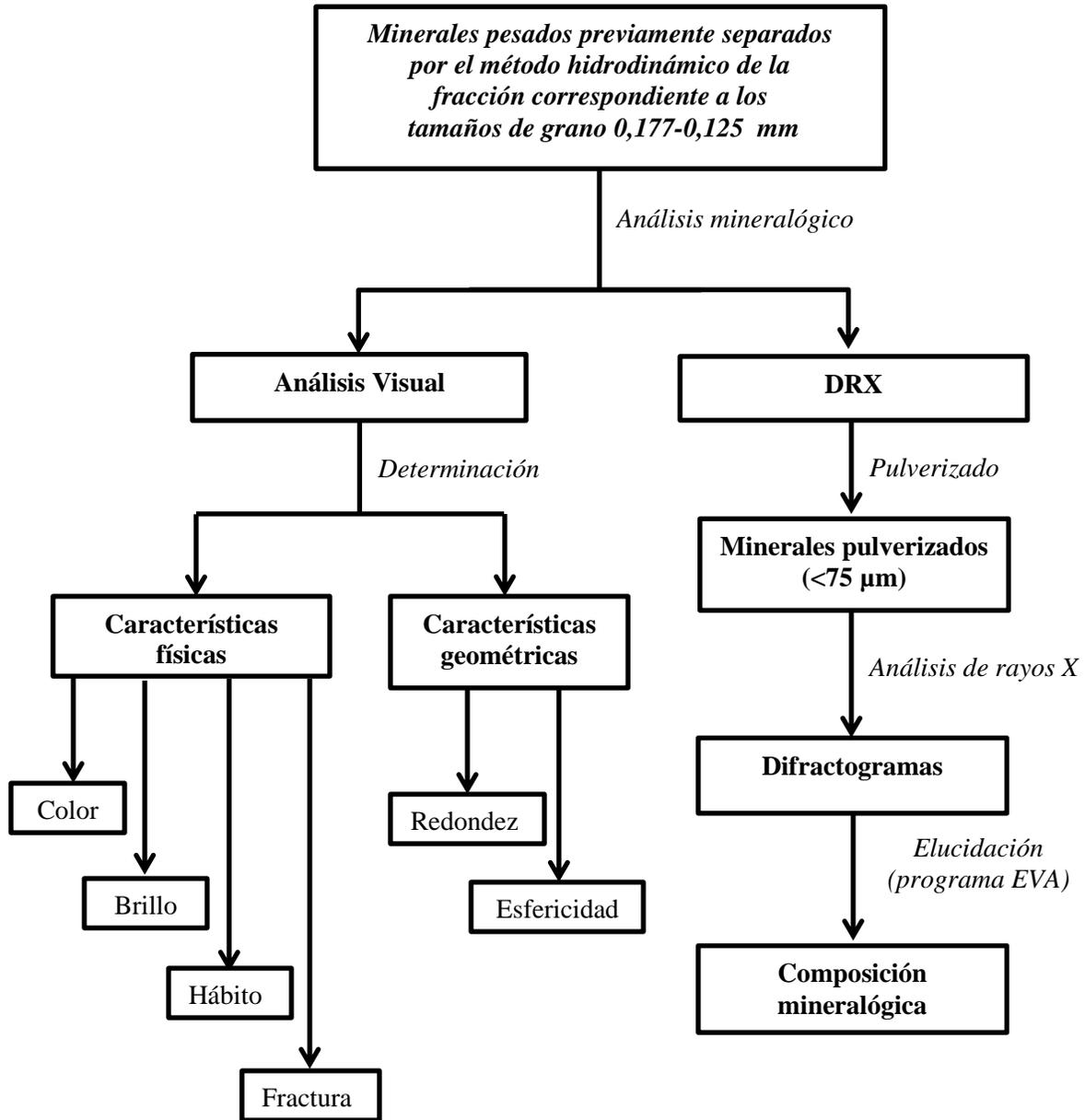


Figura 13. Esquema experimental para el análisis mineralógico de las muestras de minerales pesados de la fracción 0,177-0,125 mm.



Figura 14. Lupa marca LEICA, modelo MZ12.



Figura 15. Difractómetro de rayos X, marca Bruker, modelo D8 Advance.



Tratamiento de los datos

Los datos obtenidos del análisis, por activación neutrónica, fueron plasmados en tablas expresando la concentración de los elementos Th, U y REE de todas las muestras seleccionadas para este Trabajo Especial de Grado. Las tablas fueron realizadas utilizando Microsoft Excel 2010 y para el tratamiento estadístico “Statistica 6.0”.

La determinación de la calidad de los datos está representada por el coeficiente de variación (CV).

$$CV = S/X \cdot 100\% \quad (S = \text{desviación estándar}, X = \text{promedio})$$

Siendo utilizado el CV para tres casos distintos:

- Muestras réplicas introducidas por el propio laboratorio (Actlabs) y comparado con los valores recomendables, con la finalidad de llevar un control de la exactitud.
- Muestras réplicas de una misma muestra, con diferentes nomenclaturas, introducidas con la finalidad de controlar la precisión de los datos arrojados por el laboratorio.
- Muestras réplicas tomadas en un mismo punto de muestreo en campo, para determinar la variabilidad de los elementos en los tipos de muestras recolectadas. Es decir, la variabilidad debida a las diferencias naturales de muestras tomadas en un mismo lugar.

Estas estimaciones están representadas en las tablas 23, 24 y 25 en el apéndice 8, siendo interpretados se puede indicar que:

Los errores analíticos estimados para las muestras de los minerales pesados de los sedimentos del río Arizo varían de 1 a 13% (Tabla 23). Considerando esto se estima



aplicar a la investigación un máximo de 13% de error analítico para la concentración de los elementos estudiados. El intervalo de error analítico se puede confirmar al observar los datos comparativos entre muestras de referencia medidas y los valores aceptados presentados en la tabla 23.

En lo que respecta a la precisión, la variabilidad promedio estimada para las muestras de minerales pesados, es de alrededor de 13,62%. Sólo pocos elementos presentan valores extremos, por ejemplo: el Fe con 0,68% o el Lu con 31,2%. Siendo en general aceptable la proximidad entre las indicaciones o los valores medidos obtenidos en las muestras réplicas.

La variación de las concentraciones de los elementos de las muestras tomadas en un mismo sitio equivalente al mismo tiempo (Tabla 25), presenta un promedio de coeficiente de variación de alrededor de 22%, asociando este valor a las diferencias naturales de muestras en la zona de muestreo.



PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación se presentan y explican los resultados obtenidos en lo que correspondió a la etapa experimental del presente Trabajo Especial de Grado. Ésto, basado en el análisis por activación neutrónica (AAN) en los laboratorios de Activation Laboratories Ltd (ACTLABS), Ontario, Canadá, de 21 muestras de minerales pesados, que fueron recolectadas a lo largo del caudal del río Arizo (Afluente del río Aro). A partir de dichos análisis se obtuvieron las concentraciones de los elementos pertenecientes a las REE (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb y Lu) y los elementos Th, U, Au, Ag, As, Ba, Br, Ca, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Hg, Ir, Mo, Na, Ni, Rb, Sb, Sc, Se, Sr, Ta, W y Zn, estos últimos, en muchos casos, presentan valores relativos, ya que sus concentraciones se encuentran por debajo del límite de detección de la técnica de AAN (Tablas 21 y 22, apéndice 5).

Considerando también las relaciones determinadas en la separación granulométrica de los sedimentos, con la relación de minerales pesados y minerales livianos obtenida en las muestras, se logre entender más los ambientes de sedimentación, así como la acción hidráulica en los cursos de agua.

Adicionalmente, para obtener una perspectiva más clara de la litología fuente de los sedimentos de la cuenca del río Arizo, se realizaron análisis de difracción de Rayos X (DRX) empleando el método del polvo. Previo a análisis visual, utilizando una lupa de marca LEICA. Se observaron las características físicas más resaltantes de los minerales que conforman los sedimentos, tales como: color, brillo, hábito, fracturas, esfericidad y redondez. Ésto para reconocer los minerales presentes en los sedimentos, las alteraciones sufridas por los granos y partículas durante su transporte y además, las características propias de cada mineral.



Sedimentos

En la tabla 10, se representan la distribución granulométrica obtenida para varias muestras de sedimentos del río Arizo, notando distribuciones muy similares y simétricas (Figuras 16, 17, 18, 19 y 20), siendo el tamaño de grano predominante (30-45%) el correspondiente a la fracción de arena media-fina (0,250-0,177 mm), con una baja proporción en sedimentos tipo arena muy gruesa y arena muy fina (2-16%).

Tabla 10. Pesos de las distintas fracciones ($g \pm 0,01$)

Muestras	Distintas fracciones de tamaños de grano (pesos en $g \pm 0,01$)						Total
	>35 mallas (>0,5 mm)	35-45 mallas (0,50-0,345 mm)	45-60 mallas (0,345-0,25 mm)	60-80 mallas (0,25-0,177 mm)	80-120 mallas (0,177-0,125 mm)	<120 mallas (<0,125 mm)	
Aro 41-P	51,47	40,40	45,69	85,50	42,43	25,26	290,74
Aro 42-P	60,47	50,45	90,21	124,30	39,12	15,09	379,64
Aro 27-P	45,42	65,89	235,33	781,51	596,42	70,04	1794,61
Aro Ar-P4	12,59	32,95	124,12	534,37	385,04	57,36	1146,43
Aro Ar-P15	35,60	47,34	86,93	241,46	95,23	30,14	536,70

Ésto es debido a que los sedimentos fueron recolectados en sitios donde el material predominante es arena y a que, probablemente, en la zona, la acción hidráulica y acción abrasiva hacen que este tipo de muestras presenten esa distribución (Pettijhon, 1975 en Herrera, 2004). Por otro lado, el autor indica que el predominio en el tamaño de grano de arena media-fina, no sólo se debe a las condiciones hidrodinámicas de la corriente, sino que además, debe ser indicativo del tamaño de grano característico presente en material parental.

Se puede indicar de forma más precisa, que existen dos grupos de tendencias, una correspondiente a las muestras Aro 41-P y Aro 42-P (Figura 16 y 17) y otra correspondiente a las muestras Aro 27-P, Aro Ar-P4 y Aro Ar-P15 (Figuras 18, 19 y 20 respectivamente). En lo que respecta a las muestras de sedimentos Aro 41-P y Aro 42-P, éstas arrojan una alta proporción en la fracción tamaño arena muy gruesa (>0,5 mm), arena gruesa (0,50-0,345 mm) y arena media (0,345-0,25 mm). Dichas muestras fueron recolectadas en el salto Arizo (Tabla 9), que corresponden a la intersección del río Arizo con el río Aro, presentando en esta zona, una energía en el caudal del río, lo



suficientemente alta para permitirle la capacidad de transportar sedimentos de mayor tamaño y de mayor densidad.

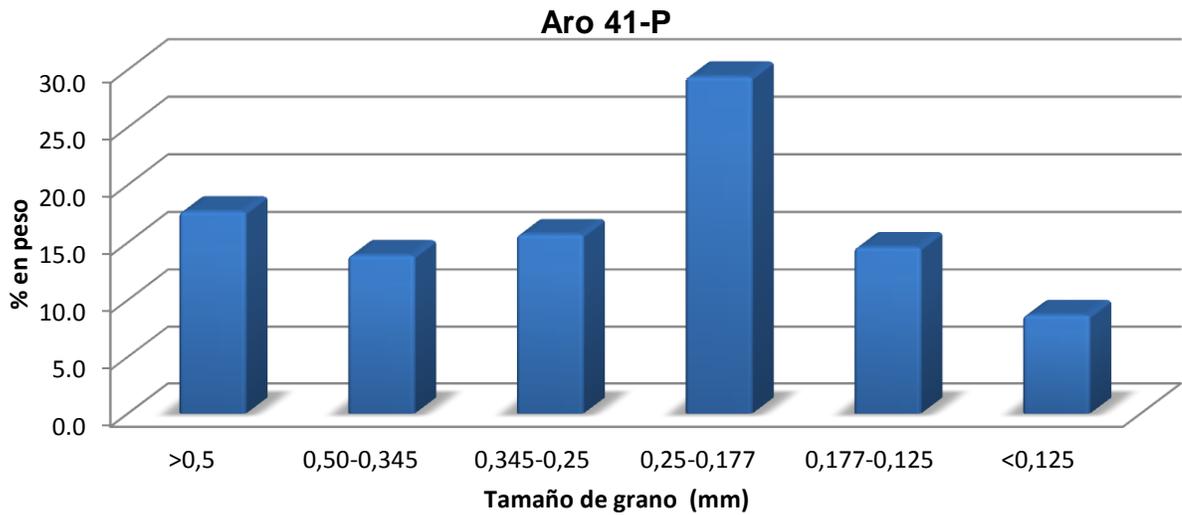


Figura 16. Distribución granulométrica obtenida de los sedimentos pre-concentrados con batea en campo de la muestra Aro 41-P.

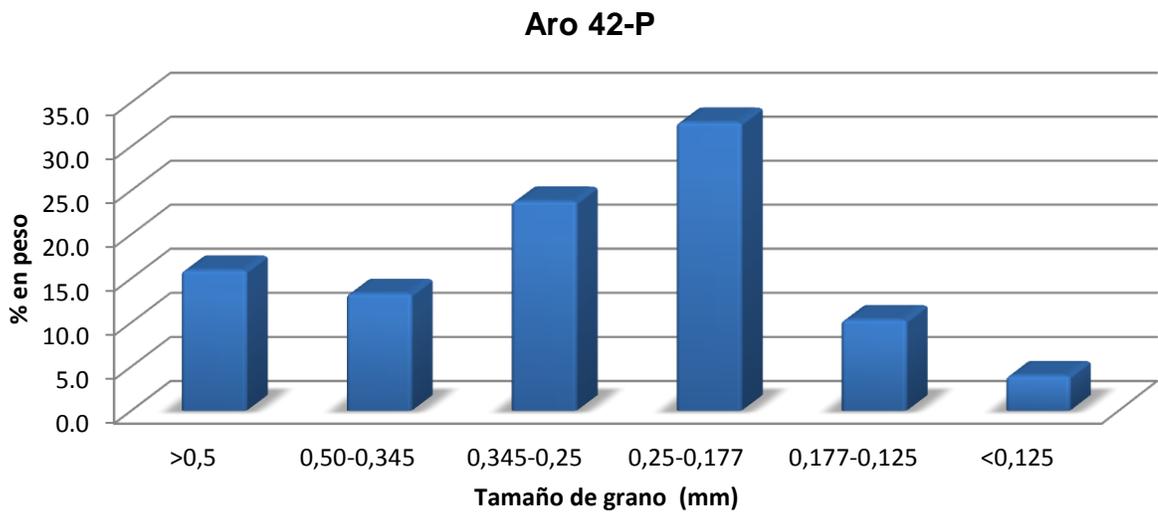


Figura 17. Distribución granulométrica obtenida de los sedimentos pre-concentrados con batea en campo de la muestra Aro 42-P.



Por otro lado, las muestras Aro 27-P, Aro Ar-P4 y Aro Ar-P15 revelan una alta proporción de material de tamaños correspondientes a 0,250-0,177 mm y 0,177-0,125 mm, con porcentajes en peso que van desde 40 a 45% y 15 a 32% respectivamente. Ésto es debido a que dichas muestras fueron colectadas en sitios donde el material dominante es tamaño arena media y arena fina.

Cabe destacar que la muestra de sedimentos Aro Ar-P15 (Figura 20) fue recolectada en una zona donde predominan las arenas, sin embargo, el tipo de distribución mostrada es bastante similar a las que fueron colectadas donde predominan las arenas muy gruesas y arenas gruesas, ya que presentan concentraciones elevadas de éstas fracciones de mayor tamaño de grano. Esto puede ser debido al proceso de pre-concentrado con batea.

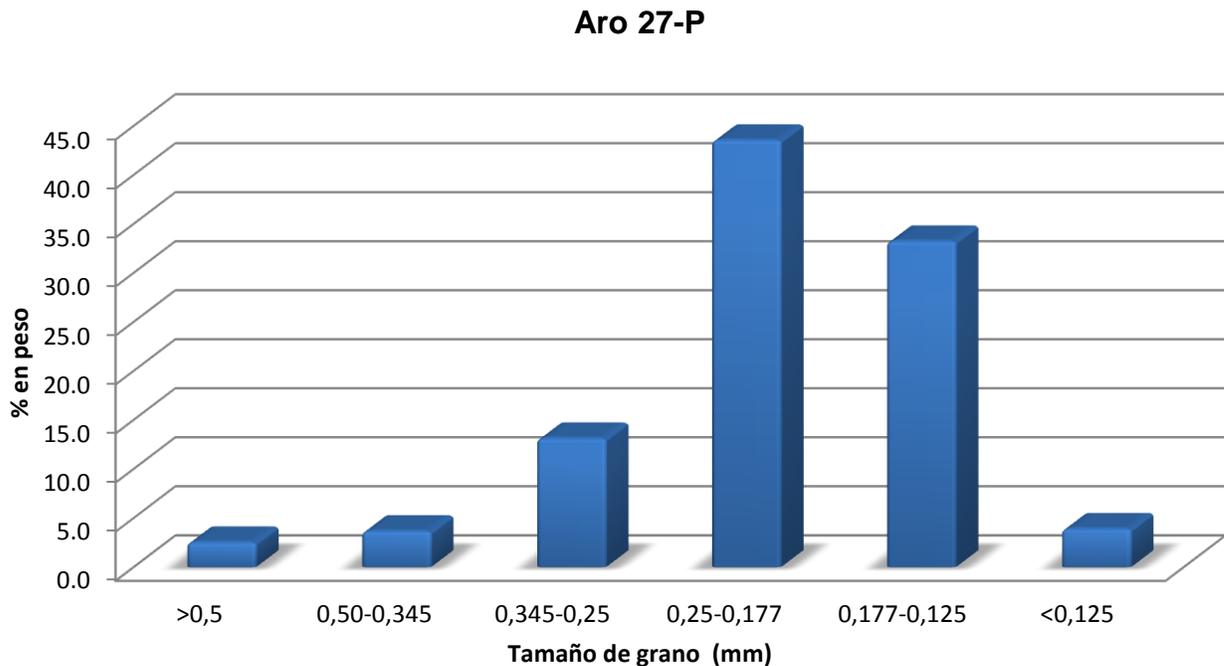


Figura 18. Distribución granulométrica obtenida de los sedimentos pre-concentrados con batea en campo de la muestra Aro 27-P.



Aro Ar-P4

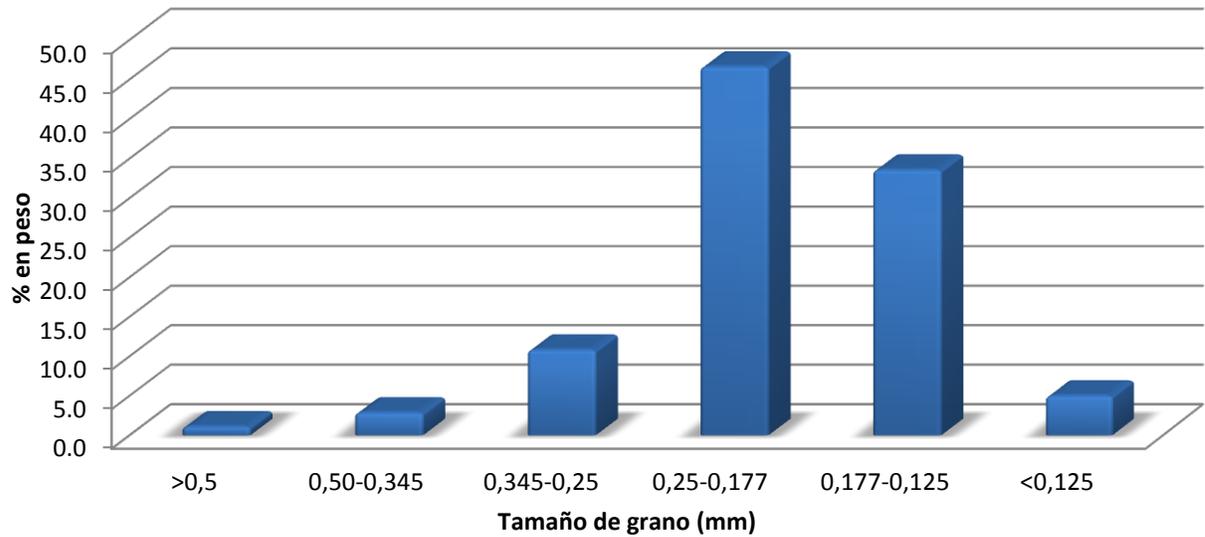


Figura 19. Distribución granulométrica obtenida de los sedimentos pre-concentrados con batea en campo de la muestra Aro Ar-P41.

Aro Ar-P15

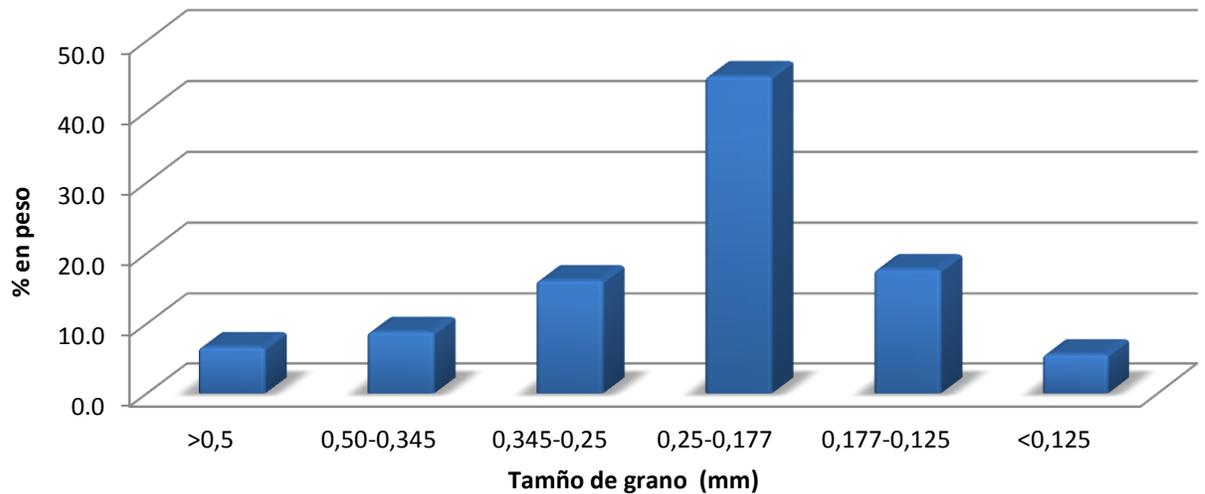


Figura 20. Distribución granulométrica obtenida de los sedimentos pre-concentrados con batea en campo de la muestra Aro Ar-P15.



Minerales pesados

La tabla 11, muestra la relación en peso los de los minerales pesados y minerales livianos obtenida para la muestra Aro-27P, luego de la separación hidrodinámica de todas las fracciones de tamaño de grano.

Tabla 11. Pesos obtenidos de la separación hidrodinámica de la muestra Aro-27P para todas las fracciones de tamaño de grano (g \pm 0,0001).

Fracciones	Minerales pesados (g)	Minerales Livianos (g)	Total (g)	Minerales pesados (%)	Minerales livianos (%)
Aro-27P (>0,5 mm)	10,7885	51,0856	61,8741	17,44	82,56
Aro-27P (0,5-0,345 mm)	13,1108	50,6042	63,715	20,58	79,42
Aro-27P (0,345-0,250 mm)	75,3143	19,8935	95,2078	79,11	20,90
Aro-27P4 (0,250-0,177 mm)	91,1641	14,5195	105,6836	86,26	13,74
Aro-27P5 (0,177-0,125 mm)	49,6528	11,4441	61,0969	81,27	18,73
Aro-27P6 (<125 mm)	30,4807	10,8124	41,2931	73,82	26,19

Se nota una mayor proporción de los minerales pesados en las fracciones de menor tamaño de grano (Figura 21), esto se debe, como indica Morton et al. (1994), al efecto hidráulico, el cual opera durante el transporte y está controlado por las condiciones del régimen de flujo presente en la zona. El escogimiento de los minerales pesados por efecto hidráulico depende de su forma, tamaño y densidad.

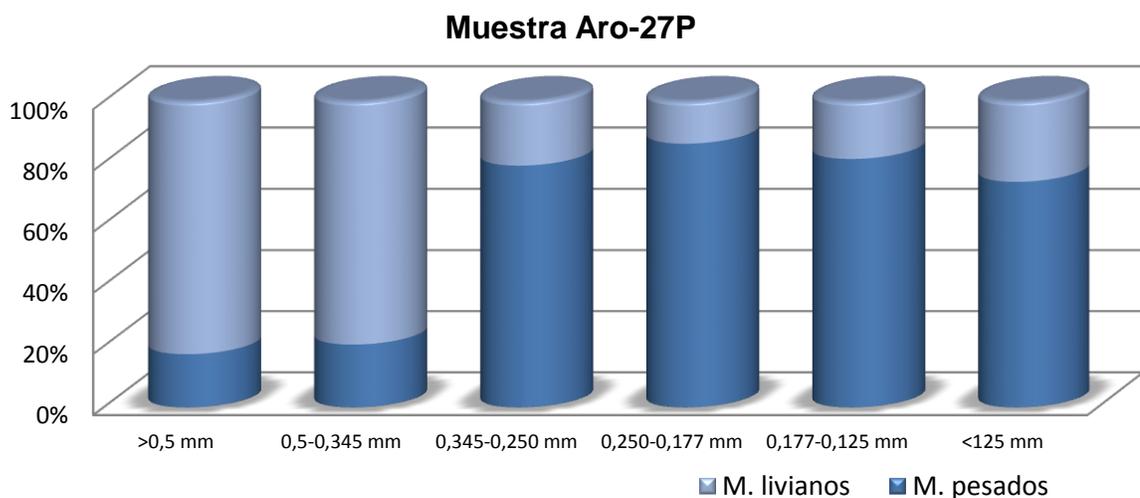


Figura 21. Concentración de los minerales pesados y minerales livianos para todas las fracciones de tamaño de grano de la muestra Aro-27P.



El enriquecimiento de los minerales pesados (entre 60 y 80 %) en las fracciones menores a la correspondiente al tamaño arena media a fina (0,250-0,177 mm), es evidencia de la relación hidráulica existente en la zona de estudio, la cual siendo la energía suficiente para permitir la pre-concentración de los minerales pesados en éstas fracciones de tamaño de grano.

En la tabla 12 son mostrados los pesos y porcentajes de los minerales obtenidos luego de realizar la separación hidrodinámica en la fracción 0,177-0,125 mm, para cada una de las muestras de sedimentos previamente pre-concentradas en campo.

Tabla 12. Pesos obtenidos de la separación hidrodinámica de las muestras para las fracciones de tamaño de grano 0,177-0,125 mm (g \pm 0,0001).

Minerales Pesados (g)	Muestras	Minerales Livianos (g)	Total (g)	Minerales pesados (%)	Minerales livianos (%)
25,1571	Aro ArP2	53,7127	78,8698	31,90	68,10
29,8610	Aro ArP3	51,9218	81,7828	36,51	63,49
67,5182	Aro ArP4	42,0961	109,6143	61,60	38,40
28,1907	Aro ArP5	25,3977	53,5884	52,61	47,39
31,3808	Aro ArP6	46,1142	77,4950	40,49	59,51
44,4836	Aro ArP8	34,4603	78,9439	56,35	43,65
16,4537	Aro ArP9	22,0371	38,4908	42,75	57,25
16,1490	Aro ArP13	21,1682	37,3172	43,27	56,73
37,6515	Aro ArP15	17,6231	55,2746	68,12	31,88
15,6994	Aro ArP16	13,8615	29,5609	53,11	46,89
33,8635	Aro ArP18	24,1632	58,0267	58,36	41,64
32,5335	Aro ArP21	11,5871	44,1206	73,74	26,26
56,0464	Aro ArP22	17,2083	73,2547	76,51	23,49
77,0847	Aro ArP33	14,0972	91,1819	84,54	15,46
17,3202	Aro ArP37	26,1572	43,4774	39,84	60,16
26,6702	Aro ArP38	28,2352	54,9054	48,57	51,43
99,7775	Aro 41P	20,4624	120,2399	82,98	17,02
31,8611	Aro 42P	15,8931	47,7542	66,72	33,28
15,6098	Aro 44P	12,4026	28,0124	55,72	44,28
26,4508	Aro P-60	71,7227	98,1735	26,94	73,06



Para todas las muestras de sedimentos pre-concentradas en campo, en la fracción de tamaño de grano correspondiente a 0,177-0,125 mm, presentan altas concentraciones de minerales pesados (Figura 22). Siendo en su mayoría, valores que están por encima del 40% y alcanzando en algunas muestras, cifras que superan el 80% de concentración de los minerales pesados. Estos resultados son posiblemente un buen indicativo de una roca fuente con alta concentraciones de minerales pesados, ya que así permitiría una mayor disponibilidad de estos minerales en los sedimentos generados por los procesos de meteorización y transporte, a pesar que durante la movilización, los minerales están sujetos a una serie de procesos de desgaste donde la abrasión parece ser el factor más importante, afectando la abundancia relativa de aquellos minerales con diferente estabilidad mecánica (Morton et al., 1999).

Distribución de los minerales de las muestras en la fracción de tamaño de grano 0,177-0,125 mm

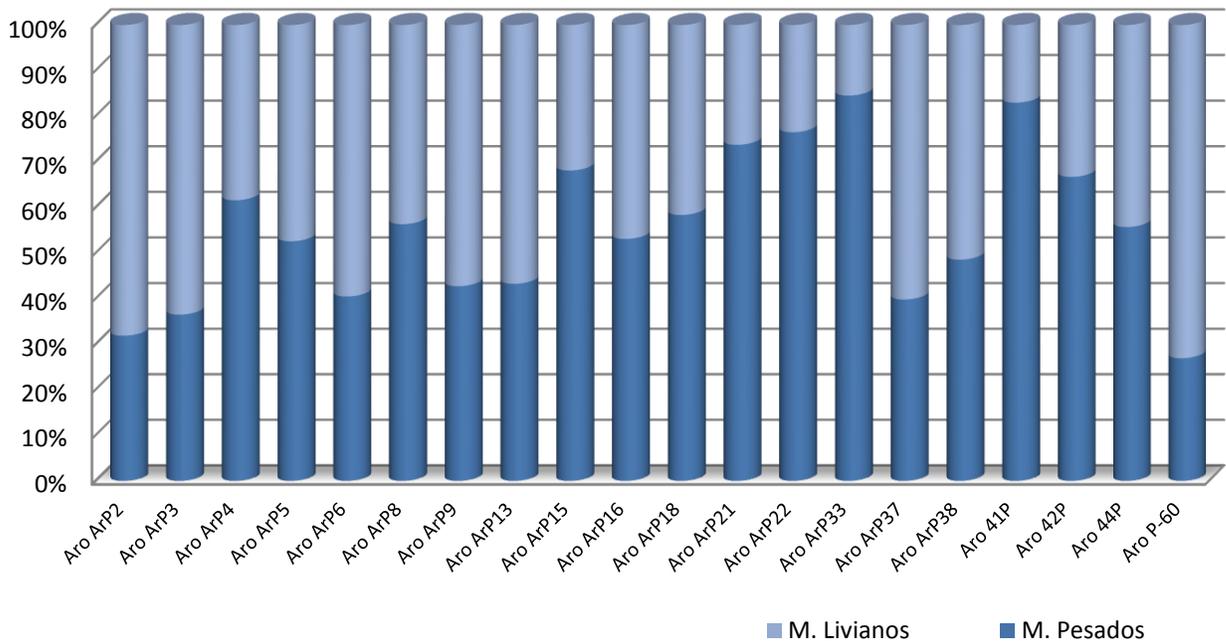


Figura 22. Distribución de las concentraciones de los minerales pesados de todas las muestras de la fracción 0,177-0,125 mm.



Análisis mineralógico

El análisis consistió en la visualización por medio de una lupa y por la técnica DRX. En muestras de las fracciones 0,177-0,125 mm de los minerales pesados. Por medio del análisis de DRX realizado a 6 muestras, se lograron determinar los siguientes minerales: ilmenita, monacita, circón y hematita (Figuras 31 hasta la 36, apéndice 3). Adicionalmente, por medio del análisis visual con la lupa, realizado a tres de estas muestras, se determinaron también los minerales: cuarzo y magnetita, este último gracias a su propiedad magnética, ya que es el único mineral que se puede aislar con el uso de un imán (Carver, 1971 en Quevedo, 2009). Las características físicas de cada mineral observadas en las muestras por medio del análisis visual (Figuras 37, 38 y 39, apéndice 4), se muestran en las tablas 13, 14 y 15.

Tabla 13. Características físicas de los minerales presentes en la muestra Aro Ar-P2.

Nombre	Color	Brillo	Diafanidad	Habito	Fractura	Esfericidad	Redondez
Ilmenita	Negro	Metálico	Opaco	Masivo	Irregular, concoidea	Baja	Anguloso
Monacita	Incoloro, amarillento, anaranjado, castaño rojizo	Resinoso	Traslucido	Masivo	Concoidea, irregular	Baja-media	Subredondeado
Circón	Incoloro, amarillento, Anaranjado	Adamantino, resinoso	Traslucido	Prismático, masivo	Concoidea	Baja	Subanguloso
Magnetita	Negro, rojo	Metálico	Opaco	Masivo	Irregular	Baja	Anguloso-subanguloso
Cuarzo	Incoloro	Vítreo	Traslucido	Prismático, masivo	Concoidea	Baja	Subanguloso-subredondeado



Tabla 14. Características físicas de los minerales presentes en la muestra Aro Ar-P15.

Nombre	Color	Brillo	Diafanidad	Habito	Fractura	Esfericidad	Redondez
Ilmenita	Negro	Metálico	Opaco	Masivo	Irregular, concoidea	Baja	Subanguloso
Monacita	Amarillento, anaranjado	Resinoso	Traslucido	Masivo	Concoidea, irregular	Baja-media	Subredondeado
Circón	Amarillento, Anaranjado	Adamantino, resinoso	Traslucido	Prismático, masivo	Concoidea	Baja-media	Subanguloso
Magnetita	Negro, rojo	Metálico	Opaco	Masivo	Irregular	Baja	Anguloso-subanguloso
Cuarzo	Incoloro	Vítreo	Traslucido	Prismático, masivo	Concoidea	Baja	Subanguloso

Tabla 15. Características físicas de los minerales presentes en la muestra Aro 42-P.

Nombre	Color	Brillo	Diafanidad	Habito	Fractura	Esfericidad	Redondez
Ilmenita	Negro	Metálico	Opaco	Masivo	Irregular, concoidea	Baja	Subanguloso
Monacita	Incoloro, amarillento, anaranjado, castaño rojizo	Resinoso	Traslucido	Masivo	Concoidea, irregular	Baja-media	Subredondeado-redondeado
Circón	Amarillento, anaranjado, rojo claro	Adamantino, resinoso	Traslucido	Prismático, masivo	Concoidea	Baja-media	Subredondeado
Magnetita	Negro, rojo	Metálico	Opaco	Masivo	Irregular	Baja	Anguloso-subanguloso
Cuarzo	Incoloro	Vítreo	Traslucido	Prismático, masivo	Concoidea	Baja-media	Subanguloso
Hematita	Negro, gris y rojo	Metálico	Opaco	Masivo	Concoidea, Irregular	Baja	Subanguloso

Los minerales, ilmenita, monacita, circón, magnetita y cuarzo, se encuentran constantemente en las tres muestras, a excepción de la muestra Aro 42-P que adicionalmente presenta hematita. Estas asociaciones mineralógicas son indicativas de que probablemente los sedimentos provienen de una litología félsica (Dana, 2003 y Quevedo, 2009).



La esfericidad en los sedimentos es de media a baja, lo cual indica que éstos han sufrido poca alteración física debido a la erosión, indicando, además, que no han recorrido una gran distancia, una vez incorporados al sistema fluvial (Herrera, 2004). Las partículas de poca esfericidad, tienden a tener menor desplazamiento en los sistemas fluviales en comparación con las partículas más esféricas; así, éstas presenten igual volumen y densidad (Pettijhon, 1975 en Herrera, 2004).

En lo que respecta a la redondez presentada por los sedimentos, son por lo general, subanguloso y subredondeados, indicando efectos típicos de desgaste ya que las aristas y vértices han sido redondeados manteniendo la forma original del grano, esto quiere decir, que la historia abrasiva de dichos sedimentos ha sido corta y que por ello se muestran poco redondeados (Pettijhon, 1975 en Herrera, 2004). Sin embargo, es bueno considerar que los minerales también están sujetos a una estabilidad mecánica intrínseca de cada mineral, frente a los procesos de erosión y abrasión. Así, los granos de minerales que presentan un buen clivaje y que además tienen una dureza baja, tienden a desintegrarse más rápido que los de hábito prismático y de mayor dureza (Morton et al., 1994), como es el caso de la monacita presente en las muestras, ya que en comparación al resto de los minerales, en ésta se observa una mayor redondez y esfericidad a pesar de ser un mineral resistente.

Luego de los análisis mineralógicos se le puede atribuir a la monacita (La,Ce,Nd,Th...)PO₄, ser la responsable principal del enriquecimiento de los REE en los minerales pesados presentes en los sedimentos del río Arizo. Siendo ésta uno de los minerales de mena más importantes a nivel mundial para los REE (Housecroft et al., 2006).



Concentración de U, Th y REE en las distintas fracciones de tamaño de grano

La tabla 16 presenta las concentraciones obtenidas de U, Th y REE para la muestra Aro-27P en todas sus fracciones de tamaño de grano, determinadas mediante la técnica de análisis por activación neutrónica (AAN), notando un incremento de la concentración de los elementos al disminuir el tamaño de granos (Figura 23), a excepción de la fracción correspondiente al tamaño de grano >0,5 mm, que presenta altas concentraciones para ser la fracción de mayor tamaño.

Tabla 16. Concentración de U, Th y REE en la muestra Aro-27P en todas las fracciones de tamaño de grano.

Tamaño de la fracción (mm)	U (ppm)	Th (ppm)	La (ppm)	Ce (ppm)	Nd (ppm)	Sm (ppm)	Eu (ppm)	Tb (ppm)	Yb (ppm)	Lu (ppm)
	±0.5	±0,5	±1	±3	±10	±0.1	±0.2	±2	±0.2	±0.05
>0,5	35,8	1010	1160	2160	610	82,6	< 0.2	< 2	22,8	3,9
0,5-0,345	51,3	196	138	283	90	14,5	5,4	< 2	27	8,77
0,345-0,250	26	452	472	929	320	35,7	4	< 2	12,5	5,23
0,250-0,177	54,8	872	923	1750	450	68,5	< 0.2	< 2	23	4
0,177-0,125	71,6	1260	1720	4430	620	136	7,8	< 2	35,8	2,81
<0,125	94,8	1540	2180	5600	780	169	8	< 2	50,5	3,01

Las composiciones de U, Th y REE en los sedimentos están estrechamente relacionadas con el tamaño de grano, siendo generalmente enriquecidos en las fracciones más pequeñas (se detalla para cada REE en las Figuras 40, 41, 42 y 43, Apéndice 6), debido a la dilución por cuarzo y feldespato que ocurre en los sedimentos de mayor tamaño (Shou et al., 2002). Además, los minerales pesados ejercen un papel importante alojando en su estructura elementos traza, incluyendo U, Th y REE, ya que generalmente son resistentes a la meteorización y aparecen junto a filosilicatos en fracciones granulométricas inferiores a 0,125 mm (Pokrovsky & Schott, 2002 en González et al., 2008). Incluso después de la transformación o descomposición de los minerales que contengan a los REE, se sabe que estos son relativamente inmóviles y no se espera que abandonen el sistema, por lo tanto, éstos constituyentes liberados, inmóviles, pueden estar presentes como recubrimiento sobre los granos, debido que



con la disminución del tamaño de los mismos, aumenta el área superficial total de zonas donde se pueden incorporar los elementos inmóviles como recubrimientos (Pramond y Rajamani, 2001).

El hecho de que en la fracción $>0,5$ mm de los sedimentos de minerales pesados analizados, presente concentraciones de REE altas y que las REE pesadas estén relativamente menos concentradas que en el resto de las fracciones (Figura 23) sugiere que los minerales pesados asociados a esta fracción de tamaño de grano tales como la monacita son fases que concentran REE y preferentemente REE livianos (González et al., 2008). Además, es bueno considerar que la fracción $>0,5$ mm de los minerales pesados es la más representativa del material parental fuente, siendo derivados de una litología enriquecida principalmente en los REE. Probablemente, este tamaño de grano es el correspondiente al tamaño de los granos existente en la litología que dio origen a los sedimentos.

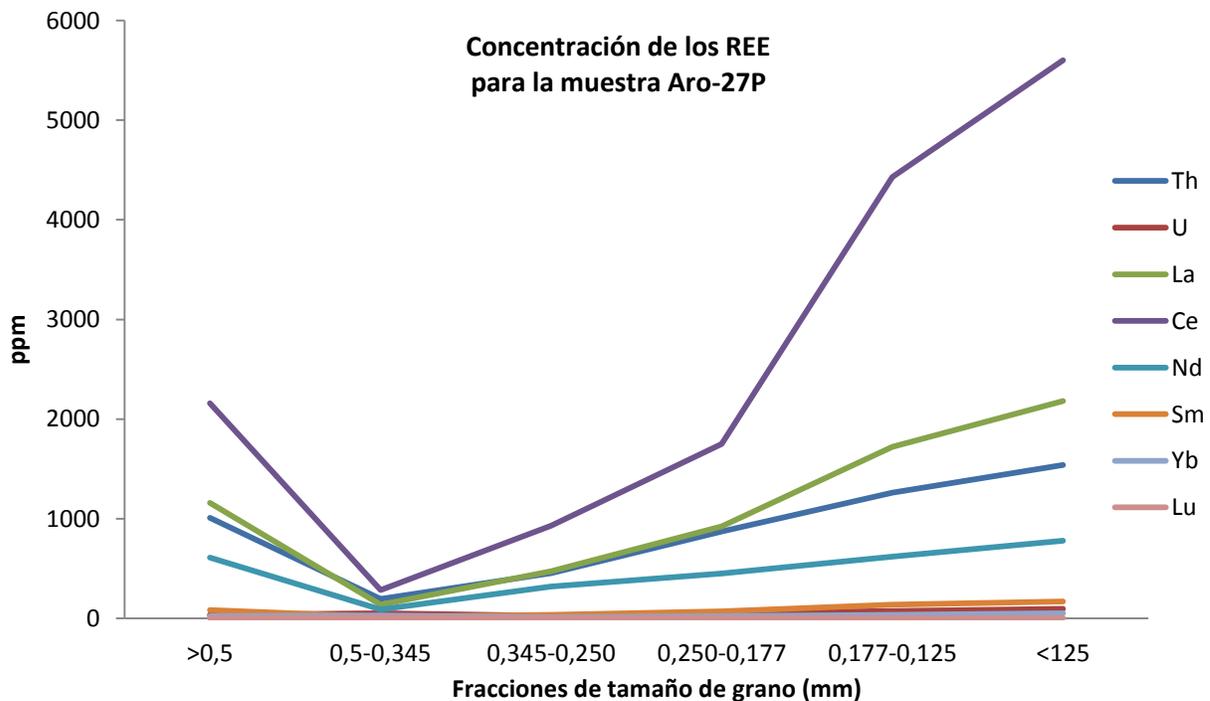


Figura 23. Distribución de la concentración U, Th y REE en todas las fracciones de tamaño de grano de la muestra Aro-27P.



Concentración de U, Th y REE de los minerales pesados en la fracción correspondiente a 0,177-0,125 mm

Las concentraciones de U, Th y REE obtenidas por medio de la técnica de activación de neutrones (AAN) en las muestras de los minerales pesados de la fracción 0,177-0,125 mm se muestran en la tabla 17.

Tabla 17. Concentraciones de U, Th y REE obtenidas en los minerales pesados de la fracción 0,177-0,125 mm.

Muestras	U (ppm) ±0.5	Th (ppm) ±0,5	La (ppm) ±1	Ce (ppm) ±3	Nd (ppm) ±10	Sm (ppm) ±0.1	Eu (ppm) ±0.2	Tb (ppm) ±2	Yb (ppm) ±0.2	Lu (ppm) ±0.05
Aro Ar- P2	129,2	4160	5600	9960	2960	339,6	19,2	<2	19,2	5,28
Aro Ar-P3	156,4	3732	5280	9280	3000	348	<0,2	<2	66,4	9,84
Aro Ar-P4	65,2	1504	2160	3896	1320	142,8	10,8	<2	28,4	8,28
Aro Ar- P5	112	2220	4564	6120	1800	214	16	<2	46	13,6
Aro Ar- P6	64,8	1880	3176	5240	1800	186	9,2	<2	19,2	5,56
Aro Ar- P8	124,8	2052	2532	4480	1360	188,8	18,4	<2	55,6	16,7
Aro Ar- P9	205,2	5480	9440	16160	3280	580	19,2	<2	50	2,92
Aro Ar- P13	43,6	1332	1812	3132	1040	107,6	11,6	<2	12	4,32
Aro Ar- P15	157,2	4440	8000	14400	2640	496	12,4	<2	41,2	1,36
Aro Ar- P16	93,6	2780	3732	6640	1840	230	9,6	<2	30,8	6,32
Aro Ar- P18	43,2	520	764	1332	480	43,2	<0,2	<2	19,6	6,4
Aro Ar- P21	67,6	2876	3468	6520	2280	238,8	14,8	<2	<0,2	5,36
Aro Ar- P22	27,6	352,4	448	892	320	37,2	<0,2	<2	9,2	4,36
Aro Ar- P33	48,8	1656	2016	3760	1480	144	11,6	<2	23,6	6,2
Aro Ar- P37	70	828	836	1780	840	91,6	11,6	<2	31,6	10,8
Aro Ar- P38	69,2	2300	2764	5440	2000	208	12	<2	20	7,88
Aro P-60	492	10040	12280	21600	4560	800	<0,2	<2	87,2	4,96
Aro 44-P	103,6	1884	2188	3900	1520	152,8	11,2	<2	26	7,64
Aro 41-P	102,8	3028	3588	6560	2160	268	17,2	<2	<0,2	8,96
Aro 42-P	79,2	3668	4440	8360	2840	318,8	18,4	<2	22,8	7,92
Promedio	110,0	2779,6	3954,4	6972,6	1976	256,76	11,16	-	30,44	7,232
VPRSA*	1	1,7	30	92	37	10	1,6	1,6	4	1,2

* Valor promedio de concentración rocas sedimentarias areniscas y arenas finas (VPRSA) tomado de Beus y Grigorian (1977).



Se observa que los elementos U, Th y REE, en los minerales pesados de los sedimentos del río Arizo, presentan concentraciones muy elevadas comparadas con el valor promedio de concentración en rocas sedimentarias, en particular en arenas finas (VPRSA) no mineralizadas (Beus y Grigorian, 1977), siendo el promedio de las concentraciones de REE obtenido en los minerales pesados, 100 veces superiores para los REE livianos y en algunas muestras llegando a superar los valores promedio para rocas sedimentarias tipo arenisca y sedimentos tamaños arenas finas sin mineralizar (Figura 24). Los REE pesados por otro lado, sus concentraciones también son elevadas superando más de 10 veces los valores del VPRSA, a excepción del Tb, ya que en las muestras analizadas su concentración se encuentra por debajo del límite de detección para la técnica de Análisis por Activación de Neutrones (AAN).

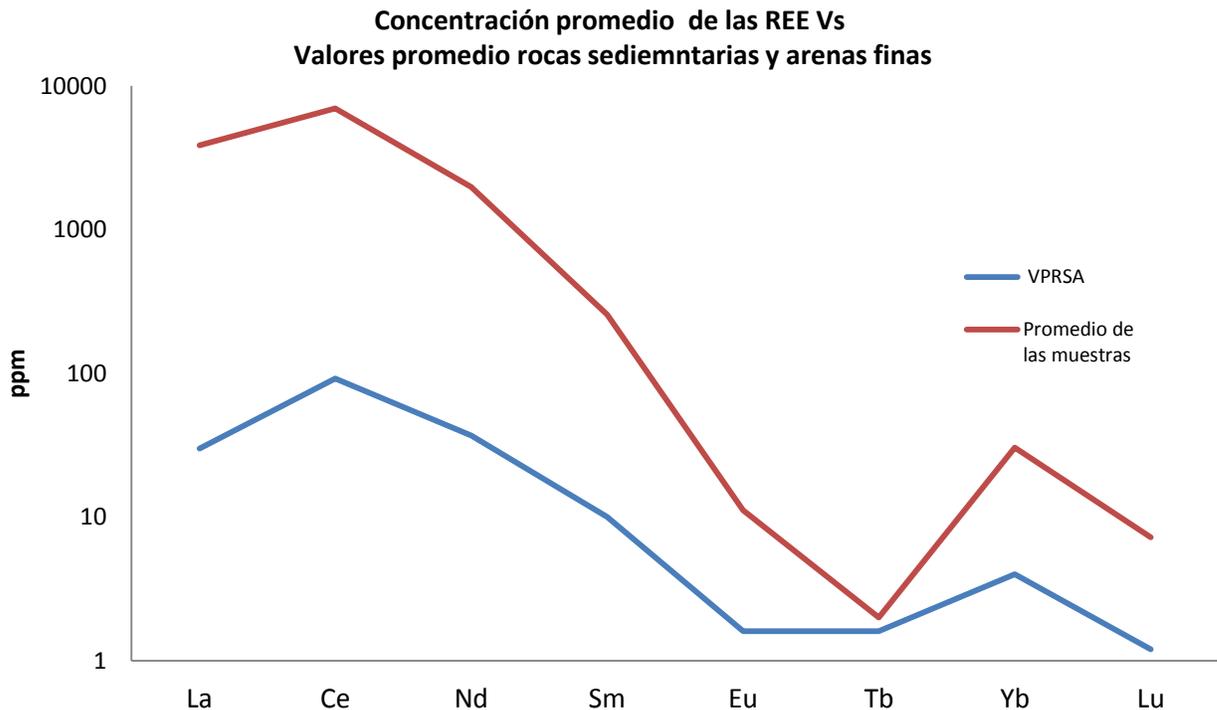


Figura 24. Concentraciones promedio de los REE comparados con los valores promedios para rocas sedimentarias, arenas finas.



Estos valores elevados, probablemente sean indicativos de una litología fuente contentiva de mineralizaciones importantes de estos elementos, lo cual permite un aporte constante a los sedimentos (Mendoza, 1993 y Herrera, 2004). Sin embargo, es bueno considerar que por lo general los REE se encuentran más enriquecidos en los sedimentos de minerales pesados que en la litología que los originó, quizás debido a la resistencia mecánica de estos minerales a los procesos de meteorización, erosión y transporte (Pramond y Rajamani, 2001).

Por otra parte, las altas concentraciones de los REE livianos (La, Ce y Nd), respecto a los REE pesados y las relaciones La/Yb junto con Sm/Yb, con valores mayores a 1 ($La/Yb = 126,69$, $Sm/Yb = 15,02$) en los sedimentos, indican una litología fuente de rocas félsicas, ya que los REE livianos están más enriquecidos en rocas con alta concentración de sílice que en rocas máficas (Quevedo, 2009 y Fernández et al., 2010). Esto es producto de la mayor incompatibilidad relativa de estos lantánidos livianos de mayor radio iónico en rocas máficas. Los elementos de REE livianos presentan elevados números de coordinación, tales como 7 al 11, comúnmente 8-10, en un intervalo de radio iónico de 2,43 a 2,68 Å. En cambio, los REE pesados están asociados frecuentemente a números de coordinación 6 al 8, en un rango de longitudes de enlace de 2,24-2,49 Å. La coordinación 8 es preferida por los REE pesados, siendo entonces, los REE livianos más enriquecidos en los carbonatos y fosfatos, mientras que los REE pesados se concentran en los óxidos, tales como titanatos, niobatos y tantalatos. En cuanto a los números de coordinación, los REE en los fosfatos prefieren las coordinaciones 8 y 9, mientras que en los silicatos están bastante dispersos en los diferentes espacios (Kanazawa y Kamitani, 2006 en Jiménez, 2009).

Lo anterior, también respalda la idea que la monacita puede ser la fase mineral sugerida como portadora de las REE, en especial las especies ligeras (La, Ce, Nd y Sm). Este mineral ha sido determinado como mineral accesorio en gran cantidad de rocas dentro de la cuenca del río Aro: gneises cuarzo-feldespático-biotíticos, gneises



cuarzo-feldespático-bimicáceos, granitos de feldespato alcalino, esquistos miloníticos cuarzo-micáceos y migmatitas (Pisapia, 2006)

Los patrones de REE presentan un comportamiento uniforme en todas las muestras recolectadas a lo largo de la cuenca del río Arizo, lo cual sugiere que su proveniencia es de una fuente común (Pramond y Rajamani, 2001). En especial los patrones REE livianos (Figura 25) tienen el mismo comportamiento a lo largo de todo el caudal del río muestreado, que representa una distancia aproximada de 100 km, ratificando que el aporte de los REE en los minerales pesados de los sedimentos, provienen de una misma litología.

El Th por su parte, mostró una buena correlación con los REE (Figura 26), indicando que estos elementos se encuentran geoquímicamente asociados, estando contenido en la monacita; este fosfato de REE puede acumular hasta un 20% de ThO_2 (Dana, 2003).

El elemento U presentó buenas correlaciones con Th y los REE (Figuras 27 y 28), esto indica la posibilidad que el U esté contenido en la misma asociación mineralógica que el Th y los REE, es decir, contenido en la monacita en concentraciones menores que Th.

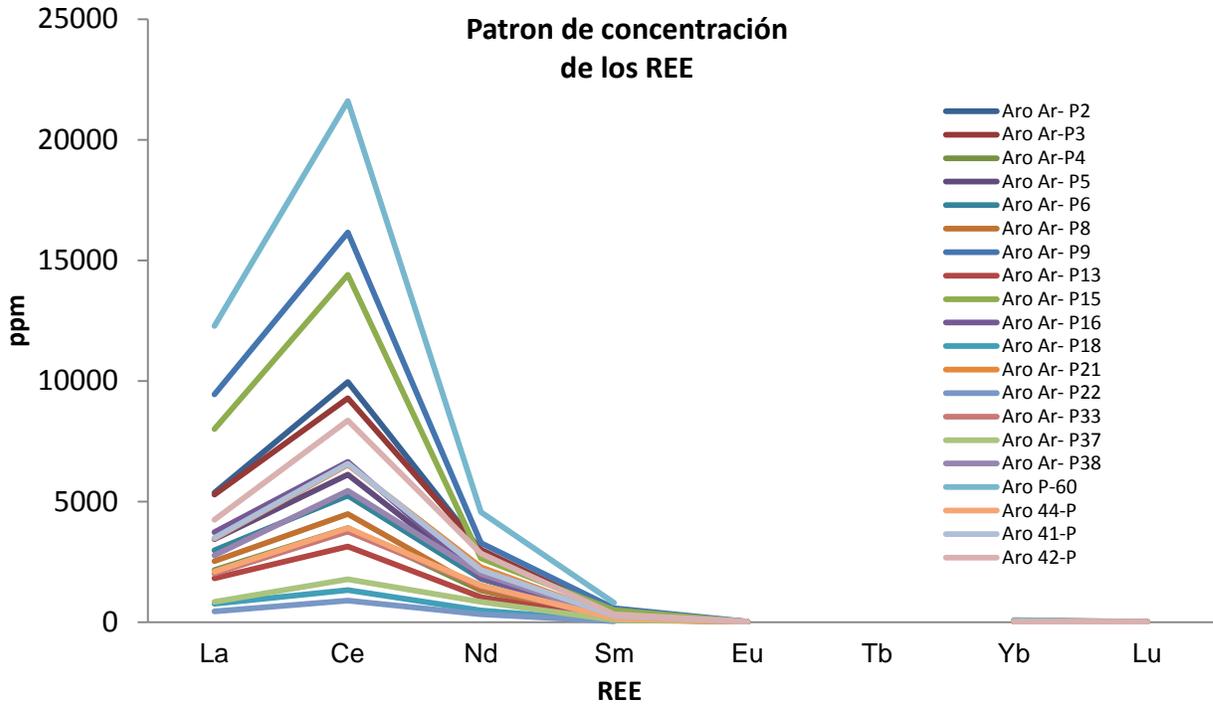


Figura 25. Patrones de comportamiento de los REE recolectadas a los largo de la cuenca del río Arizo.

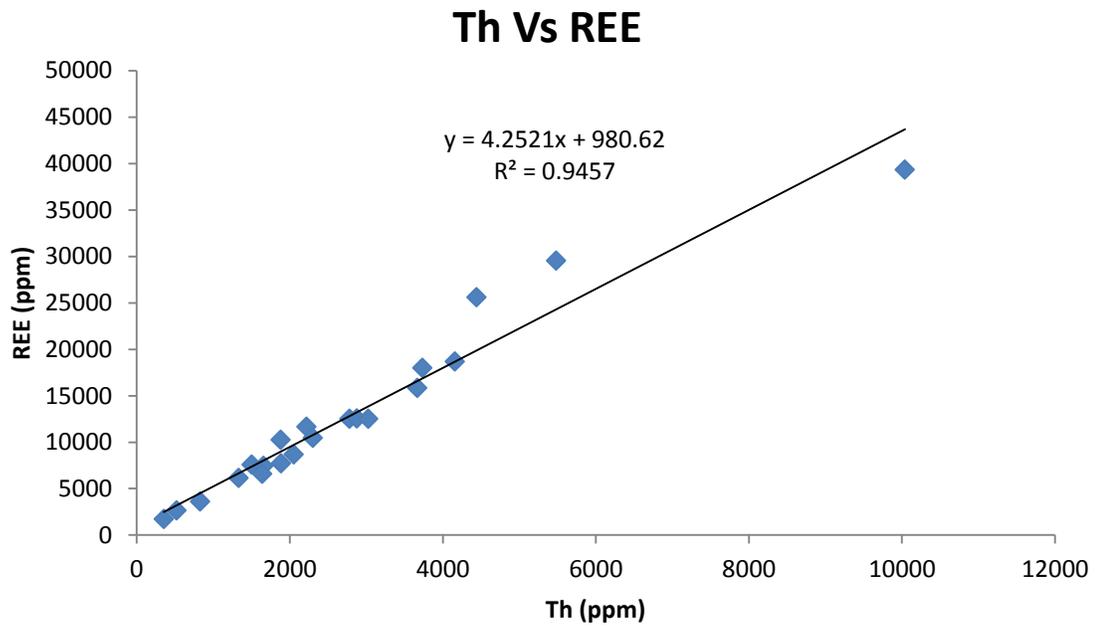


Figura 26. Correlación Th-REE.

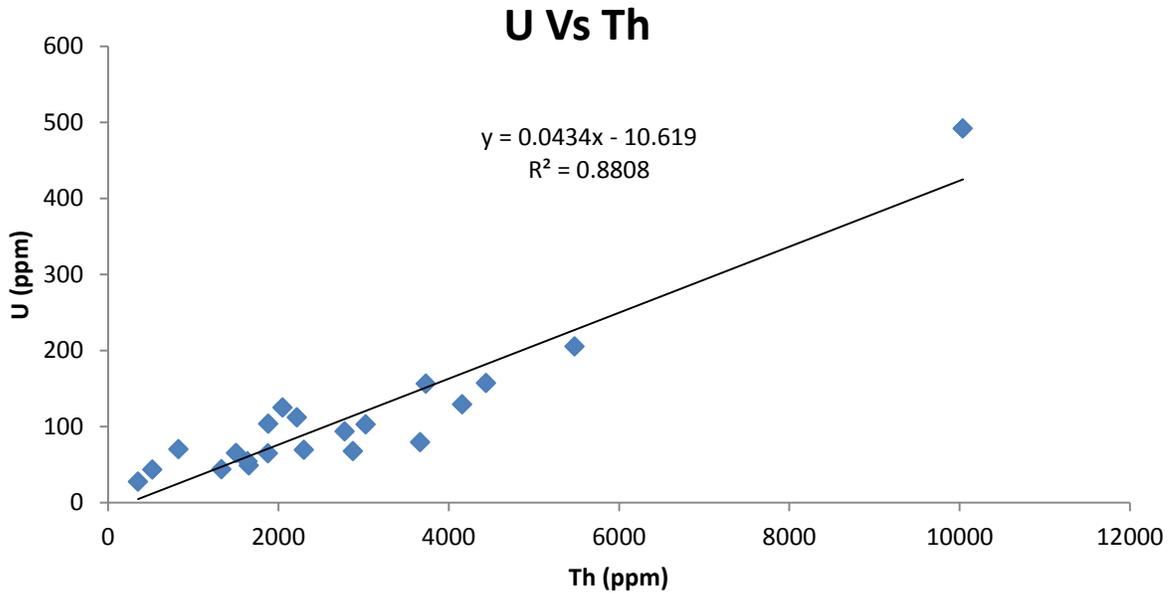


Figura 27. Correlación U-Th.

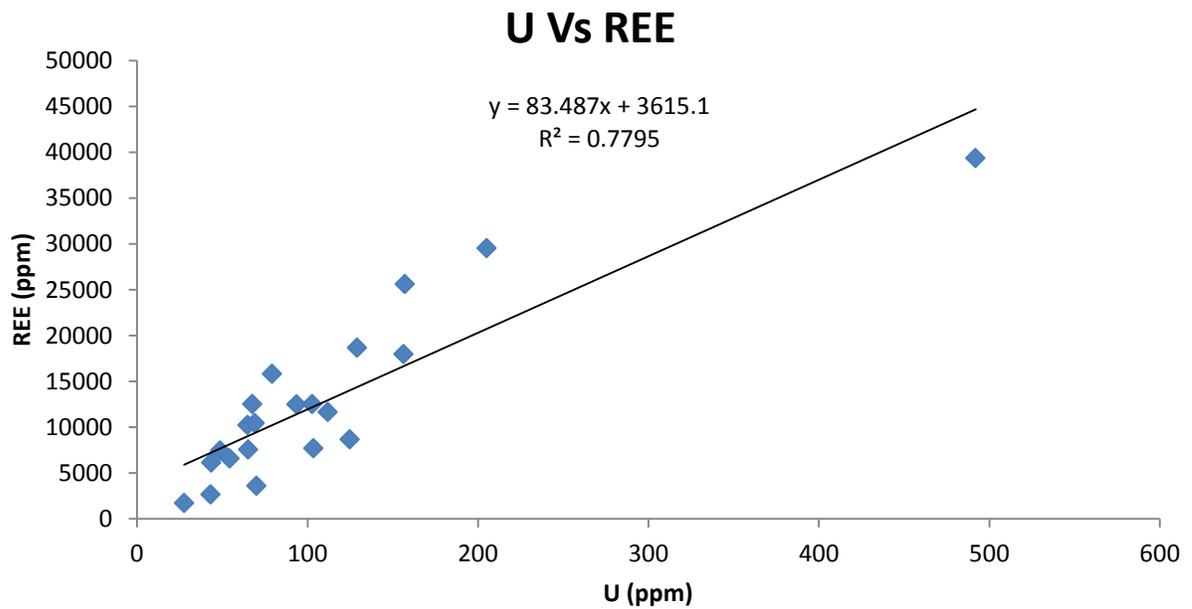


Figura 28. Correlación U-REE.



Relación de Ce, La, Th y Nd.

En la tabla 18, se muestran las relaciones para los elementos Ce, La, Th y Nd para rocas ígneas con contenido de moncaita (Read et al., 1987 en Quevedo, 2009), junto con las relaciones obtenidas para las muestras de minerales pesados de los sedimentos del río Arizo. Evaluando las posibles fuentes primarias de las anomalías, según el ambiente geológico (Complejo de Imataca), destacan como factibles los complejos alcalinos, carbonatitas y depósitos hidrotermales: greisen o pegmatitas.

Tabla 18. Relación de los REE, en rocas ígneas (Read et al., 1987 en Quevedo, 2009) y las relaciones obtenidas para los sedimentos

Litología	Ce/La	Ce/Th	Ce/Nd
Pegmatitas graníticas	2,2	8,0	2,2
Pegmatitas	1,95	5,96	2,5
Rocas alcalinas y carbonatitas	1,64	-	4,57
Relaciones obtenidas para las muestras de sedimentos del río Arizo	1,76	2,46	3,53

Se Observan, que existe una similitud en la relación Ce/La obtenida para las muestras estudiadas, con la misma relación para litología de rocas alcalinas y carbonatíticas. La relación Ce/Nd también es similar a la litología proveniente de rocas alcalinas y carbonatíticas. Sorensen (1974), estableció relaciones de forma similar a las anteriores, logrando indicar rangos mediante las relaciones obtenidas para rocas alcalinas a nivel mundial (Tabla 19). Se nota que para la relación Ce/La de las muestras de minerales pesados de los sedimentos del río Arizo ésta está, perfectamente dentro del rango establecido por Sorensen para rocas alcalinas. De igual forma, es notable la similitud con los valores establecidos para la relación Ce/Nd de las muestras con respecto a las rocas alcalinas.

Tabla 19. Relaciones de los REE, para rocas alcalinas (tomado y modificado de Sorensen, 1974).

Litología	Ce/La	Ce/Nd
Rocas alcalinas	1,64 -1,94	2,88
Relaciones obtenidas para los sedimentos del río Arizo	1,76	3,53



Por otra parte, Rapp y Wattson (1986) en Lira et al. (2000), establecen una tendencia química para la relación $La/Nd > 1,5$ para rocas alcalinas y carbonatitas con mineralizaciones de monacita. La relación $La/Nd = 1,9$ para las muestras de minerales pesados de río Arizo, están dentro de la tendencia química para rocas alcalinas y carbonatitas establecida por Rapp y Wattson.

Si se comparan los perfiles de concentración de los REE en los minerales pesados de los sedimentos del río Arizo, con los perfiles de concentración (Tabla 20) correspondientes de las rocas pertenecientes a varios complejos alcalinos en el mundo (Figura 29), éstas presentan el mismo comportamiento, con un enriquecimiento de los elementos de REE livianos, respecto a los REE pesados, a excepción del Eu que presenta una inflexión negativa. Esta similitud en los perfiles, indica una poca diferenciación geoquímica entre los sedimentos y el tipo de litología propuesta y además es referencia de un escaso transporte y erosión sufrida por los sedimentos.

Tabla 20. Composición de las REE en varios complejos alcalinos en el mundo (Sorensen, 1974) y las concentraciones obtenidas para los minerales pesados de los sedimentos del río Arizo.

Complejos alcalinos	La (ppm)	Ce (ppm)	Nd (ppm)	Sm (ppm)	Eu (ppm)	Yb (ppm)	Lu (ppm)
lozero (Península de Kola)	481	860	298	45	12	10	1,8
Ilimaussaq (Groenlandia)	850	1395	495	95	12,5	34	-
Promedio de macizos alcalinos	282	547,6	252	54	12,6	23,8	6
Minerales pesados de los sedimentos del río Arizo	3954,4	6972,6	1966	256,76	14,0	33,8	7,2

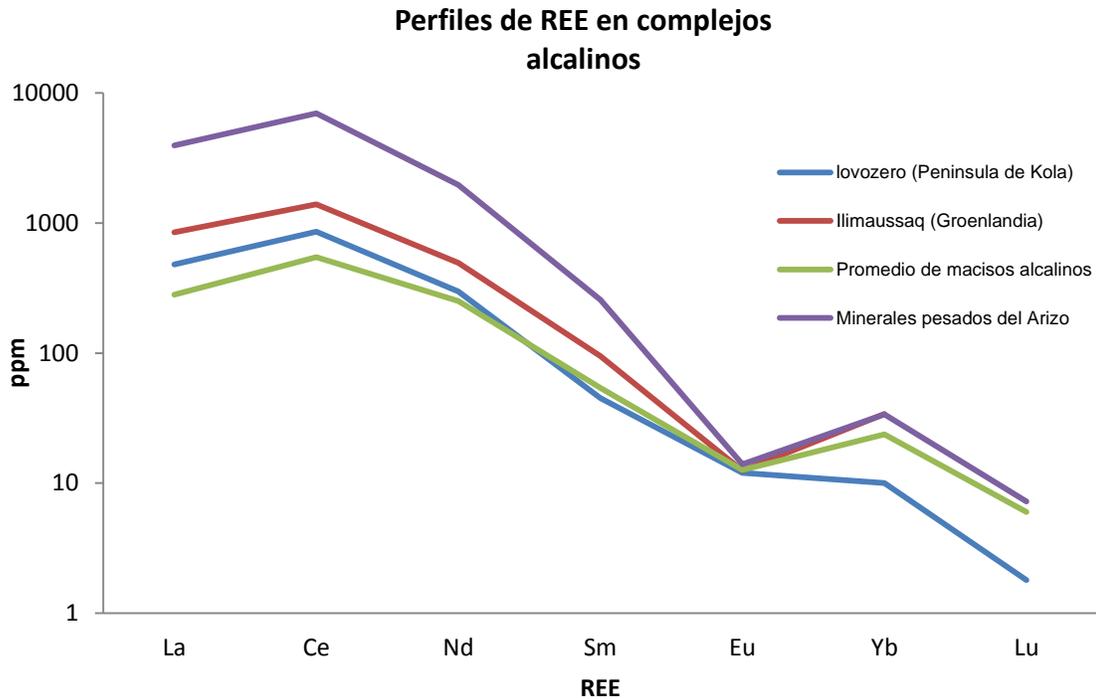


Figura 29. Perfiles de concentración de los REE en rocas alcalinas en el mundo (Sorensen, 1974) y las concentraciones obtenidas para los minerales pesados de los sedimentos del río Arizo.

La asociación de los minerales encontrados así, como la mayor concentración de los REE livianos respecto a los REE pesados, indica como probable roca fuente de los sedimentos de río Arizo, una litología félsica, siendo el mineral portador de los REE, la monacita (fosfato de tierras raras). Además, las relaciones entre los elementos La, Ce, Th y Nd indican que posiblemente las fuentes de los sedimentos son rocas pertenecientes a complejos alcalino (rocas sieníticas, sieníticas nefelínicas y otros, probablemente incluyendo a carbonatitas). Como referencia en el trabajo de Jiménez (2009) resalta que en la zona se han encontrado evidencias de rocas félsicas (unidad de gneises cuarzo-feldespáticos, con tendencias marcadas en cuanto al contenido de álcalis, una sódica ($\text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$) y otra potásica ($\text{K}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O}$), cuyo protolito se ha relacionado con rocas monzograníticas, formadas en arcos de islas continentales que luego sufrieron alteración hidrotermal y metamorfismo, probablemente durante la orogénesis Pre-Transamazónica (Pisapia, 2006 en Jiménez, 2009).



CONCLUSIONES

La determinación de las concentraciones de los elementos U, Th y REE, en los minerales pesados de los sedimentos del río Arizo, utilizando la técnica de AAN, así como, el análisis mineralógico de dichos minerales pesados permite concluir:

- Las concentraciones encontradas en los minerales pesados para los elementos U, Th y REE (en especial las REE livianos), permite concluir que la cuenca del río Arizo posee las condiciones litológicas para albergar mineralizaciones importantes de estos elementos.

- Las concentraciones de U, Th y REE en los minerales pesados contenidos en sedimentos, están estrechamente relacionadas con el tamaño de grano, siendo generalmente enriquecidos en las fracciones más pequeñas, debido a la dilución por cuarzo y feldespato que ocurre en los sedimentos de mayor tamaño. Además los minerales pesados ejercen un papel importante alojando en su estructura elementos traza, incluyendo U, Th y REE, ya que generalmente son resistentes a la meteorización. Incluso después de la transformación o descomposición de los minerales que contienen a los REE, se sabe que éstos son relativamente inmóviles y que no abandonan el sistema; por lo tanto, éstos constituyentes liberados, inmóviles, pueden estar presentes como recubrimiento sobre los granos, debido que con la disminución del tamaño de los mismos aumenta el área superficial total de zonas, donde se pueden incorporar como recubrimientos.

- Las asociaciones mineralógicas dominantes en los minerales pesados de los sedimentos son: Ilmenita, monacita, circón, magnetita, cuarzo y hematita.



- La presencia de monacita $[(La, Ce, Nd...)PO_4]$ es indicativa de que este mineral es el que aporta las altas concentraciones de REE presentes en los minerales pesados de los sedimentos del río Arizo.
- El Th y el U mostraron una buena correlación entre ellos, indicando que estos elementos se encuentran geoquímicamente asociados, abriendo la posibilidad que estén contenido en la misma asociación mineralógica. De forma independiente, estos elementos tienen excelentes correlaciones con los REE lo que sugiere que estén contenidos en la monacita.
- Las asociaciones mineralógicas encontradas en los minerales pesados de los sedimentos (Ilmenita, monacita, circón, magnetita, cuarzo y hematita), las altas concentraciones de los REE livianos (La, Ce y Nd) respecto a los REE pesados, junto con las relaciones La/Yb y Sm/Yb, indican una litología fuente de rocas félsicas.
- Las relaciones entre los elementos La, Ce, Th y Nd indican que probablemente las fuentes de los sedimentos son rocas pertenecientes a complejos alcalino (rocas sieníticas, sieníticas nefelínicas y otros, probablemente incluyendo a carbonatitas).



RECOMENDACIONES

Se recomienda para futuras investigaciones:

- Extender el análisis químico a todos los elementos del grupo de las tierras raras, incluyendo al Gd, Dy, Ho, Er y Tm con la finalidad de determinar con mayor precisión los valores de concentración de todos los elementos. Así mismo, considerar las concentraciones de los elementos Zr, P y Mg buscando de confirmar mediante correlaciones con REE, las distintas fuentes de estos elementos y asociarlos a fases minerales.
- Debido a las concentraciones encontradas en los minerales pesados para los elementos U, Th y REE (en especial las REE livianos), se recomienda realizar un estudio prospectivo más detallado de la cuenca del río Arizo, ya que se determinó que posee condiciones litológicas contentiva de mineralizaciones importantes de estos elementos, probablemente asociados a rocas alcalinas.



BIBLIOGRAFÍA

- Álvarez-Iglesias, P., Araújo, M., Gouvela, A. & Drago, T. (2009). Geochemical analysis of Minho Estuary sedimentary record and its contribution to palaeoenvironmental evolution. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 281, 237-240.
- Anawar, H. & Freitas, M. (2009). Analysis of major and trace elements by INAA to predict the thousands year old sediment deposition environment in the Maghna river delta. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 283, 347-352.
- Araripe, D., Bellido, A., Patchineelam, S., Latini, R., Bellido, L. & Fávoro L. (2011). Trace and major elements in geological samples from Itinguassú River Basin, Sepatiba Bay-Rio de Janeiro. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 290, 381-389.
- Araújo, M., Corredeira, C. & Gouveia A. (2006). Distribution of the rare earth elements in sediments of the Northwestern Iberian Continental Shelf. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 271, 255-260.
- Artieda, J. (2007). El Uranio el recorrido de los minerales. España: Comunidad de Madrid (Ediciones de dirección general de industria, energía y minas).
- Baturin, G. & Dubinchuk, V. (2003). The composition of phosphatized bones in recent sediments. *Lithology and Minerals Resources*, 38, 265-274.
- Bernal, S., Kaspar, J. & Trovarelli, A. (Eds.). Recent Progress in Catalysis by Ceria and Related Compounds, vol. 50, pp. 173-443.
- Beus, A. & Gregorian, S. (1977). *Geochemical exploration methods for mineral deposits*. Illinois USA: Applied publishing LTD.
- Bodie, D., John A. & Darl M. (1989). *Química inorgánica conceptos y modelos* (2ª Ed.). Madrid: Reverte.
- Caccia, V. & Millero, F. (2006). Distribution of yttrium and rare earths in Florida Bay sediments. *Marine Chemistry*, 104, 171-185.
- Carver, E. (1971). Procedures in sedimentary petrology. *Wiley-Interscience, New York*, p. 653.
- Corredeira, C., Araújo, M., Gouvela, A. & Jouanneau J. (2009). Sediments of Galician Continental Shelf: elemental composition and accumulation rates. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 281, 265-268.



- Cotton, A. & Wilkinson G. (2002). *Química Inorgánica Básica* (6^a Ed.). México D.F: Limusa.
- CVG-Técnica Minera C.A. (1998). Informe hidrográfico, volumen IV-Cuenca del río Aro. Parte 3. Geología, p. 7-8.
- Dana, J. D. (2003). *Manual de mineralogía*. (4^a Ed.). España: Reverté, S.A.
- Dill, H. (2010). The “chessboard” classification scheme of mineral deposits: Mineralogy and geology from aluminum to zirconium. *Earth-Science Reviews*, 100, 1-420.
- Eppler, R. Encyclopedia of science and technology (vol. A5, pp. 545).
- Fernández, R., Tessone, M., Etcheverry, R., Echeverry, H., Coriales, N. & Caballé, M. (2010). Interpretación de la distribución de elementos de las tierras raras en el basamento alterado de la zona de San Manuel, provincia de Buenos Aires. *Revista de la Asociación Geológica de Argentina*, 67 (2), 216-230.
- Ferreira, J., Fernandes, E., França, E., Tavares, G., da Silva, N. & Taddei, M. (2006). Rare earth elements in sediment profiles from marginal lagoons of the Moji-Guaçu River basin, Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 270, 15-20.
- Ferrero, A. & Fernández M. (2000). Estudio de la fracción densa con minerales de Tierras Raras de sedimentos fluviales de la zona de Zarina (Ourense). *Cadernos Lab. Xeolóxico de Laxe*, 25, 281-284.
- González de Juana, C., Iturralde, J. & Picard, X. (1980). *Geología de Venezuela y de sus Cuencas Petrolíferas tomo I*. Caracas: Ediciones FONINVES.
- González, J., Bauluz, B., Mayayo, M. & Yuste, A. (2008). Distribución de los elementos trazas (REE, HFSE) en fracciones granulométricas de rocas caoliníferas. *Revista de la sociedad española de mineralogía*, 9, 132-133.
- Guo-Ping, W., Xiao-Fei, Y., Jian, W., Hong-Mei, Z., Kun-Shan, B. & Xian-Guo, L. (2010). Dominants and accumulation of rare earth elements in sediments derived from riparian and depressional marshes. *Environ Earth Sciences*, 62, 207-2016.
- Hedrick, J. (2000). Thorium. *U.S. Geological Survey Minerals Yearbook*, 78, 78.1-78.4.
- Hernández, A. (2000). *Prospección litogeoquímica para los elementos Cu, Zn, Pb, Sn, Rb, Ta, Nb, U, Th y elementos de tierras raras en rocas granitoides de la región de Valera-La Puerta, Estado Trujillo, Venezuela*. TEG para optar al título de Lic. en



Química, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.

Herrera, G. (2004). *Caracterización geoquímica de los minerales pesados provenientes de la cuenca del río Aro, Estado Bolívar, Venezuela*. TEG para optar al título de Lic. en Geoquímica, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela

Housecroft, C. & Sharpe, A. (2006). *Química Inorgánica* (2ª Ed.). México D.F: Pearson Educación.ks

Huheey, J., Keiter, E. & Keiter, R. (2001). *Química Inorgánica. Principio de estructura y reactividad* (4ª E.d). México D.F: Harla.

Iturbe, J. (2003). Análisis por Activación Neutrónica. *Congreso mexicano de educación química*, 1, 17-20.

Jiménez, R., & Rosas, R. (2011). *Microencapsulación en Biocidas*. Memoria presentada para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas. Universidad del País Vasco.

Jiménez, Y. (2004). *Cartografía geoquímica de las cuencas de los ríos Caura y Aro, a través de sedimentos fluviales, con fines prospectivos*. TEG para optar al título de Lic. en Geoquímica, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.

Jiménez, Y. (2009). Prospección geoquímica de la cuenca del río Hato Sucio, municipio Heres, estado Bolívar, Venezuela. Trabajo de Grado de Maestría para optar al título de Magíster Scientiarum en Geoquímica, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.

Kesler, S. (1994). *Mineral resource, economics and the environment*. New York, NY: Macmillan.

Lara, L., Fernandes, E., Oliveira, H., Bacchi, M. & Ferraz E. (1997). Amazon estuary-assessment of trace elements in seabed sediments. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 216, 279-284.

Léxico estratigráfico venezolano 1997. Cd-rom.

Lira, R., O`Leary, M. & Steele, M. (2000). Quimismo de algunas monacitas aluvionales argentinas. *Revista de la asociación geológica de Argentina*, 4, 387-393.



- Méndez, J. (2006). *Petrología ambiente sedimentario*. Caracas: PDVSA INTEVEP.
- Mendoza, W. (1993). *Caracterización geoquímica de los resistatos pesados y minerales asociados recolectados en el Alto Paragua, Estado Bolívar, Venezuela*. TEG para optar al título de Lic. en Geoquímica, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.
- Molina, L. (2000). *Expresión geoquímica para los elementos Cu, Zn, Pb, Sn, Rb, Ta, U, Th y elementos de las tierras raras en los sedimentos activos de corriente en la región de Valera-La Puerta, estado Trujillo, Venezuela*. TEG para optar al título de Lic. en Química, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.
- Morton, A. & Hallsworth, C. (1994). Identifying provenance-specific features of detrital heavy mineral assemblages in sandstones. *Sedimentary Geology*, 90, 241-256.
- Morton, A. & Hallsworth, C. (1999). Processes controlling the composition of heavy mineral assemblages in sandstones. *Sedimentary Geology*, 124, 3-29.
- Murakami, H. & Ishihara, S. (2006). REE Mineralization by the weathering of high REE granitic Rocks in the Ashizuri-misaki Area and the Sanyo Belt of SW Japan, 1and in Jianxi Province, South China. *Journal of Geography*, 115, 508–515.
- Quevedo, J. (2009). *Análisis Mineralógico y químico de minerales pesados de sedimentos de la cuenca del río Aro, Edo Bolívar*. TEG para optar al título de Lic. en Geoquímica, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.
- Olías, M., Cerón, J., De la Rosa, J. & Fernández I. (2005). Análisis de los contenidos de tierras raras en el acuífero aluvial del río Guadamar. *Geogaceta*, 3/2005, 123-126.
- Pascual, A., Gadea, E., Tapia, C., Monserrat, J., Masegui, J. & Vilaseca, L. (2007). Riesgos radiológicos del uso de electrodos detungsteno toriados en la soldadura de arco (TIG) Madrid: Instituto de Seguridad de Higiene en el trabajo de España.
- Pasquali, J. (2003). *Informe geoquímico del proyecto río Aro, primer año (Proyecto FONACIT N° G-2000001199)* Caracas: Instituto de Ciencias de la Tierra, Universidad Central de Venezuela.
- Pettijohn, F. J. (1975). *Sedimentary Rock*. (3ª Ed.). York: Harper & Row.
- Devisme, P. (1978). *Mminerales photographic Atlas of detrital*. Paris: Bureau recherches minières géologiques.



- Provenzano, F. & Milani N. (2009). *Río Aro: Diagnostico de la Cuenca ictiológica Informe final* (Proyecto FONACIT N° G-2000001199) Caracas: Instituto de Zoología Tropical, Universidad Central de Venezuela.
- Ramesh, R., Ramanathan, A., Arthur, R., Subramanian, V., Jacobsen S. & Holland, H. (1999). Rare earth elements and heavy metal distribution in estuarine sediments of east coast of India. *Hydrobiologia*, 397, 89-99.
- Sáez, R., Cascales. C., Porcher, P. & Maestro, P. (2000). Tierras raras: materiales avanzados. *Real Sociedad Española de Química, Octubre-Diciembre 2, Publicación Especial*.
- Shou Ye, Y., Hoy Soo, J., Man Sik, C. & Cong Xian, Li. (2002). The rare earth element compositions of the Changjiang (Yangtze) and Huanghe (Yellow) river sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 201, 407-419.
- Sifontes, R. (2003). *Geología informe preliminar de la cuenca del río Aro* (Proyecto FONACIT N° G-2000001199), Caracas: Instituto de Ciencias de la Tierra, Universidad Central de Venezuela.
- Sifontes, R. (2009). *Geología informe final de la cuenca del río Aro* (Proyecto FONACIT N° G-2000001199) Caracas: Instituto de Ciencias de la Tierra, Universidad Central de Venezuela.
- Simon. E (2010). *El río y la forma, introducción a la geomorfología fluvial*. Santiago de Chile: RIL editores.
- Singh, P. & Rajamani V. (2001). REE geochemistry of recent clastic sediments from the Kaveri Floodplains, southern India: Implication to source area weathering and sedimentary processes. *Geochimica et Cosmochimica*, 65, 3093-3108.
- Skoog, D., Holler, F. & Niema, T. (2001). Principios de análisis instrumental. (4ª Ed.). España: Mac Graw Hill.
- Sorensen, H. (1974). *The AlKaline Rocks*. New York: John Wiley & Sons.
- USGS (2011). Rare Earth Elements—End Use and Recyclability. *Scientific Investigations Report 2011–5094*. U.S.A. 466p.
- Weber, M. (1976). Rare Earth Lasers. En K. Gschneider & L. Eyring (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth* (pp 275-317). Amsterdam: North-Holland.



APÉNDICES

Apéndice 1. Técnica de Análisis por Activación Neutrónica (AAN).

El AAN es una técnica analítica útil para realizar análisis multielemental tanto cualitativo como cuantitativo en de los elementos mayoritarios, minoritarios y trazas como es el caso de los elementos de las tierras raras (La, Ce, Nd, Sm, Eu, entre otros). Consiste en irradiar algún tipo de muestra para determinar la composición de sus elementos con neutrones térmicos por lo general en un reactor nuclear de investigación.

Las reacciones nucleares utilizadas en el AAN, son especialmente las reacciones de captura de neutrones. Cuando un neutrón interactúa con el núcleo blanco vía una colisión no elástica, se forma un núcleo compuesto en estado excitado. La energía de excitación del núcleo compuesto es debido a la energía de unión del neutrón con el núcleo. El núcleo compuesto se desexcita casi instantáneamente en una configuración más estable a través de la emisión de uno o más rayos gamma inmediatos característicos. En algunos casos esta nueva configuración produce un núcleo radiactivo el cual de igual forma se desexcita o decae por emisión de uno o más rayos gamma llamados retardados también característicos pero con una velocidad mucho más lenta de acuerdo a la vida media del núcleo radiactivo. Dependiendo de las especies radiactivas particulares, sus vidas medias pueden tener un rango de fracciones de segundo a varios años (Iturbe, 2003). La muestra es irradiada con los neutrones hasta cinco veces el tiempo de vida media del elemento a determinar. Una vez culminado el bombardeo, la actividad producida es contada en intervalos de tiempo tanto en la muestra como en el estándar introducido, seguido del procesamiento de los datos arrojados por la técnica AAN (Figura 30).



Figura 30. Esquema del procedimiento de la técnica AAN (Jiménez, 2009).



Apéndice 2. Técnica de difracción de rayos-X (RX).

La difracción de Rayos X es una técnica analítica que permite estudiar la estructura interna de los sólidos cristalinos. Se basa en el hecho de que, en función de su estructura interna y de los tipos de átomos que la componen, cada fase cristalina tiene un difractograma propio y característico. Los RX son ondas electromagnéticas, al igual que la luz visible, pero con una longitud de onda mucho menor, en el intervalo comprendido entre 0.1 y 10 Å, por lo que se trata de radiaciones ionizantes muy energéticas (Skoog et al., 2001).

En la materia cristalina los átomos están dispuestos de una manera ordenada y periódica en el espacio, formando planos cristalinos que están separados un valor constante. Estos espaciados son de la misma magnitud que la longitud de onda de los RX y cada plano difractará a un ángulo de incidencia concreto, θ , por lo cual, los rayos incidentes pueden difractarse por las redes cristalinas de acuerdo con la Ley de Bragg, $n\lambda = 2d\sin\theta$ Donde n es el orden de reflexión y d la distancia interplanar de la red cristalina (Jimenez y Rojas, 2011).

El detector de RX es un dispositivo que convierte la radiación emitida en impulsos eléctricos, de modo que puedan ser procesados mediante un contador electrónico puntual o lineal, y ser representados gráficamente (Difractogramas) en forma de intensidad (eje vertical) frente al ángulo 2θ (eje horizontal) recorrido por el detector. El número y la posición de los máximos de difracción en el difractograma son el resultado de la simetría interna de la fase cristalina y de la celda unitaria. La intensidad de las reflexiones depende de la cantidad y tipo de átomos de la celda unidad. La anchura de las reflexiones es función de la configuración del difractómetro y de diferentes características inherentes a la muestra, como el tamaño del cristal o la existencia de microtensiones en la estructura (Jimenez y Rojas, 2011).



Apéndice 3. Difractogramas de las muestras analizadas

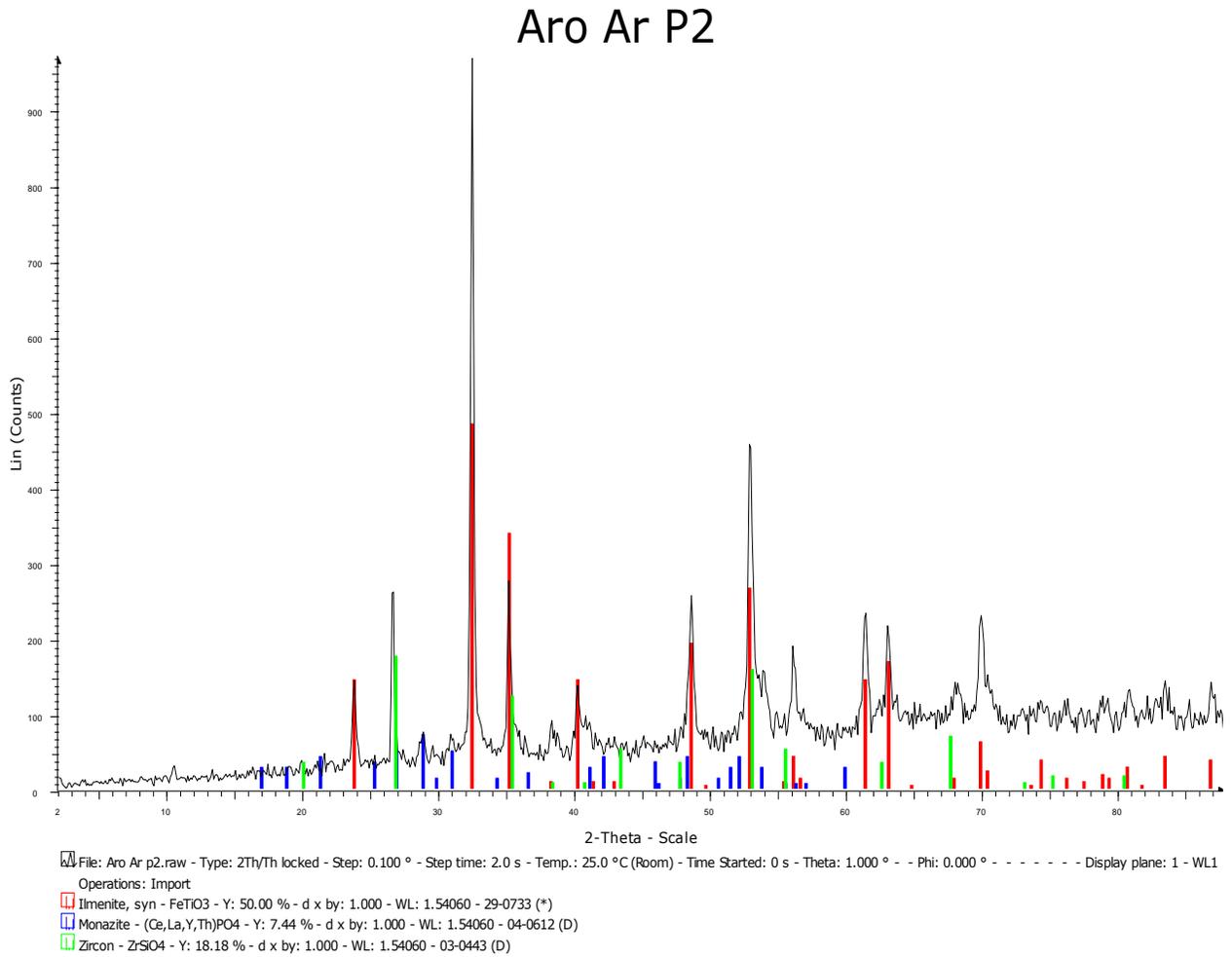


Figura 31. Difractograma de la muestra de minerales pesados Aro Ar-P2 (fracción 0,177-0,125 mm).

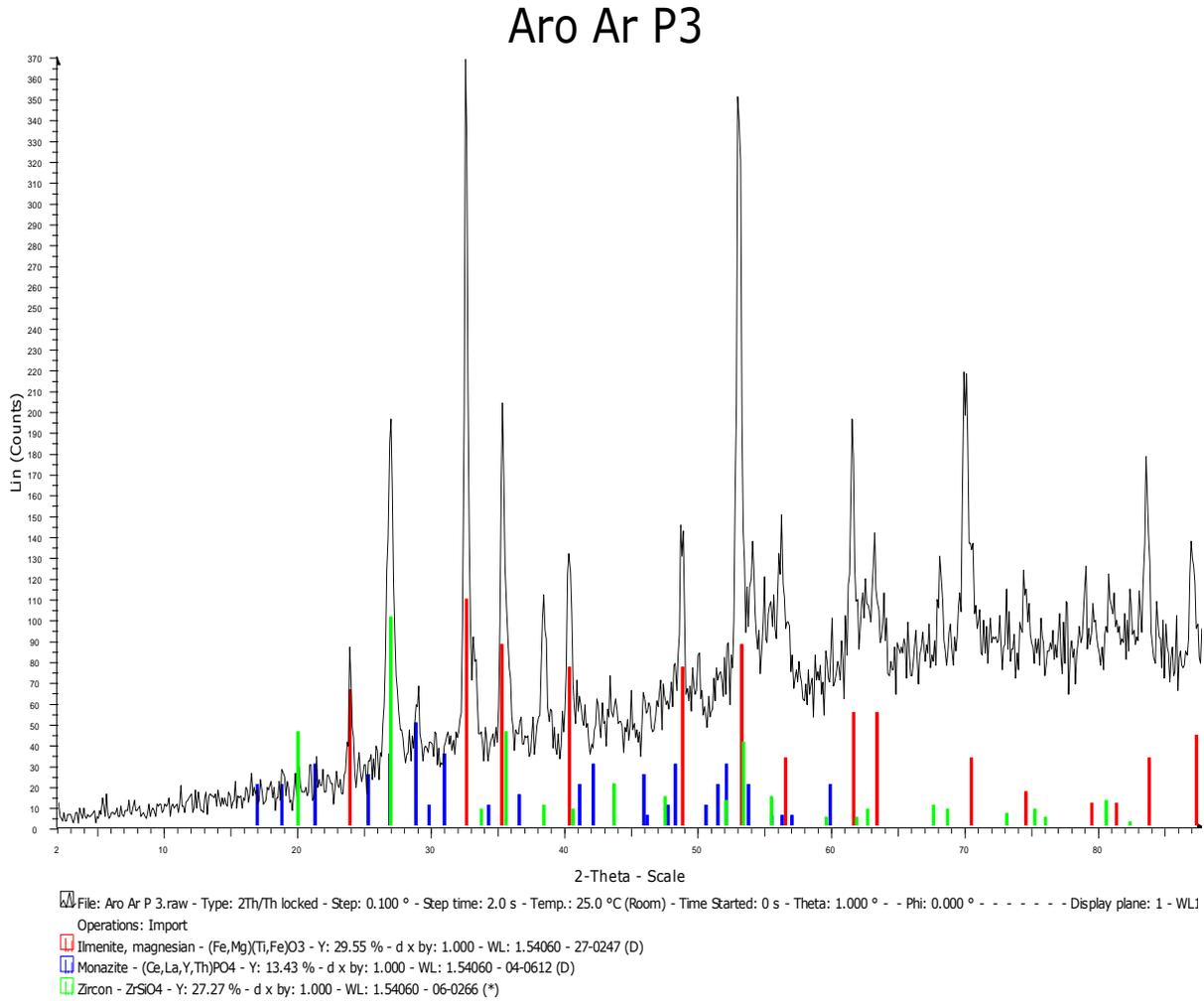


Figura 32. Difactograma de la muestra de minerales pesados Aro Ar-P3 (fracción 0,177-0,125 mm).



Aro Ar P 9

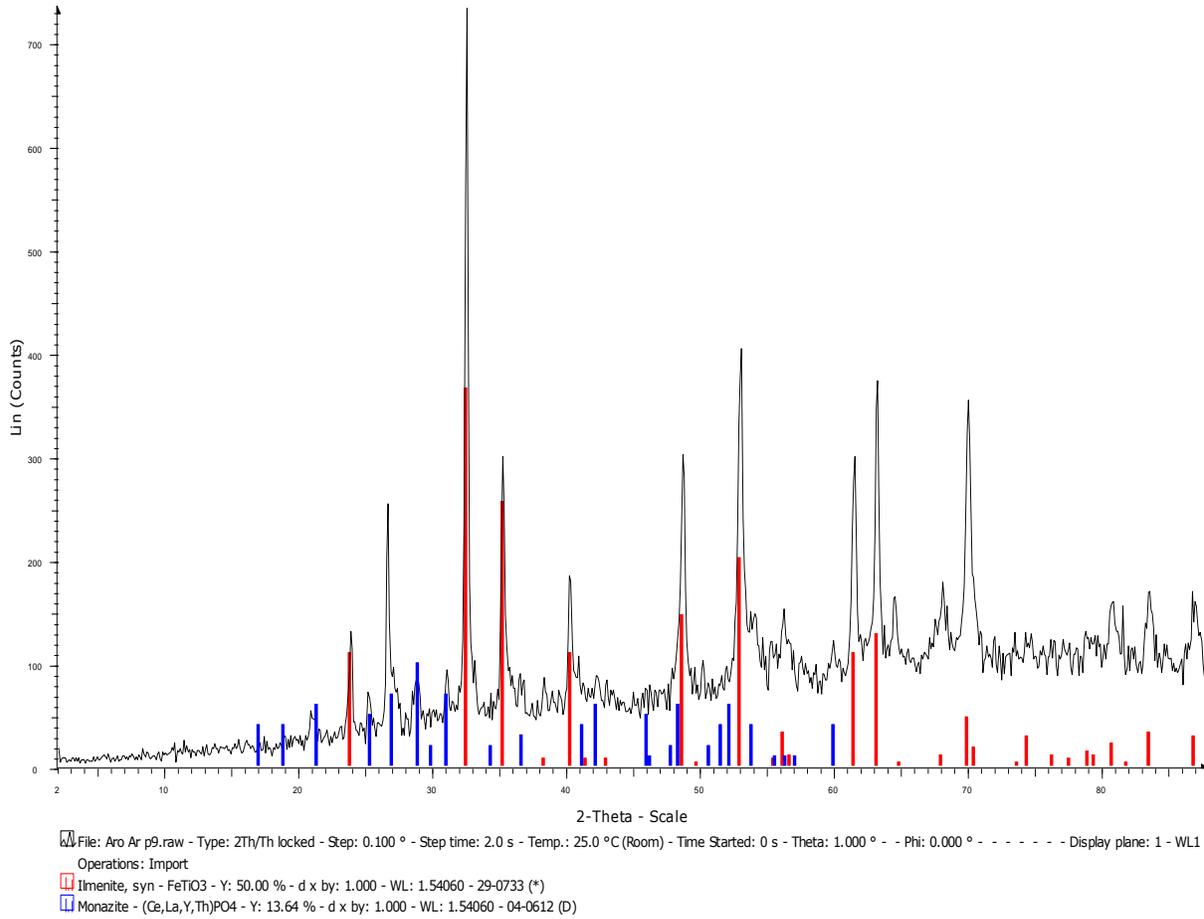


Figura 33. Difactograma de la muestra de minerales pesados Aro Ar-P9 (fracción 0,177-0,125 mm).

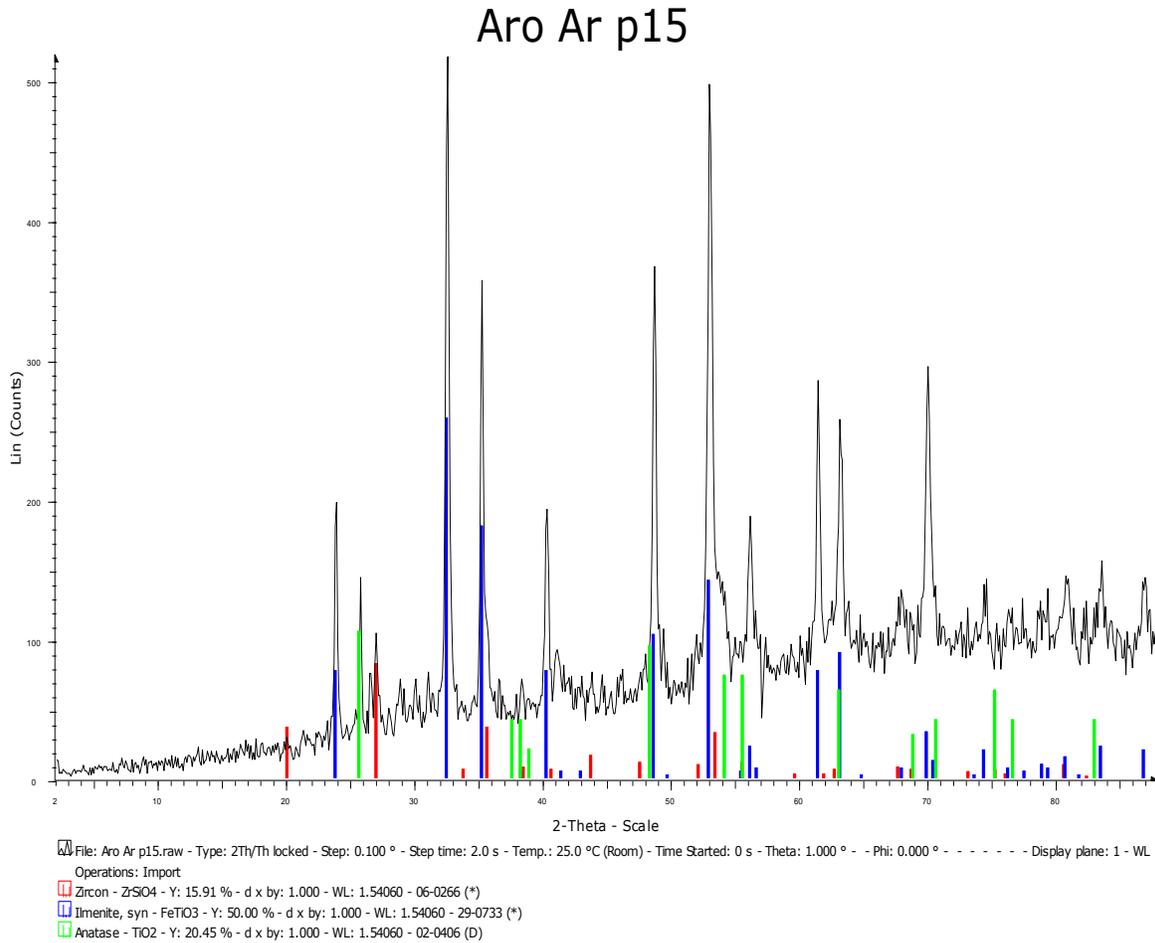


Figura 34. Difactograma de la muestra de minerales pesados Aro Ar-P15 (fracción 0,177-0,125 mm).



Aro 42 P

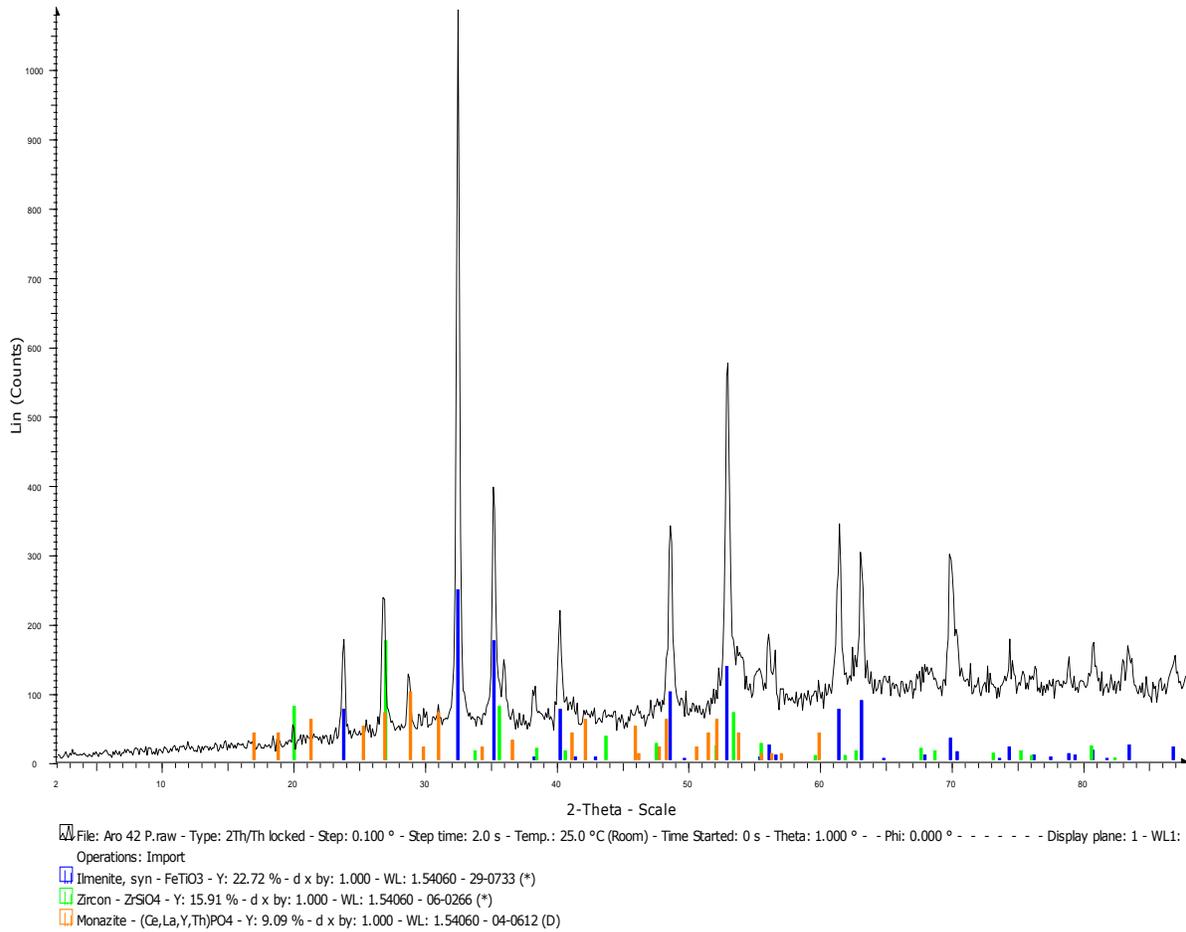


Figura 35. Difactograma de la muestra de minerales pesados Aro 42-P (fracción 0,177-0,125 mm).



Aro Ar P 60

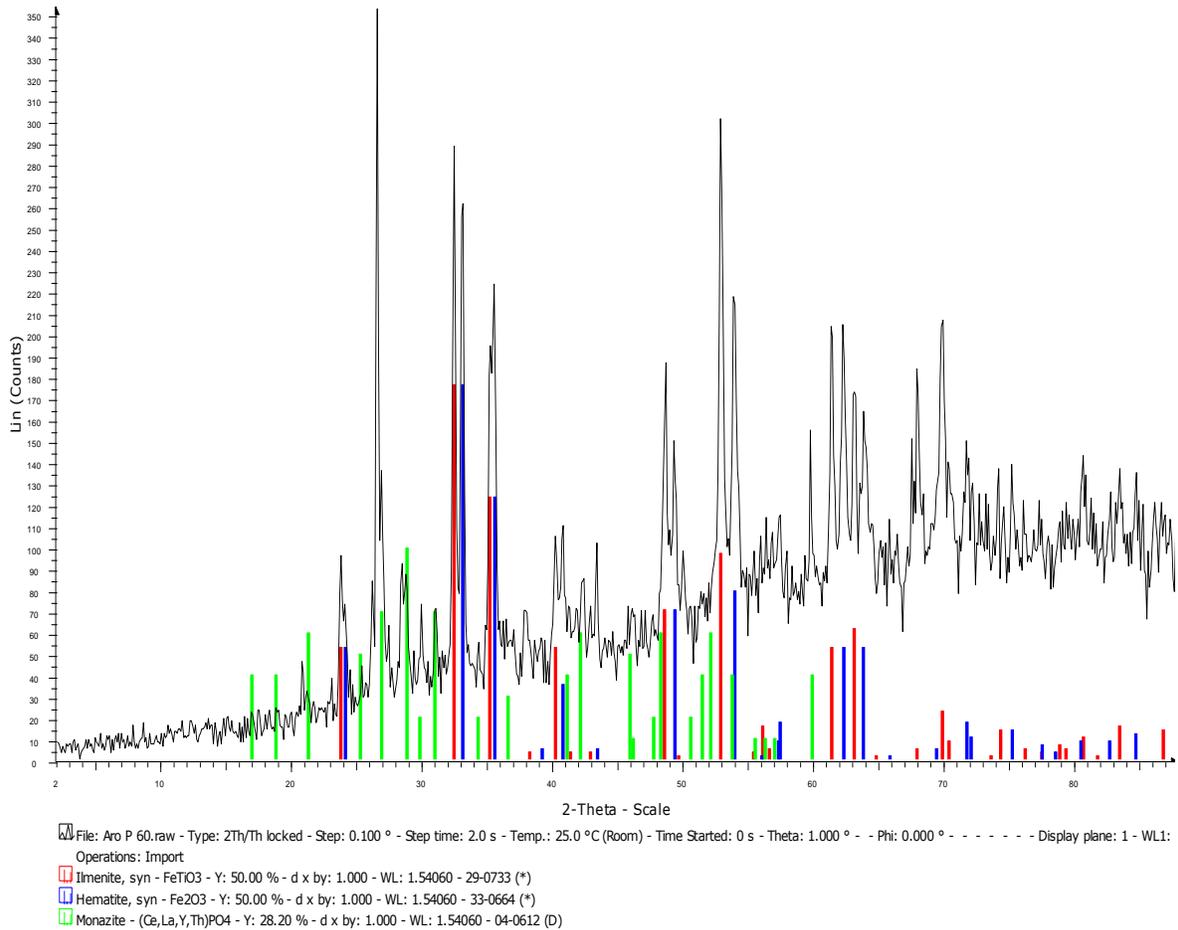


Figura 36. Difactograma de la muestra de minerales pesados Aro Ar-P60 (fracción 0,177-0,125 mm).

Apéndice 4. Fotografías de los minerales contenidos en las muestras analizadas.

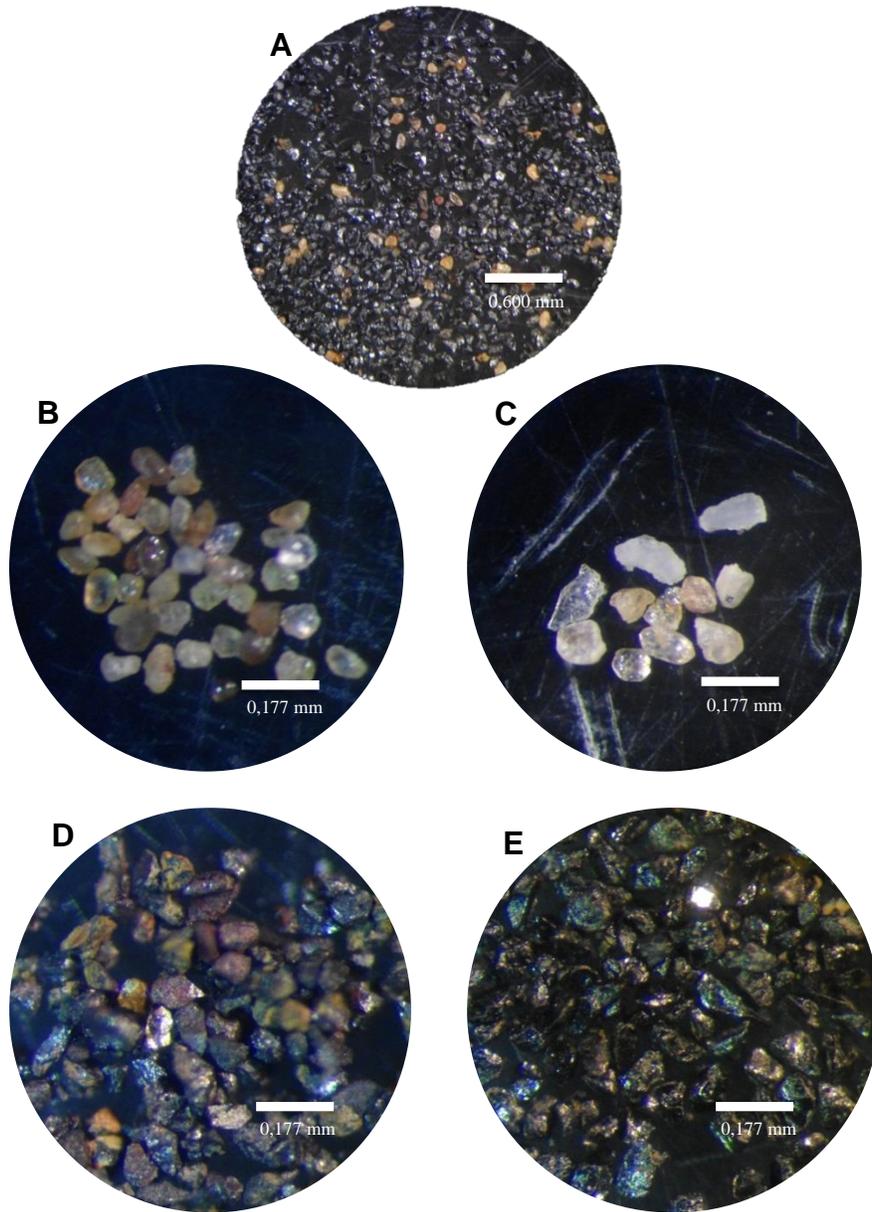


Figura 37. Fotografías de la muestra de minerales pesados Aro Ar-P2 (fracción 0,177-0,125 mm). A. minerales contenidos en la muestra. B. Circón + monacita. C. Cuarzo + circón. D. Magnetita. E. Ilmenita.

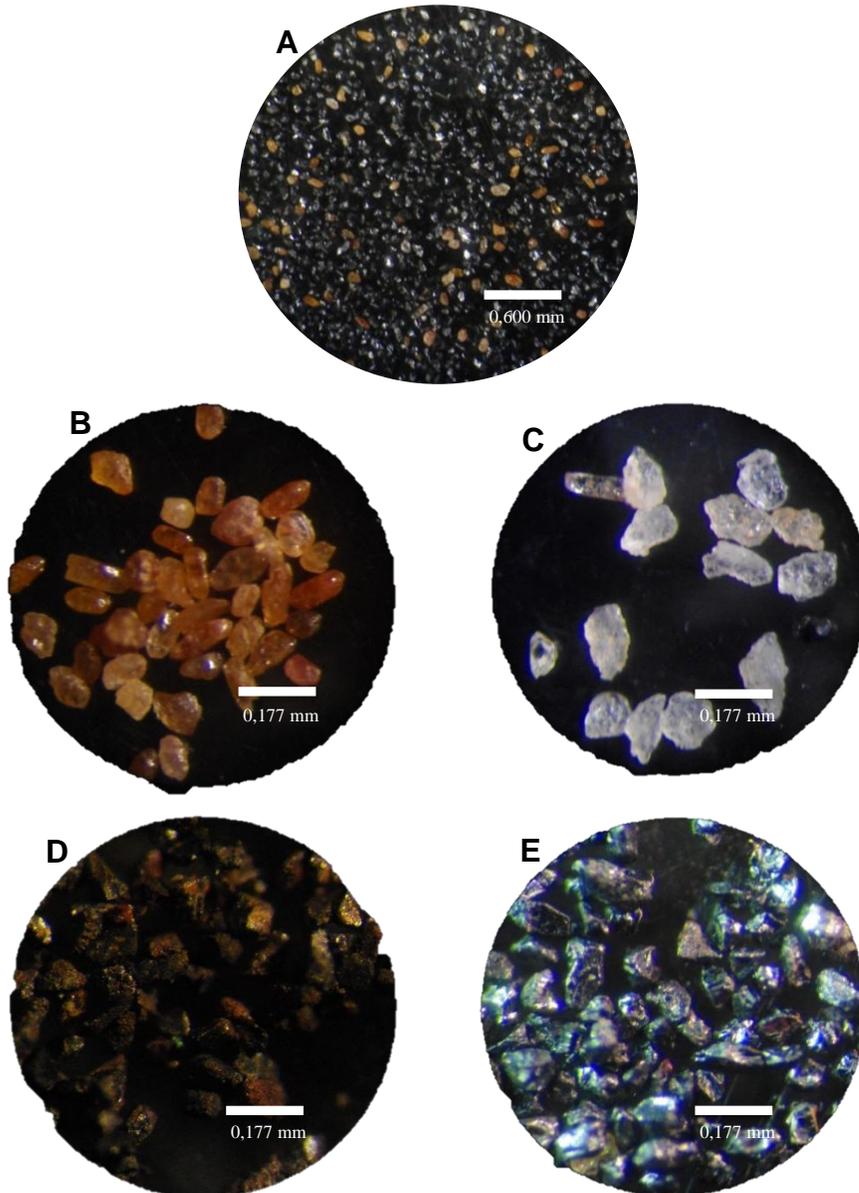


Figura 38. Fotografías de la muestra de minerales pesados Aro Ar-P15 (fracción 0,177-0,125 mm). A. minerales contenidos en la muestra. B. Circón + monacita. C. Cuarzo + circón. D. Magnetita. E. Ilmenita

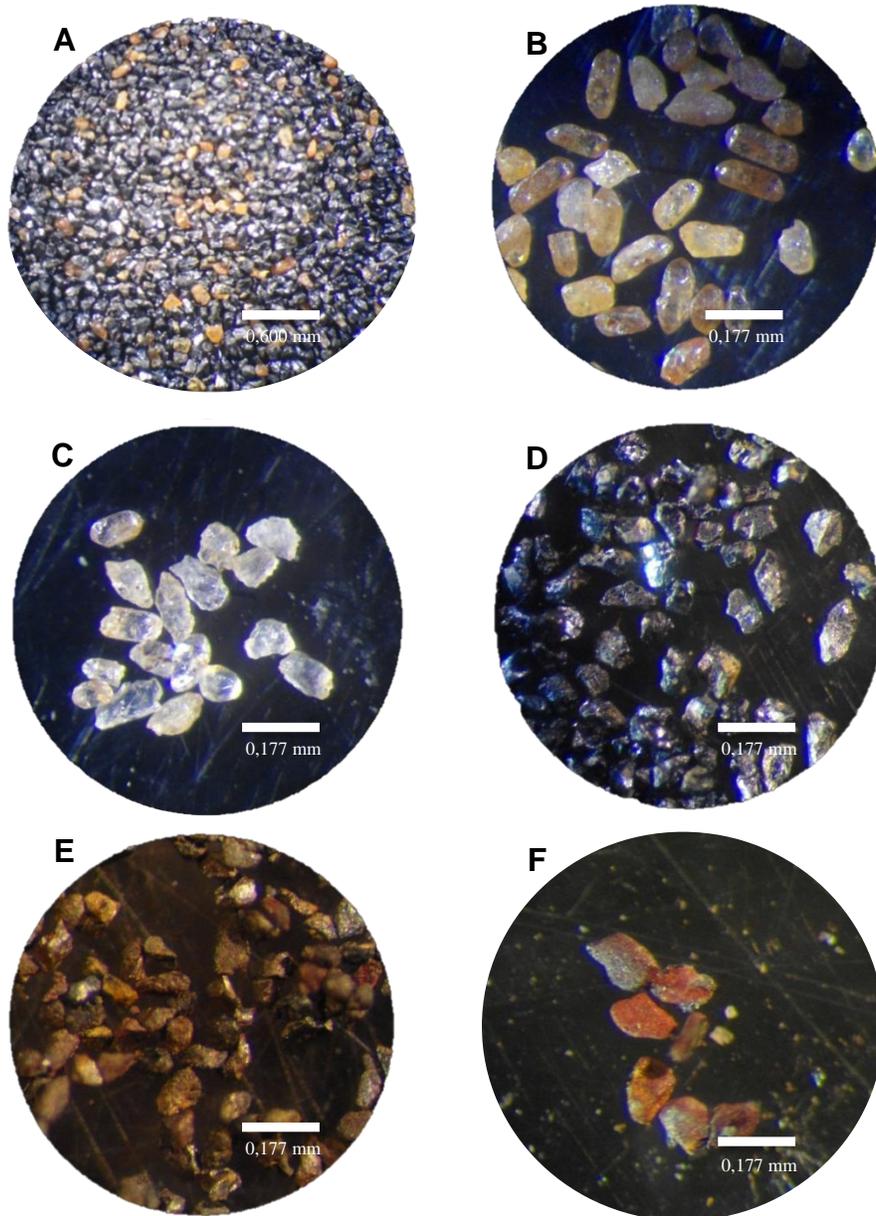


Figura 39. Fotografías de la muestra de minerales pesados Aro 42-P (fracción 0,177-0,125 mm). A. minerales contenidos en la muestra. B. Circón + monacita. C. Cuarzo + circón. D. Ilmenita. E. Magnetita. F. Hematita.



Apéndice 5. Concentración de los elementos obtenidos por la técnica de AAN.

Tabla 21. Concentración de los elementos Au, Ag, As, Ba, Br, Ca, Co, Cr, Cs, Fe, Hf y Hg obtenidos por la técnica de AAN.

Elemento	Au	Ag	As	Ba	Br	Ca	Co	Cr	Cs	Fe	Hf	Hg
Unidad	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm
Limite de detección	5	5	2	200	5	1	5	10	2	0,02	1	5
Aro Ar- P2	< 5	< 5	< 2	< 200	< 5	< 1	48	320	< 2	30,12	404	< 5
Aro Ar-P3	< 5	< 5	< 2	< 200	< 5	< 1	<5	360	< 2	31,96	820	< 5
Aro Ar-P4	< 5	< 5	< 2	< 200	< 5	< 1	48	400	< 2	29,84	536	< 5
Aro Ar- P5	< 5	< 5	< 2	< 200	< 5	< 1	<5	320	< 2	37,36	572	< 5
Aro Ar- P6	< 5	< 5	< 2	< 200	< 5	< 1	64	600	< 2	32,24	196	< 5
Aro Ar- P8	< 5	< 5	< 2	< 200	< 5	< 1	56	360	< 2	30,88	460	< 5
Aro Ar- P9	< 5	< 5	< 2	< 200	< 5	< 1	<5	<10	< 2	28,84	560	< 5
Aro Ar- P13	< 5	< 5	< 2	< 200	< 5	< 1	<5	200	< 2	30,88	376	< 5
Aro Ar- P15	< 5	< 5	< 2	< 200	< 5	< 1	<5	<10	< 2	33,92	476	< 5
Aro Ar- P16	< 5	< 5	< 2	< 200	< 5	< 1	104	160	< 2	31,92	448	< 5
Aro Ar- P18	< 5	< 5	< 2	< 200	< 5	< 1	52	120	< 2	31,56	564	< 5
Aro Ar- P21	< 5	< 5	< 2	< 200	< 5	< 1	64	<10	< 2	31,8	496	< 5
Aro Ar- P22	< 5	< 5	< 2	< 200	< 5	< 1	76	760	< 2	33,56	328	< 5
Aro Ar- P33	< 5	< 5	< 2	< 200	< 5	< 1	<5	280	< 2	31,96	512	< 5
Aro Ar- P37	< 5	< 5	< 2	< 200	< 5	< 1	60	320	< 2	30,16	692	< 5
Aro Ar- P38	< 5	< 5	< 2	< 200	< 5	< 1	<5	360	< 2	30,72	520	< 5
Aro P-60	< 5	< 5	< 2	< 200	< 5	< 1	<5	760	< 2	48,4	404	< 5
Aro-1 P	< 5	< 5	< 2	< 200	< 5	< 1	< 5	330	< 2	29,4	590	< 5
Aro 44-P	< 5	< 5	< 2	< 200	< 5	< 1	<5	400	< 2	32,92	412	< 5
Aro 41-P	< 5	< 5	< 2	< 200	< 5	< 1	<5	160	< 2	32,24	540	< 5
Aro 42-P	< 5	< 5	< 2	< 200	< 5	< 1	<5	400	< 2	32,52	564	< 5



Tabla 22. Concentración de los elementos Ir, Mo, Na, Ni, Rb, Sb, Sc, Se, Sr, Ta, W y Zn obtenidos por la técnica de AAN.

Elemento	Ir	Mo	Na	Ni	Rb	Sb	Sc	Se	Sr	Ta	W	Zn
Unidad	ppb	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm
Limite de detección	50	20	0.05	200	50	0.2	0.1	20	0.2	1	4	200
Aro Ar- P2	< 50	60	< 0.05	< 200	< 50	17,2	52	< 20	< 0.2	1	< 4	< 200
Aro Ar-P3	< 50	< 20	< 0.05	< 200	< 50	15,6	38,8	< 20	< 0.2	1	< 4	< 200
Aro Ar-P4	< 50	< 20	< 0.05	< 200	< 50	16	63,2	< 20	< 0.2	92	< 4	< 200
Aro Ar- P5	< 50	30	< 0.05	< 200	< 50	22,4	31,6	< 20	< 0.2	1	< 4	< 200
Aro Ar- P6	< 50	< 20	0,05	< 200	< 50	13,6	31,6	< 20	< 0.2	1	< 4	< 200
Aro Ar- P8	< 50	< 20	< 0.05	< 200	< 50	18	46,4	< 20	< 0.2	76	< 4	< 200
Aro Ar- P9	< 50	< 20	< 0.05	< 200	< 50	18	46,8	< 20	< 0.2	1	< 4	< 200
Aro Ar- P13	< 50	< 20	< 0.05	< 200	< 50	16,8	38	< 20	< 0.2	104	< 4	< 200
Aro Ar- P15	< 50	< 20	< 0.05	< 200	< 50	10,8	56,4	< 20	< 0.2	1	< 4	< 200
Aro Ar- P16	< 50	< 20	< 0.05	< 200	< 50	18,4	56	< 20	< 0.2	1	< 4	< 200
Aro Ar- P18	< 50	< 20	< 0.05	< 200	< 50	18,4	50,8	< 20	< 0.2	36	< 4	< 200
Aro Ar- P21	< 50	< 20	< 0.05	< 200	< 50	20,8	50	< 20	< 0.2	1	< 4	< 200
Aro Ar- P22	< 50	< 20	< 0.05	< 200	< 50	15,2	47,2	< 20	< 0.2	64	< 4	< 200
Aro Ar- P33	< 50	20	< 0.05	< 200	< 50	16,8	52,4	< 20	< 0.2	1	< 4	< 200
Aro Ar- P37	< 50	< 20	< 0.05	< 200	< 50	18,4	32,4	< 20	< 0.2	84	< 4	< 200
Aro Ar- P38	< 50	50	< 0.05	< 200	< 50	21,2	48,8	< 20	< 0.2	104	< 4	< 200
Aro P-60	< 50	< 20	< 0.05	< 200	< 50	< 0.2	26,4	< 20	< 0.2	1	< 4	< 200
Aro-1 P	< 50	< 20	< 0.05	< 200	< 50	< 0.2	46,4	< 20	< 0.2	124	< 4	< 200
Aro 44-P	< 50	< 20	< 0.05	< 200	< 50	26,8	46,4	< 20	< 0.2	164	< 4	< 200
Aro 41-P	< 50	< 20	< 0.05	< 200	< 50	26,8	47,2	< 20	< 0.2	1	< 4	< 200
Aro 42-P	< 50	< 20	< 0.05	< 200	< 50	14,8	48	< 20	< 0.2	1	< 4	< 200



Apéndice 6. Distribución de los elementos U, Th y REE en las distintas fracciones de tamaño de grano.

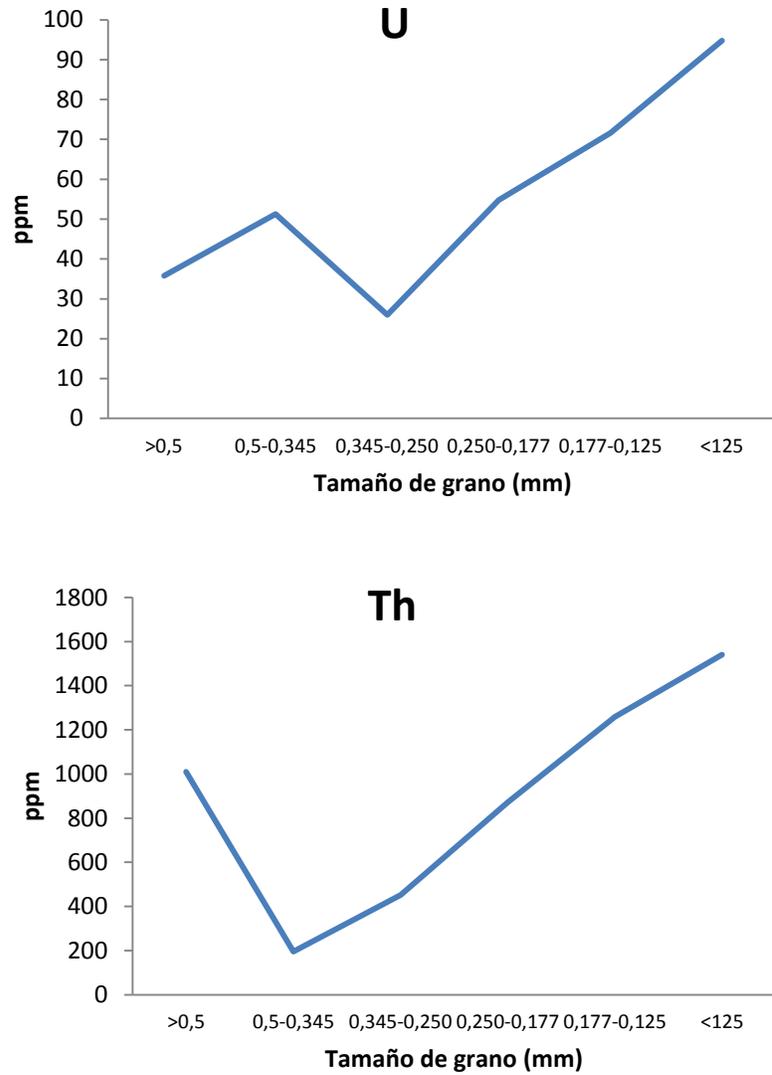


Figura 40. Concentración de U y Th en las fracciones de los distintos tamaños de grano.

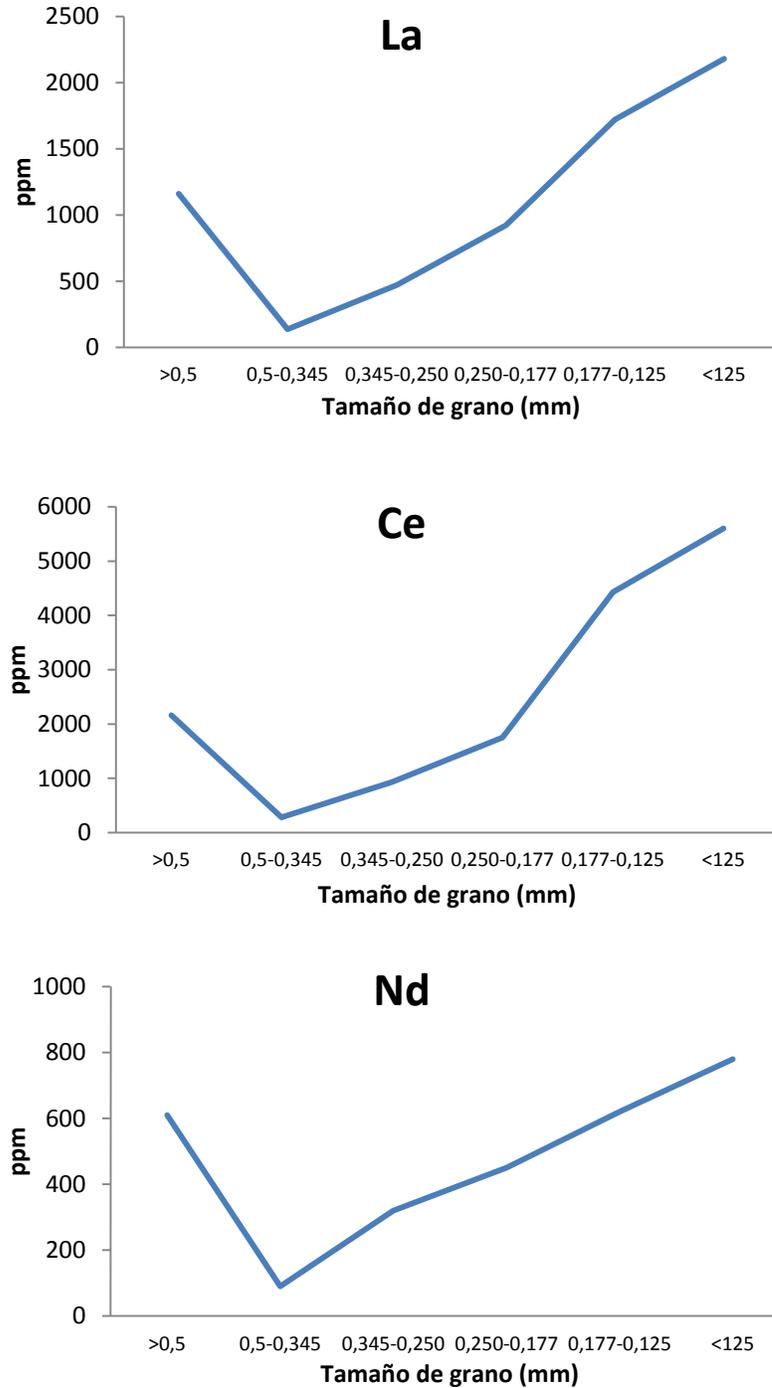


Figura 41. Concentración de los REE livianos (La, Ce y Nd) en las fracciones de los distintos tamaños de grano.

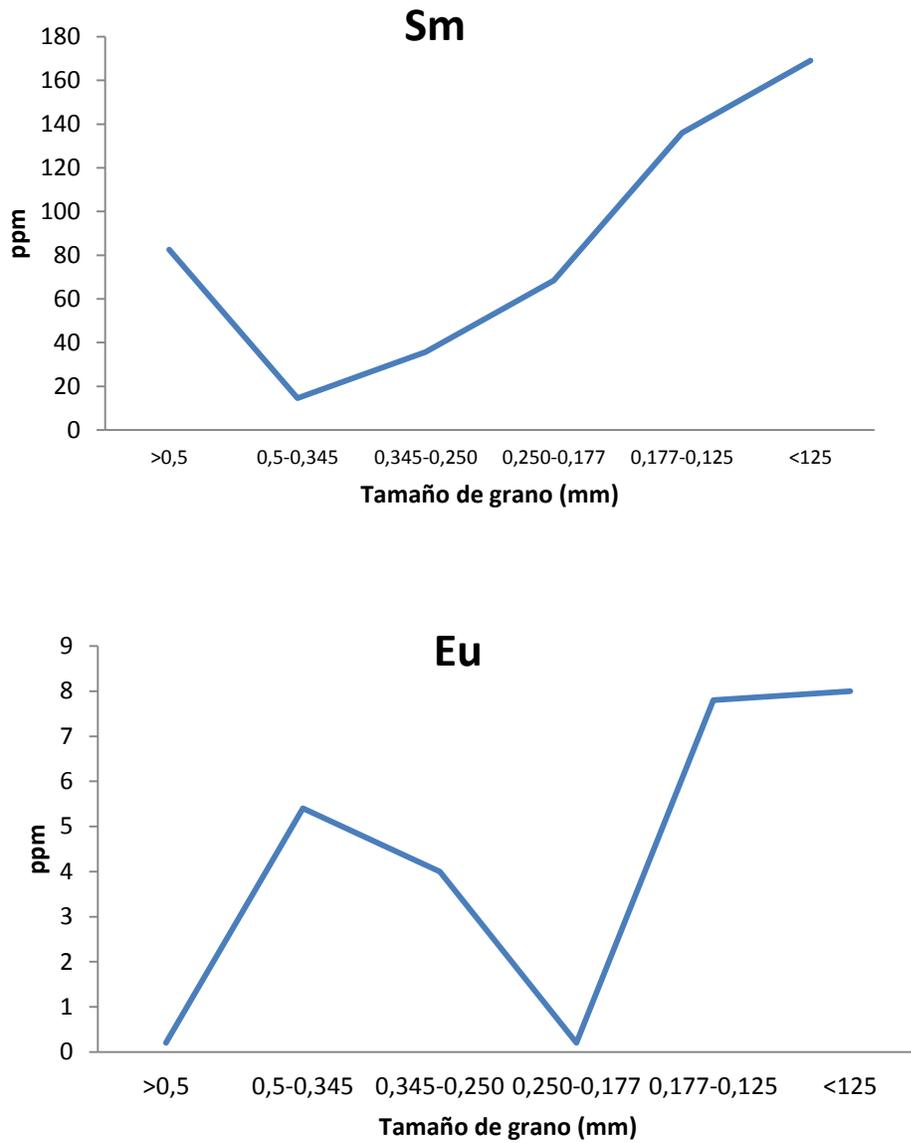


Figura 42. Concentración de los REE de mediano peso (Sm y Eu) en las fracciones de los distintos tamaños de grano.

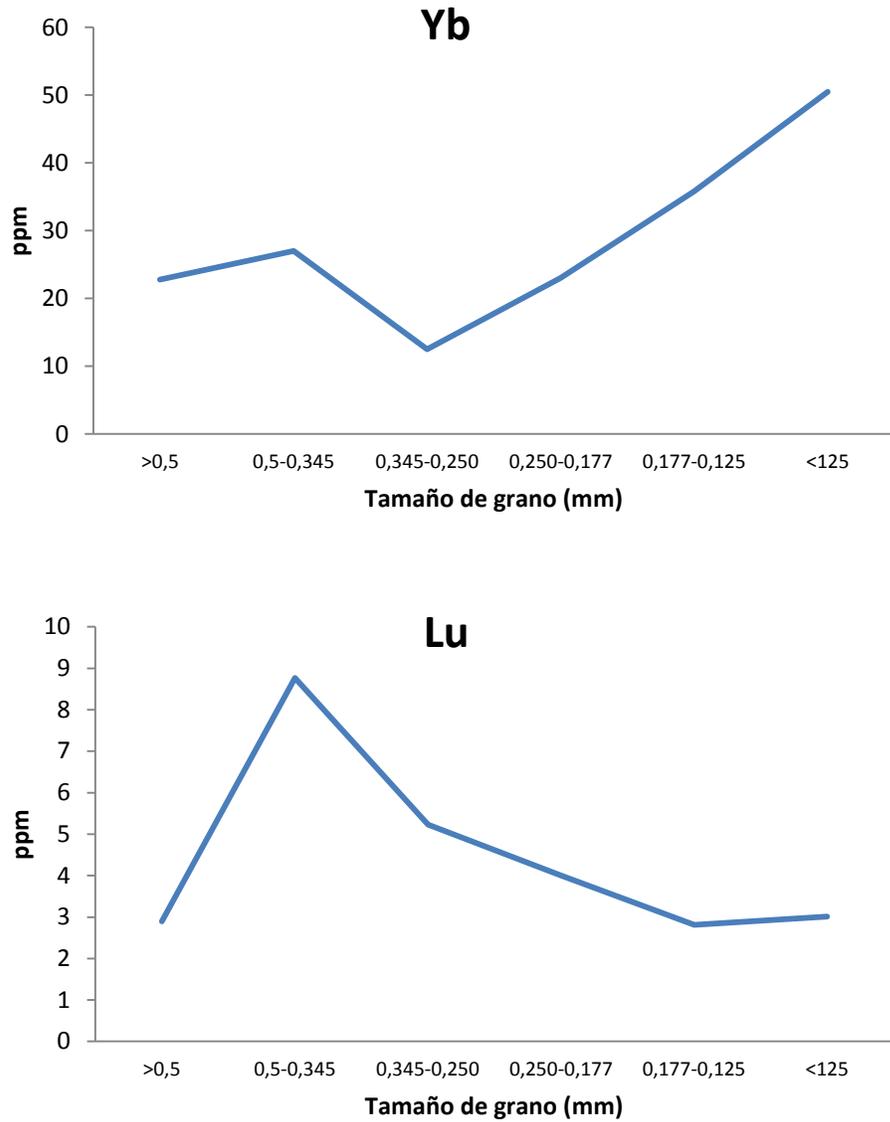


Figura 43. Concentración de los REE pesados (Yb y Lu) en las fracciones de los distintos tamaños de grano.



Apéndice 7. Correlaciones de U, Th y REE con Fe.

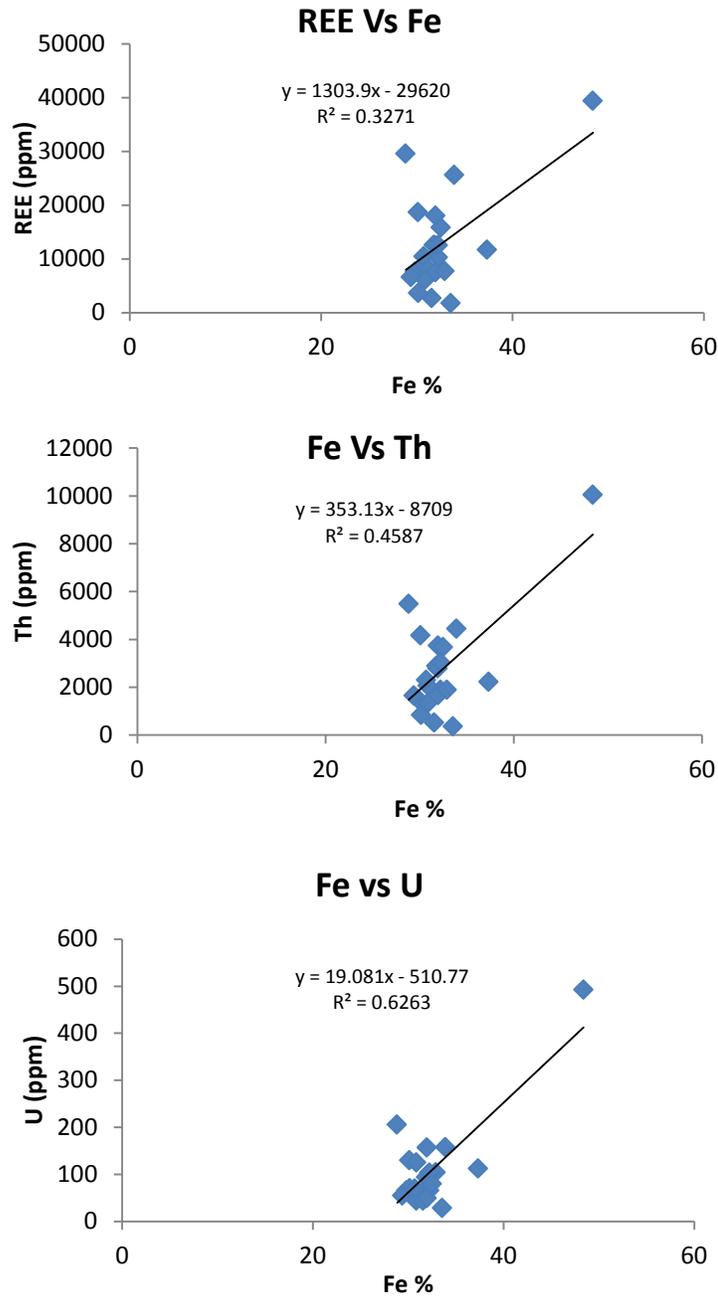


Figura 44. Correlación de U, Th y REE con Fe.



Apéndice 8. Calidad y tratamiento de los datos.

Tabla 23. Valores del coeficiente de Variación (CV) para varios elementos químicos analizados en el patrón de referencia DMMAS 115 durante el análisis del grupo de muestras de minerales pesados, usando la técnica de análisis por activación de neutrones (AAN).

	Au	Ag	As	Ba	Br	Ca	Co	Cr	Cs	Fe	Hf	Ir	Mo	Na	Ni	Rb
	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppb	ppm	%	ppm	ppm
DMMAS 115-A	1760	++	516	1300	++	++	26	110	++	2,81	++	++	++	1,93	++	++
DMMAS 115-B	1740	++	534	1200	++	++	24	110	++	2,81	++	++	++	1,89	++	++
DMMAS 115-C	1770	++	522	1400	++	++	20	110	++	2,78	++	++	++	1,98	++	++
Promedio	1757		524	1300			23	110		2,8				1,9		
Desviación estándar	15,3		9,17	100			3,05	0		0,017				0,045		
CV (%)	0,9		1,7	7,7			13	0		0,6				2,3		
DMMAS 115 (aceptado)	1720		527	1210			21	100		2,64				1,92		

++No detectado.

	Sb	Sc	Se	Sr	Ta	Th	U	W	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
DMMAS 115-A	4,6	7,7	++	++	++	++	100		22	46	++	3,8	++	++	++	++
DMMAS 115-B	4,2	7,2	++	++	++	++	102		22	37	++	3,8	++	++	++	++
DMMAS 115-C	3,9	7,4	++	++	++	++	102		22	43	++	3,7	++	++	++	++
Promedio	4,23	7,4					101		22	42		3,8				
Desviación estándar	0,351	0,252					1,16		0	4,583		0,058				
CV (%)	8,3	3,4					1,1		0	11		1,5				
DMMAS 115 (aceptado)	5,5	7,3					101		21,9	40		3,1				

++No detectado.



Tabla 24. Estimación de precisión del método analítico a través del coeficiente de variación (CV) para algunos de los elementos químicos analizados en una muestra replica de minerales pesados (Aro 27-P).

	Au	Ag	As	Ba	Br	Ca	Co	Cr	Cs	Fe	Hf	Ir	Mo	Na	Ni	Rb
	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppb	ppm	%	ppm	ppm
Aro 27-P A	++	++	++	++	++	++	++	330	++	29,4	590	++	++	++	++	++
Aro 27-P B	++	++	++	++	++	++	++	230	++	29,8	655	++	++	++	++	++
Aro 27-P C	++	++	++	++	++	++	++	296	++	29,6	615	++	++	++	++	++
Promedio								285,33		29,6	620,00					
Desviación estándar								50,846		0,2	32,78					
CV (%)								17,82		0,68	5,29					

++No detectado.

	Sc	Se	Sr	Ta	Th	U	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Aro 27-P A	46,4	++	46	124	1640	54,3	1940	3560	900	146	7,3	++	30,9	1,58
Aro 27-P B	50	++	++	92	1260	71,6	1720	4430	620	136	7,8	++	35,8	2,81
Aro 27-P C	49	++	++	89	1400	65,6	1820	3930	820	126	7,8	++	32	1,84
Promedio	48,47			101,7	1433,3	63,83	1826,7	3973,33	780	136	7,63		32,9	2,08
Desviación estándar	1,86			19,39	192,18	8,78	110,15	436,61	144,22	10	0,29		2,57	0,65
CV (%)	3,83			19,07	13,41	13,76	6,03	10,99	18,49	7,35	3,77		7,81	31,2

++No detectado.



Tabla 25. Estimación de variación por medio del coeficiente de variación para algunos elementos químicos analizados por la técnica de análisis por activación de neutrones de dos muestras de minerales pesados, recolectadas en un mismo punto de muestreo (Aro 41P y Aro 42P).

	<i>Au</i>	<i>Ag</i>	<i>As</i>	<i>Ba</i>	<i>Br</i>	<i>Ca</i>	<i>Co</i>	<i>Cs</i>	<i>Fe</i>	<i>Hf</i>	<i>Ir</i>	<i>Mo</i>	<i>Na</i>	<i>Ni</i>	<i>Rb</i>
	<i>ppb</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>%</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>%</i>	<i>ppm</i>	<i>ppb</i>	<i>ppm</i>	<i>%</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>
<i>Aro 41P</i>	++	++	++	++	++	++	++	++	8,23	103	++	++	++	++	++
<i>Aro 42P</i>	++	++	++	++	++	++	++	++	8,06	135	++	++	++	++	++
<i>Promedio</i>									8,15	119					
<i>Desviación estándar</i>									0,12	22,63					
<i>CV (%)</i>									1,47	19,01					

++No detectado.

	<i>Sb</i>	<i>Sc</i>	<i>Se</i>	<i>Sr</i>	<i>Ta</i>	<i>Th</i>	<i>U</i>	<i>La</i>	<i>Ce</i>	<i>Nd</i>	<i>Sm</i>	<i>Eu</i>	<i>Tb</i>	<i>Yb</i>	<i>Lu</i>
	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>%</i>	<i>ppm</i>										
<i>Aro 41P</i>	6,7	11,6	++	++	41	471	25,9	522	975	380	38,2	2,8	++	6,5	1,91
<i>Aro 42P</i>	6,7	11,8	++	++	++	757	25,7	872	1640	540	67	4,3	++	++	2,24
<i>Promedio</i>	6,7	11,7				614	25,8	697	1307,5	460	52,6	3,55			2,075
<i>Desviación estándar</i>	0	0,14				202,23	0,141	247,49	470,23	113,13	20,36	1,06			0,23
<i>CV (%)</i>	0,00	1,21				32,94	0,55	35,51	35,96	24,59	38,72	29,86			11,08

++No detectado.



Apéndice 9. Control cualitativo utilizado por el laboratorio Actlabs para la técnica de análisis por activación de neutrones (AAN).

Tabla 26. Control cualitativo realizado por Actlabs, para el análisis de las muestras utilizando la técnica AAN.

Analyte Symbol	Au	Ag	As	Ba	Br	Ca	Co	Cr	Cs	Fe	Hf	Hg	Ir	Mo	Na	Ni	Rb
Unit Symbol	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppb	ppm	%	ppm	ppm
Detection Limit	5	5	2	200	5	1	5	10	2	0.02	1	5	50	20	0.05	200	50
Analysis Method	INAA	INAA	INAA	INAA	INAA	INAA	INAA	INAA	INAA	INAA	INAA	INAA	INAA	INAA	INAA	INAA	INAA
DMMAS 115 Meas	1760		516	1300			26	110		2,81						1,93	
DMMAS 115 Cert	1720		527	1210			21	100		2,64						1,92	
DMMAS 115 Meas	1810		533	1500			20	110		2,81						1,92	
DMMAS 115 Cert	1720		527	1210			21	100		2,64						1,92	
DMMAS 115 Meas	1740		534	1200			24	110		2,81						1,89	
DMMAS 115 Cert	1720		527	1210			21	100		2,64						1,92	
DMMAS 115 Meas	1770		522	1400			20	110		2,78						1,98	
DMMAS 115 Cert	1720		527	1210			21	100		2,64						1,92	
DMMAS 115 Meas	1760		525	1300			23	90		2,93						1,99	
DMMAS 115 Cert	1720		527	1210			21	100		2,64						1,92	
Method Blank	< 5	< 5	< 2	< 200	< 5	< 1	< 5	< 10	< 2	< 0.02	< 1	< 5	< 50	< 20	< 0.05	< 200	< 50

Analyte Symbol	Sb	Sc	Se	Sr	Ta	Th	U	W	Zn	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
Unit Symbol	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Detection Limit	0.2	0.1	20	0.2	1	0.5	0.5	4	200	1	3	10	0.1	0.2	2	0.2	0.05
Analysis Method	INAA	INAA	INAA	INAA	INAA	INAA	INAA	INAA	INAA	INAA	INAA	INAA	INAA	INAA	INAA	INAA	INAA
DMMAS 115 Meas	4,6	7,7					100			22	46		3,8				
DMMAS 115 Cert	5,5	7,3					101			21,9	40		3,1				
DMMAS 115 Meas	4,3	7,5					105			23	42		3,6				
DMMAS 115 Cert	5,5	7,3					101			21,9	40		3,1				
DMMAS 115 Meas	4,2	7,2					102			22	37		3,8				
DMMAS 115 Cert	5,5	7,3					101			21,9	40		3,1				
DMMAS 115 Meas	3,9	7,4					102			22	43		3,7				
DMMAS 115 Cert	5,5	7,3					101			21,9	40		3,1				
DMMAS 115 Meas	4,5	7,5					99,1			22	42		3,9				
DMMAS 115 Cert	5,5	7,3					101			21,9	40		3,1				
Method Blank	< 0.2	< 0.1	< 20	< 0.2	< 1	< 0.5	< 0.5	< 4	< 200	< 1	< 3	< 10	< 0.1	< 0.2	< 2	< 0.2	< 0.05