

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



**Utilización de ripios como muestras geológicas para la  
determinación de las concentraciones de U y Th en formaciones del  
Bloque Ayacucho de la Faja Petrolífera del Orinoco**

Trabajo Especial de Grado presentado  
Ante la Ilustre Universidad Central de  
Venezuela, por el **Br. Jesús Camejo**  
Para optar al título de Licenciado en  
Geoquímica.

**Caracas, noviembre, 2016.**

Yo profesor (a) \_\_\_\_\_, Investigador (a) del Laboratorio o Centro de Investigación de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y el Profesor (a) \_\_\_\_\_ Investigador(a) del Laboratorio de Física Nuclear de la Universidad Simón Bolívar.

Certificamos que, el presente Seminario de Investigación, titulado:

**“Utilización de ripios como muestras geológicas para la determinación de las concentraciones de U y Th en formaciones del Bloque Ayacucho de la Faja Petrolífera del Orinoco”**

Que presenta el Br. \_\_\_\_\_, para aspirar al título de Licenciado en Geoquímica, se está realizando en el Laboratorio de Física Nuclear de la Universidad Simón Bolívar, bajo nuestra dirección, durante los años \_\_\_\_\_ y \_\_\_\_\_, y con esta fecha autorizamos su presentación. Caracas, \_\_\_\_\_ de 20\_\_

---

Dr. Haydn Barros  
(LFN-USB)

---

German Velásquez  
(ICT-UCV)

ACTA.

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "**Utilización de ripios como muestras geológicas para la determinación de las concentraciones de U y Th en formaciones del Bloque Ayacucho de la Faja Petrolífera del Orinoco**", presentado por el Br. Jesús T. Camejo, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciado en Geoquímica.

---

Dr. Haydn Barros

(Tutor)



---

Dr. German Velásquez

(Tutor)



---

Prof. Salvador Lo Mónaco

(Jurado)



---

Prof. Cesar Espinoza

(Jurado)

## **Resumen**

Mediante las técnicas de fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF) y espectrometría gamma, se realizó el estudio de ripios de perforación, los cuales fueron tomados a distintas profundidades del pozo MFA-189, en el campo Arecuna del Bloque Ayacucho, Faja Petrolífera del Orinoco. Esto se realizó con la finalidad de determinar si dichos ripios pueden ser utilizados como muestras geológicas para determinar las concentraciones de U y Th en el pozo antes mencionado.

Con los resultados obtenidos se determinaron las concentraciones de los elementos antes mencionados, a partir de ellos se obtuvo el Gamma Ray espectral y se calculó el GAPI asociados a cada profundidad, el cual pudo ser comparado con los resultados del GAPI aportado por PDVSA Oriente, obteniendo diferencias porcentuales de máximo 10%, demostrando que los ripios del pozo MFA-189 pueden ser utilizados como muestras geológicas, para obtener información de elementos tanto estables como radiactivos y adquirir información detallada para su uso en el análisis geoquímico y litológico del perfil estudiado.

**Palabras claves:** Radiactividad, Ripios, Gamma Ray, Equilibrio secular.

## **Agradecimientos.**

A Dios, por todas las cosas increíbles y maravillosas que ha hecho en mi vida, porque aun cuando perdí la esperanza me demostró que con fe todo es posible, porque sin el a mi lado jamás hubiera alcanzado las metas que me he propuesto.

A mis Padres, María Camejo y Alfredo Sánchez, sin Dios y sin ustedes no habría logrado esto. Los principios y valores que inculcaron en mí, me han hecho quien soy hoy en día, estoy muy orgulloso de ser su hijo. Gracias por todo el apoyo brindado y por la confianza que me han tenido durante todo este tiempo. Amanda Manuitt, Bruno, Aimara y la Sra. Mirian, mis padres adoptivos; gracias por el apoyo brindando en el momento que más lo necesite, les estaré eternamente agradecidos.

A mis hermanos y sobrinos, Erika, Grego, Michel, Alvaro, Argenis, Alvarito, Karla, Mariadny, Chui y Barbara. Gracias por siempre estar pendiente de mí, por el apoyo brindado y porque son la mejor familia que cualquier persona puede tener.

A mi novia, Mayi, que complicado fue escribir en tan pocas líneas lo mucho que te agradezco. Quien diría que serías tú la que me enseñaría lo importa que es luchar para conseguir los sueños, que aun cuando todo está en contra hay que seguir adelante. Tu apoyo ha sido vital para culminar exitosamente esta etapa de mi vida. Gracias por esa forma tan maravillosa de preocuparte por mí. Te amo.

A mis tutores profesor Haydn Barros y el profesor Germán, su apoyo fue vital para la realización de este proyecto. Gracias por todos los conocimientos brindados y por el gran esfuerzo que realizo para poder culminar este proyecto con éxito.

A mis hermanos de vida, Carlos Arturo, Ramsés, Ronald (Jinpa), Denis, Jesus (el gato), Anais, Naival, Mikel y Sergio. Son parte de mi familia, gracias por todo lo que hemos vivido juntos. Gracias por todo el apoyo incondicional que me han brindado desde que los conocí, hicieron que la vida lejos de mi familia fuese más amena. Gracias.

Al LFN-USB, especialmente a Enmily, Rolando, Williams, Nelary y Andrés sus consejos y ayuda fueron esencial para culminar con éxito mis análisis.

A la profesora Katya, no solo por todo el conocimiento que me brindo durante la carrera, también por estar siempre para ayudarme con mis distintos problemas, siempre fue como una madre para mí.

A la casa que vence la sombra, Universidad Central de Venezuela, por brindarme la mejor experiencia de mi vida, por permitir que me formara como profesional y como persona en sus aulas, pasillos, laboratorios etc.

## Índice.

Introducción .....	1
1.1. Planteamiento del problema.....	1
1.2. Objetivos.....	3
1.2.1. General.....	3
1.2.2. Específicos.....	4
1.3. Justificación.....	5
2. Marco teórico.....	6
2.1. Radiactividad.....	6
2.2. Geoquímica de elementos radiactivos (uranio, torio, potasio, radio, radón).....	13
2.2.1. Uranio.....	13
2.2.2. Torio.....	14
2.2.3. Radio.....	15
2.2.4. Radón.....	16
2.2.5. Potasio.....	17
2.2.6. Radioisótopos y características litológicas de pozos petrolíferos .....	18
2.3. Técnicas analíticas.....	19
2.3.1. Espectrometría gamma de alta resolución en energías.....	19
2.3.2. Difracción de rayos X.....	22

2.3.3. Fluorescencia de rayos X.....	24
2.4. Marco Geológico Regional.....	27
2.4.1. Zona de estudio.....	30
2.5. Antecedentes.....	31
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	34
3.1 Preparación y análisis de las muestras para Espectrometría gamma.....	34
3.2 Tratamiento de las muestras para la realización de los análisis DRX y TXRF.....	38
3.2.1 Análisis mineralógico.....	39
3.2.2 Análisis elemental (TXRF).....	41
3.2.2.1 Suspensiones.....	41
3.2.2.2 Curva de sensibilidad del espectrómetro de TXRF.....	42
3.2.2.3 Cuantificación.....	43
4. Resultados y Discusión.....	46
4.1 Análisis visual con lupa binocular.....	46
4.2 Análisis mineralógico. (DRX).....	47
4.3 Análisis elemental (TXRF).....	50
4.3.1 Selección del estándar interno.....	50
4.3.2 Concentración y composición elemental.....	58
4.4 Análisis Radioisotópico (espectrometría gamma).....	62



4.4.1 Calibración en eficiencia.....	64
4.4.2 Cuantificación de las concentraciones de actividad. ....	67
4.5 Espectrometría gamma, TXRF y registros GR .....	75
5 Conclusiones y recomendaciones. ....	82
Bibliografía.....	86
Apéndices.....	91
Apéndice A. Espectros TXRF muestras. ....	91
Apéndice B. Cálculos de la Concentración (ppm) a partir de la concentración de actividad.....	94

## Índice de figuras.

FIGURA 1 ESQUEMA DE DESINTEGRACIÓN DEL $^{238}\text{U}$ .....	10
FIGURA 2 ESQUEMA DE DESINTEGRACIÓN $^{235}\text{U}$ .....	11
FIGURA 3 ESQUEMA DE DESINTEGRACIÓN $^{232}\text{Th}$ . ....	12
FIGURA 4. ESQUEMA DE DESINTEGRACIÓN $^{40}\text{K}$ . ....	13
FIGURA 5 ESPECTRÓMETRO DE RADIACIÓN GAMMA.....	20
FIGURA 6 INTERIOR DEL BLINDAJE DE PLOMO. ....	21
FIGURA 7 ESQUEMA DEL ESPECTRÓMETRO GAMMA.....	21
FIGURA 8 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	23
FIGURA 9 ESQUEMA BÁSICO DE UN DIFRACTÓMETRO DE RAYOS X.....	24
FIGURA 10 ESQUEMA INSTRUMENTAL DE: (A) FRX CONVENCIONAL (FRX-DE) Y (B) TXRF.....	26
FIGURA 11 UBICACIÓN GEOGRÁFICA DE LA FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO. ....	28
FIGURA 12. DIVISIÓN DEL ÁREA AYACUCHO.....	31
FIGURA 13.ESPECTRÓMETRO GAMMA DE ALTA RESOLUCIÓN.....	36
FIGURA 14. EQUIPO DE EXTRACCIÓN RANDALL.....	39
FIGURA 15. EQUIPO DE DRX AXS BRUKER D8 ADVANCE.....	40
FIGURA 16. ESPECTRÓMETRO PARA FLUORESCENCIA DE RAYOS X(TXRF).....	43
FIGURA 17. ESQUEMA DE TRABAJO. ....	45

## Índice de Gráficos.

GRÁFICO 1. ESPECTRO DRX MFA-189-6 .....	48
GRÁFICO 2. ESPECTRO DRX MFA-189-6 .....	48
GRÁFICO 3. ESPECTRO DRX MFA-189-7 .....	49
GRÁFICO 4. ESPECTRO DRX MFA-189-8 .....	49
GRÁFICO 5. ESPECTRO ANÁLISIS CUALITATIVO (TIEMPO DE CONTEO 60 SEG). .....	51
GRÁFICO 6. VISTA AMPLIADA DE LA ZONA DE INTERÉS DEL ESPECTRO .....	52
GRÁFICO 7. COMPARACIÓN DE ANÁLISIS POR DUPLICADO. (ESCALAS EN PPM) .....	53
GRÁFICO 8. ESPECTRO CUALITATIVO VS CUANTITATIVO.....	55
GRÁFICO 9. ESPECTROS DE LAS MUESTRAS ANALIZADAS. MFA-189-1(ROJO), MFA-189-3 (VERDE), MFA-189-6 (AMARILLO), MFA-189-8 (AZUL), MFA-189-9 (AZUL OSCURO)....	56
GRÁFICO 10. CONCENTRACIÓN VS PROFUNDIDAD .....	60
GRÁFICO 11. EFICIENCIA IAEA-326 VS EFICIENCIA IAEA-327 .....	66
GRÁFICO 12. ESPECTRO CARACTERÍSTICO DE LAS MUESTRAS EN ESTUDIO.....	67
GRÁFICO 13. GR PDVSA, GR CALCUADO, PPM U, PPM DE TH Y %K.....	78
GRÁFICO 14. PERFIL GR Y CONCENTRACIONES ELEMENTALES.....	80
GRÁFICO 15. ESPECTRO MUESTRA MFA-189-3.....	91
GRÁFICO 16. ESPECTRO MUESTRA MFA-189-4.....	91
GRÁFICO 17. ESPECTRO MUESTRA MFA-189-5.....	92
GRÁFICO 18. ESPECTRO MUESTRA MFA-189-6.....	92
GRÁFICO 19. ESPECTRO MUESTRA MFA-189-7 .....	93
GRÁFICO 20. ESPECTRO MUESTRA MFA-189-8.....	93
GRÁFICO 21. ESPECTRO MUESTRA MFA-189-9.....	94

## Índice de tablas.

TABLA 1. INFORMACIÓN GENERAL DE MUESTRAS UTILIZADAS. ....	34
TABLA 2. MASA DE CADA MUESTRA UTILIZADA. ....	35
TABLA 3. RADIOISÓTOPOS USADOS PARA LA CALIBRACIÓN EN ENERGÍA (NUCLEIDE.ORG, 2016). .....	37
TABLA 4. PATRONES CERTIFICADOS UTILIZADOS EN LFN-USB, PARA LA REALIZACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DEL TXRF, SEGÚN LÍNEA DE EMISIÓN Y CONCENTRACIÓN. ....	43
TABLA 5. TIPO DE ANÁLISIS REALIZADO POR MUESTRA.....	46
TABLA 6. COMPOSICIÓN ELEMENTAL.....	58
TABLA 7. RADIOISÓTOPOS HIJOS DEL <sup>238</sup> U UTILIZADOS PARA DETERMINAR SU CONCENTRACIÓN. .....	63
TABLA 8. RADIOISÓTOPOS HIJOS DEL <sup>232</sup> Th UTILIZADOS PARA DETERMINAR SU CONCENTRACIÓN. .....	63
TABLA 9. RADIOISÓTOPOS DETERMINADOS EN EL ESPECTRO DE FONDO. ....	64
TABLA 10. VALORES DE E PARA LAS LÍNEAS DE EMISIÓN DE ALGUNOS RADIOISÓTOPOS PRESENTES EN EL PATRÓN IAEA-326 .....	65
TABLA 11. VALORES DE E PARA LAS LÍNEAS DE EMISIÓN DE ALGUNOS RADIOISÓTOPOS PRESENTES EN EL PATRÓN IAEA-327. ....	66
TABLA 12. CONCENTRACIÓN DE ACTIVIDAD, MUESTRA CON Y SIN CRUDO. ....	68
TABLA 13. CONCENTRACIÓN DE ACTIVIDAD MUESTRA MFA-189-2 .....	69
TABLA 14. CONCENTRACIÓN DE ACTIVIDAD MUESTRA MFA-189-3 .....	70
TABLA 15. CONCENTRACIÓN DE ACTIVIDAD MUESTRA MFA-189-6 .....	70
TABLA 16. CONCENTRACIÓN DE ACTIVIDAD MUESTRA MFA-189-7 .....	71
TABLA 17. CONCENTRACIÓN DE ACTIVIDAD MUESTRA MFA-189-8 .....	71
TABLA 18. CONCENTRACIÓN DE ACTIVIDAD MUESTRA MFA-189-9 .....	72
TABLA 19. CONCENTRACIONES ELEMENTALES (PPM U, PPM Th Y % EN PESO K) POR MUESTRA. .....	74
TABLA 20. CONCENTRACIONES (PPM) DE Th MEDIDO POR TXRF Y ESPECTROMETRÍA GAMMA. .....	74
TABLA 21. VALORES GR <sub>PDVSA</sub> VS GR <sub>CALCULADO</sub> .....	75



## **Introducción**

La Cuenca Oriental de Venezuela se ubica en la zona centro-oriental del país y abarca los estados Guárico, Anzoátegui, Monagas, Delta Amacuro y una parte del estado Sucre (González de Juana *et al.* 1980). Dentro de esta cuenca se encuentra ubicada la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO), que ha sido dividida de oeste a este en cuatro bloques: Boyacá, Junín, Ayacucho y Carabobo.

La FPO fue descubierta en el año 1.936 con la perforación del pozo Canoa 1. Desde la fecha hasta el presente se han llevado a cabo una serie de planes de exploración utilizando métodos geofísicos y geoquímicos, que permitieron caracterizarla y posicionarla como la reserva de hidrocarburos más grande del mundo (Péné-Annette *et al.* 2012).

Algunos de los métodos empleados para su exploración y caracterización permiten estimar la litología y composición mineralógica de las formaciones, así como características importantes de las arcillas y arenas alrededor de los pozos. Entre los métodos utilizados están aquellos que se basan en la medición de la radiación natural asociada al U, Th y  $^{40}\text{K}$  (Schlumberger, 2016).

### **1.1. Planteamiento del problema.**

Para la caracterización de yacimientos petrolíferos se utilizan técnicas como los registros geofísicos de pozos, los cuales usan las medidas de parámetros eléctricos, radioactivos o de densidad para determinar propiedades como la porosidad, la permeabilidad, la saturación de fluidos, y/o la litología, entre otras. Sin embargo, en este

tipo de registros, las mediciones son indirectas y por ello existe cierta incertidumbre asociada tanto a los resultados (respuesta de los instrumentos) como a las interpretaciones (que deben ser realizadas de forma integrada utilizando diversos parámetros). Estas incertidumbres pueden ser minimizadas si se realizan calibraciones apropiadas a cada contexto geológico, mediante la comparación de la respuesta directa de los registros con las propiedades físicas de la roca, determinadas de manera directa utilizando una fracción de la misma, lo que en la industria petrolera se conoce como núcleos de roca, que corresponden a secciones continuas de roca del yacimiento cortadas con un barreno (Pillado, 2016). Con dichos núcleos se puede obtener la composición química y mineralógica del sustrato rocoso que compone el pozo, además de medidas directas de su densidad, porosidad, resistividad eléctrica aparente, etc., (Madrid, 2013).

Concentraciones de elementos como K, U y Th pueden ser determinados a partir de muestras de núcleos y correlacionarlas con la información aportada por los registros tales como el gamma ray espectral. Es importante tomar en cuenta que los valores arrojados por este registro, usualmente expresados en % de K y ppm de U y Th, pueden ser errados si no se realizan las calibraciones apropiadas. Esto es debido a que las concentraciones de radiactividad de estos radioelementos producen señales en el detector, las cuales varían con distintos parámetros de la formación, entre ellos su densidad y composición. Por ejemplo, al pasar a un sustrato rocoso más denso disminuirán los valores registrados por la sonda, lo cual pudiera interpretarse equivocadamente como una disminución de las concentraciones de K, U y Th. Uno de los motivos por los cuales la mayoría de los pozos son caracterizados por registros

geofísicos son los costos elevados para la obtención de núcleos, además del tiempo y costo de los análisis de laboratorio requeridos para la obtención directa de los parámetros de interés.

Algunos autores señalan que, para la caracterización química y radiométrica de pozos, así como para la comparación química y mineralógica de los mismos, han sido utilizados los fragmentos de las rocas perforadas que son llevados a la superficie por los fluidos y que además se encuentran mezclados con lodos de perforación, a estos materiales se les conoce como ripios (De Viana, s.f), que, a diferencia de los núcleos de roca, son más comunes y más económicos de producir. Por ejemplo, en La Faja Petrolífera del Orinoco se estima que durante su explotación se producirán al menos 2,5 millones de metros cúbicos de ripios (Núñez, 2010). Estos ripios poseen la composición química y mineralógica de la roca, pero se encuentran contaminados por la composición de los lodos utilizados para la perforación.

En base a esto surge la siguiente interrogante.

¿Se pueden utilizar ripios para determinar la concentración de U y Th en pozos de la Faja Petrolífera del Orinoco?

## 1.2. Objetivos.

### 1.2.1. General.

- Determinar la utilidad de los ripios de perforación, como muestra geológica, para establecer la concentración de U y Th, asociado a pozos del campo Arecuna, Bloque Ayacucho de la Faja Petrolífera del Orinoco.



### 1.2.2. Específicos.

- Determinar la concentración de los elementos radioactivos U y Th en ripios de perforación.
- Identificar posibles fases minerales presentes en los ripios asociadas a los elementos U y Th.
- Evaluar la utilidad de los ripios para establecer si los resultados extraídos de los mismos pueden correlacionarse con registros de gamma ray.

### 1.3. Justificación.

Desde un punto de vista práctico, este trabajo aportará nuevos conocimientos acerca del uso de ripios de perforación en la industria petrolera. En este trabajo se determinará si los ripios son una fuente confiable de información para determinar valores de concentración de U y Th, asociados a pozos, donde no se disponga de núcleos de roca para poder correlacionar estas concentraciones con los registros gamma ray y así validar o corregir las calibraciones utilizadas y poder obtener valores precisos de estas concentraciones, a partir de los registros. Esto es particularmente necesario cuando se trabaja en contextos geológicos que no han sido calibrados, con anterioridad utilizando mediciones directas, como es el caso de las formaciones del Cretáceo en la FPO.

Por otra parte, la metodología desarrollada en este trabajo permitirá hacer uso de un material económico y fácil de producir, lo que favorecería una reducción de costos a la hora de caracterizar pozos. Por otra parte, la caracterización mineral, elemental y radioisotópica de los ripios permitirá eventualmente abrir la discusión sobre los posibles usos de este subproducto industrial como material para la industria de la construcción, por ejemplo, siempre y cuando se cumplan con los estándares radiológicos de las normativas existentes. Caso en el cual se contribuiría a darle un uso a un pasivo ambiental generado en grandes volúmenes por la industria petrolera.

## 2. Marco teórico.

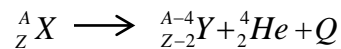
### 2.1. Radiactividad.

La radiactividad fue descubierta en 1896 por Henri Becquerel cuando investigaba la fluorescencia de ciertos compuestos después de ser expuestos a la luz solar. Becquerel se percató accidentalmente que el uranisulfato de potasio era capaz de velar placas fotográficas sin necesidad de exponer el compuesto al sol y que su "fluorescencia" podía atravesar las envolturas en las que se encontraba la placa fotográfica. Pierre y Marie Curie continuaron con la investigación de Becquerel y descubrieron que el torio tenía la misma propiedad del uranio y la llamaron radiactividad. Poco tiempo después Ernest Rutherford descubre que la radiación era un fenómeno compuesto y descubrió las partículas alfa y beta. En 1900 P. Villard descubre un tercer componente de la radiación que era mucho más penetrante que las partículas  $\alpha$  y  $\beta$  y que no era desviado por campos eléctricos ni magnéticos, por lo que debía ser una onda electromagnética, a la que llamó rayos gamma (Pérez, 2001). Hoy en día se sabe que algunos radioisótopos, o mezclas de radioisótopos con elementos ligeros, producen neutrones, históricamente James Chadwick fue quien descubrió el neutrón en 1932.

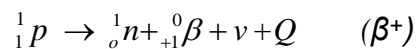
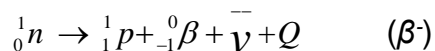
La radiactividad es un proceso estocástico presente en la naturaleza en el cual un núcleo atómico inestable decae generalmente por medio de la emisión de partículas  $\alpha$ ,  $\beta$  o captura electrónica (C.E.). Después del decaimiento el núcleo puede quedar en un estado fundamental, es decir, con mayor energía de la que necesita para encontrarse en su estado base. Esta energía extra es liberada emitiendo rayos  $\gamma$  característicos del núcleo (Pérez, 2001).

Cuando un núcleo radiactivo se desintegra, emite radiación alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ) o gamma ( $\gamma$ ) y se convierte en otro núcleo diferente al original.

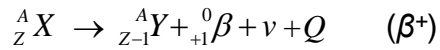
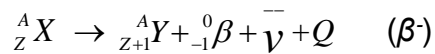
La desintegración alfa ( $\alpha$ ) es la emisión de núcleos de  ${}^4_2\text{He} + 2$ , que se denominan  $\alpha$  (Ferrer-Soria, 2003). Si un núcleo emite partículas alfa, se forma otro cuyo número másico es cuatro unidades inferiores al del núcleo original y cuyo número atómico es dos unidades inferiores, de acuerdo a la siguiente reacción:



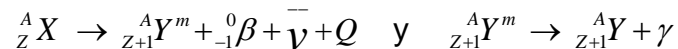
Mientras que, la desintegración  $\beta$  emite electrones ( $\beta^-$ ) o positrones ( $\beta^+$ ) por parte de núcleos alejados de la línea de estabilidad. El proceso ocurre debido a la interacción débil, la cual produce dentro del núcleo atómico una reacción nuclear en la que uno de los nucleones que se encuentra en exceso (n o p), se transforma en el otro (cambio  $n \leftrightarrow p$ ), emitiendo un  $\beta^+$  o  $\beta^-$  y un neutrino electrónico ( $\bar{\nu}$ ) o un antineutrino correspondientemente, de forma que se conserve la carga eléctrica y otros parámetros nucleares (Knoll, 1999). En el caso de la desintegración beta, las reacciones se pueden escribir como:



A partir de un elemento X se forma otro Y, cuyo número másico no cambia y cuyo número atómico es una unidad superior, o inferior, correspondientemente:



Por otro lado, la radiación gamma, son ondas electromagnéticas de longitud de onda muy corta (energías muy altas), lo cual las hace muy penetrantes. Este tipo de radiación generalmente acompaña a las desintegraciones beta y ocasionalmente a las alfas. En estos decaimientos nucleares, el núcleo se desprende de la energía que le sobra para pasar a otro estado de energía más bajo, emitiendo rayos gamma, o sea fotones muy energéticos (Eisberg & Resnick, 2006). En el caso de un decaimiento beta, la radiación gamma proviene del decaimiento del estado metaestable del núcleo resultante Y (el cual luego de la desintegración beta no quedó en su estado base, sino en un estado excitado). El proceso puede esquematizarse como:



Todos los elementos que tiene un número atómico superior a 80 tienen isótopos radiactivos y los isótopos con número atómico mayor a 82 son radiactivos. Sin embargo, existen varios elementos radiactivos de número atómico más bajo que 80, los cuales son de gran importancia en las geociencias, entre ellos podemos mencionar el 40K, 147Sm y 143Nd, 14C y el 3H. Los elementos radiactivos naturales más abundantes que forman cadenas de desintegración radiactiva son agrupados en tres grandes grupos o familias radiactivas: los descendientes del 235U, los del 238U y los descendientes del 232Th (Ferronskiĭ & Poliakov, 2012). Por su parte, el 40K decae a isótopos estables, por lo que no forma cadenas de desintegración radiactiva.

En la familia del uranio todos los isótopos son radiactivos, los isótopos más abundantes del uranio son  $^{235}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$ , los cuales decaen por emisión de una partícula alfa, acompañada por una débil radiación gamma. El isótopo más abundante es el  $^{238}\text{U}$  con una vida media de  $4,46 \times 10^9$  años, el cual forma una larga serie de productos de desintegración que incluye radionúclidos como  $^{226}\text{Ra}$  y  $^{222}\text{Rn}$ . Por otro lado, el  $^{235}\text{U}$  tiene una vida media de  $7,13 \times 10^8$  años, ambos terminan su serie de decaimiento en los isótopos estables  $^{206}\text{Pb}$  y  $^{207}\text{Pb}$  respectivamente (Fig. 1 y 2) (Vasiliev & Sidorov, 2012).

En el caso del torio, su radioisótopo natural es el  $^{232}\text{Th}$  con una vida media de  $1,39 \times 10^{10}$  años, al igual que el uranio genera una serie de decaimiento que termina en un hijo estable, el  $^{208}\text{Pb}$  (Fig. 3).

Por último, el  $^{40}\text{K}$  el cual representa el 0,0117 % del potasio actual (Mook, 2000), experimenta desintegración beta, y luego una fracción decae con la emisión de rayos gamma con energía de 1,46 MeV (Fig. 4).

<b>U</b>	$^{238}\text{U}$ 4,47·10 <sup>9</sup> a		$^{234}\text{U}$ 2,44·10 <sup>5</sup> a				
<b>Pa</b>		$^{234}\text{Pa}$ 1,12 m					
<b>Th</b>	$^{234}\text{Th}$ 24,1 d		$^{230}\text{Th}$ 8,0·10 <sup>4</sup> a				
<b>Ac</b>							
<b>Ra</b>			$^{226}\text{Ra}$ 1602 a				
<b>Fr</b>							
<b>Rn</b>			$^{222}\text{Rn}$ 3,825 d				
<b>At</b>							
<b>Po</b>			$^{218}\text{Po}$ 3,05 m	$^{214}\text{Po}$ 1,6·10 <sup>-4</sup> s		$^{210}\text{Po}$ 138,4 d	
<b>Bi</b>			$^{214}\text{Bi}$ 19,7 m		$^{210}\text{Bi}$ 5,0 d		
<b>Pb</b>			$^{214}\text{Pb}$ 26,8 m	$^{210}\text{Pb}$ 22 a		$^{206}\text{Pb}$ stab.	
<b>Tl</b>							

Figura 1 Esquema de Desintegración del  $^{238}\text{U}$ . (Tomado de Ferronskiĭ & Poliakov, 2012)

<b>U</b>	$^{235}\text{U}$ $7,04 \cdot 10^8 \text{ a}$				
<b>Pa</b>		$^{231}\text{Pa}$ $3,43 \cdot 10^4 \text{ a}$			
<b>Th</b>	$^{231}\text{Th}$ $25,6 \text{ h}$		$^{227}\text{Th}$ $18,6 \text{ d}$		
<b>Ac</b>		$^{227}\text{Ac}$ $22,0 \text{ a}$			
<b>Ra</b>			$^{223}\text{Ra}$ $11,1 \text{ d}$		
<b>Fr</b>					
<b>Rn</b>			$^{219}\text{Rn}$ $3,92 \text{ s}$		
<b>At</b>					
<b>Po</b>			$^{215}\text{Po}$ $1,83 \cdot 10^{-3} \text{ s}$		
<b>Bi</b>				$^{211}\text{Bi}$ $2,16 \text{ m}$	
<b>Pb</b>			$^{211}\text{Pb}$ $3,61 \text{ m}$		$^{207}\text{Pb}$ stab.
<b>Tl</b>				$^{207}\text{Tl}$ $4,79 \text{ m}$	

Figura 2 Esquema de desintegración  $^{235}\text{U}$ . (Tomado de Ferronskiĭ & Polĭakov, 2012)



<b>U</b>					
<b>Pa</b>					
<b>Th</b>	$^{232}\text{Th}$ $1,39 \cdot 10^{10} \text{ a}$		$^{228}\text{Th}$ $1,9 \text{ a}$		
<b>Ac</b>		$^{228}\text{Ac}$ $6,13 \text{ h}$			
<b>Ra</b>	$^{228}\text{Ra}$ $5,75 \text{ a}$		$^{224}\text{Ra}$ $3,64 \text{ d}$		
<b>Fr</b>					
<b>Rn</b>			$^{220}\text{Rn}$ $54,5 \text{ s}$		
<b>At</b>					
<b>Po</b>			$^{216}\text{Po}$ $0,158 \text{ s}$	$^{212}\text{Po}$ $3,0 \cdot 10^{-7} \text{ s}$	
<b>Bi</b>			$^{212}\text{Bi}$ $60,5 \text{ m}$		
<b>Pb</b>			$^{212}\text{Pb}$ $10,6 \text{ h}$	$^{208}\text{Pb}$ $\text{stab.}$	
<b>Tl</b>			$^{208}\text{Tl}$ $3,1 \text{ m}$		

Figura 3 Esquema de desintegración  $^{232}\text{Th}$ . (Tomado de Ferronskiĭ & Poliakov, 2012)

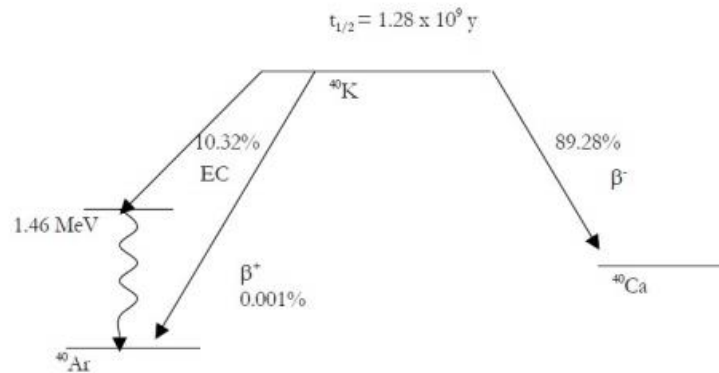


Figura 4. Esquema de desintegración  $^{40}\text{K}$ . (Modificado de Mook, 2000)

## 2.2. Geoquímica de elementos radiactivos (uranio, torio, potasio, radio, radón)

### 2.2.1. Uranio.

El uranio es un elemento químico con gran afinidad hacia la sílice, es un elemento sensible a condiciones redox y se puede encontrar en aguas naturales en forma de iones UIV y UVI (Bots & Behrends, 2008). Bajo condiciones reductoras y pH ácido se presenta como UIV, siendo este ión el menos soluble y el menos móvil de las especies del uranio, por lo cual se concentra preferiblemente en minerales de uranio con baja solubilidad. Los cationes UIV tienden a ser isoestructurales con otros minerales que no contienen uranio. Así el UIV puede sustituir a otros iones en muchos minerales (Burns & Finch, 1999), por ejemplo, la circonolita ( $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ ), donde puede sustituir al Ca y al Zr, otro ejemplo claro viene dado por los pirocloros, de fórmula general  $\text{A}_1\text{-}2\text{B}_2\text{O}_6\text{X}_{0-1}$ , en el cual el UIV puede sustituir a elementos como Ca, Mn y FeII en la posición A.

Por otro lado, bajo condiciones oxidantes, el UIV se transforma en UVI formándose el ion uranilo ( $\text{UO}_2^{2+}$ ), el cual es altamente soluble, estable y móvil en medio acuoso. En este caso, el uranio puede ser transportado como ión o complejo iónico por aguas

subterráneas y superficiales oxidantes (Lottermoser, 2007). La presencia de agentes acomplejantes, como iones carbonatos, son importantes para mejorar la solubilidad y movilidad del ion uranilo (Hostetler & Garrels, 1962).

La precipitación del uranio disuelto, se consigue principalmente a través de la destrucción de los complejos de uranilo. La estabilidad del uranio disuelto está fuertemente influenciada por: coprecipitación, adsorción en arcillas e hidróxidos, variación del Eh y pH, actividad microbológica y la composición de la solución (Ragnarsdottir & Charlet, 2000 en Lottermoser, 2007). De estos procesos, la precipitación por la disminución del Eh, se asocia a la presencia de materia orgánica o sulfuros de hidrogeno en el agua (Lottermoser, 2007).

El uranio se encuentra en diferentes minerales mayoritarios en las rocas ígneas, especialmente en las pegmatitas y en muchos minerales accesorios de estas rocas, teniendo la propiedad química de sustituir a elementos como el Th, Ca, Zr y elementos de tierras raras, dentro de dichos minerales. En general, la concentración promedio del uranio en las rocas va desde 1 hasta 10 ppm (Wanty, et al. 2000, en Vasiliev & Sidorov, 2012).

### 2.2.2. Torio.

El torio es considerado como un elemento litófilo de baja movilidad geoquímica; en soluciones acuosas se encuentra principalmente como ThV y es adsorbido rápidamente o precipitado como compuesto hidrolizado, debido a su alto potencial iónico, formando muchos compuestos insolubles en agua. Su solubilidad en agua es muy baja ( $<1 \times 10^{-4}$  ppb) (Sheppar, 1980).

La principal forma de movilidad del Th, cuando éste está enlazado a una estructura cristalina, es en forma de partículas sedimentarias (clásticos), producto de la destrucción de minerales químicamente estables, por procesos de meteorización. El Th puede ser transportado por aguas subterráneas en forma de coloides suspendidos y complejos de carácter aniónico, probablemente complejos órgano-metalicos (Ferronskiĭ & Polyakov, 2012) o especies de hierro y silicio, como ferrihidritas asociadas con silicatos (Short, 1998).

En la corteza terrestre el torio tiene una abundancia aproximada de 8,1 ppm (Weaver & Tarney, 1984), concentrado en la parte superior de la litósfera (rocas muy fraccionadas) (Ferronskiĭ & Poliakov, 2012). En las rocas se puede encontrar en minerales accesorios como la monacita, el zircón, torita, apatito, esfena, torianita, entre otros (Ferronskiĭ & Poliakov, 2012). La concentración de Th en las rocas va desde 16 ppm en los granitos hasta 2,7 ppm en basaltos, encontrándose valores de 12 ppm en lutitas y en los océanos se encuentra disuelto o en suspensión en pequeñas cantidades ( $5 \times 10^{-5}$  ppm) (Sheppar, 1980).

### 2.2.3. Radio.

Existen cuatro isótopos naturales del radio: i)  $^{226}\text{Ra}$ , siendo éste el más abundante, con una vida media de 1.610 años perteneciendo a la serie del  $^{238}\text{U}$ ; ii)  $^{223}\text{Ra}$ , con un tiempo de vida media 11,2 días de la serie del  $^{235}\text{U}$ ; iii)  $^{228}\text{Ra}$  con un tiempo de vida media de 6,7 años; y iv)  $^{224}\text{Ra}$ , con un tiempo de vida media de 3,64 días, siendo estos dos últimos miembros de la serie del  $^{232}\text{Th}$ .

Por sus propiedades químicas el radio es un metal alcalinotérreo con estado de oxidación +2, el cual no forma fases minerales propias. Los nitratos, cloruros, sulfuros y bromuros de radio son solubles en agua; mientras que los carbonatos, sulfatos, iodatos y oxalatos son insolubles. Por lo general, el radio no forma parte de ninguna red cristalina mineral, ya que sus propiedades químicas y cristalógicas difieren de las de los elementos que constituyen los minerales de uranio. Su inestabilidad en todas las aguas naturales conduce a su sorción sobre las superficies de fases sólidas (Ferronskiĭ & Poliakov, 2012).

En comparación con el uranio y el torio, el radio es fácilmente liberado de los minerales de uranio durante la meteorización natural o el procesamiento de minerales; es más soluble que el uranio y el torio, por lo que puede ser lixiviado de los suelos, rocas, minerales y desechos de minas, movilizándose rápidamente en aguas subterráneas y superficiales (Lottermoser, 2007).

#### 2.2.4. Radón.

El radón es un gas noble. En la naturaleza existen tres isótopos de este elemento: i)  $^{222}\text{Rn}$ , comúnmente llamado radón, miembro de la serie del  $^{238}\text{U}$ ; ii)  $^{220}\text{Rn}$  llamado torón, producto de la serie del  $^{232}\text{Th}$ ; y iii) el  $^{219}\text{Rn}$  conocido como actinón producto de la serie del  $^{235}\text{U}$ . Sus tiempos de vida media son 3,8 días, 55 seg y 4 seg, respectivamente. El más abundante es el  $^{222}\text{Rn}$  debido a su relativamente largo tiempo de vida media (en comparación con los otros isótopos de radón) y a la abundancia de su isótopo padre  $^{238}\text{U}$  (Ferronskiĭ & Poliakov, 2012).

Los isótopos del radón son generalmente gases inertes que sólo en casos muy excepcionales forman compuestos químicos (en general no ocurre en condiciones naturales). Se encuentran en la naturaleza como átomos individuales que se originan en las rocas a partir de los isótopos de radio, permanecen dentro de la estructura mineral o se acumulan en los poros, capilares y grietas (Lottermoser, 2007), pudiendo difundir hasta ser exhalados en la superficie.

El radón es soluble en agua, lo que le permite movilizarse libremente en las aguas superficiales y subterráneas. A pesar de su corta vida representa un peligro radiológico a largo plazo, sobre todo el  $^{222}\text{Rn}$ , debido a que desciende de radionúclidos con una larga vida media.

Los isótopos hijos del  $^{222}\text{Rn}$  son el  $^{218}\text{Po}$ ,  $^{214}\text{Pb}$  y  $^{214}\text{Bi}$ . Estos son productos altamente radioactivos que emiten partículas alfa y beta, así como radiación gamma. Al ser el  $^{222}\text{Rn}$  inhalado por los humanos, sus isótopos hijos son depositados directamente en los pulmones (Lottermoser, 2007). En caso de tratarse de altas concentraciones de radón se incrementan considerablemente los riesgos radiológicos derivados de la radiación ionizante que estos hijos emiten.

#### 2.2.5. Potasio.

El potasio es un metal alcalino con una abundancia promedio en la corteza continental de 1,75% en peso, siendo un elemento mayoritario en las rocas ígneas. En sistemas sedimentarios el  $\text{K}_2\text{O}$  puede ser fijado por illita autigénica producto de hidrólisis o ser adsorbido sobre la superficie de otros minerales de arcillas.

El  $^{40}\text{K}$  es un isótopo radiactivo y representa el 0,0117% del potasio natural (Núñez & Roglá, 2011). Considerando la abundancia del K en la naturaleza, la contribución de radiactividad del  $^{40}\text{K}$  puede llegar a ser importante, incluso para la exposición del ser humano. La actividad específica de este radioisótopo, calculada a partir de su tiempo de vida media  $1,265 \times 10^9$  años, es de  $2.617 \times 10^5$  Bq/g (Bequerelios de  $^{40}\text{K}$  por gramo de potasio puro).

#### 2.2.6. Radioisótopos y características litológicas de pozos petrolíferos

La determinación de estos elementos radiactivos en pozos petrolíferos permite distinguir características importantes de la arcilla o arena alrededor del pozo, al igual que la composición química y mineralógica de las rocas que componen el mismo (Schlumberger, 2016). Dichos elementos se pueden determinar de forma indirecta, haciendo uso de la técnica gamma ray espectral o de forma directa a través de núcleos de rocas o muestras de ripios realizando un análisis de estos en el laboratorio.

Un núcleo consiste en una muestra de roca tomada del pozo a una profundidad específica, por medios especiales, preservando su estructura geológica y sus características fisicoquímicas de la mejor manera posible, con la finalidad de realizar análisis petrofísicos, geológicos, mineralógicos, composicionales y/o radiométricos. Se obtienen generalmente mediante la perforación de la formación con un taladro rotatorio de sección transversal hueca, corte de porciones de paredes, corte con herramientas de cable y con fluidos de perforación (Madrid, 2013).

Por su parte los ripios son fragmentos de roca cortados por la mecha o barrena de un taladro de perforación de pozos, bien sea pozos de agua o pozos exploración y producción de hidrocarburos. Éstos suelen estar constituidos por rocas sedimentarias como areniscas, arcillita o rocas carbonáticas como la caliza. Se encuentran impregnados de lodo de perforación (De Viana, s.f).

### 2.3. Técnicas analíticas.

A continuación, se menciona una breve descripción de las técnicas analíticas que se usarán en este proyecto para la determinación de elementos radiactivos como U, Th, K y sus productos de decaimiento.

#### 2.3.1. Espectrometría gamma de alta resolución en energías.

En la espectrometría gamma se obtiene la distribución de energías asociadas al proceso de interacción de fotones gamma con la materia, las cuales son expresadas en forma de espectros, dichos fotones son emitidos por los elementos radiactivos antes mencionados y sus progenies. Para ello se usa un detector que produce una señal proporcional a la energía de la radiación incidente para cada fotón detectado (Palacios, 2007 en Manrique, 2009; Knoll, 1999).

El equipo de espectrometría gamma de alta resolución (Fig. 5) consta de un detector semiconductor de germanio hiperpuro, el cual determina la energía y la intensidad de las radiaciones gamma producidas por los isotopos radiactivos en la muestra. El detector se encuentra protegido por un blindaje de plomo que disminuye el fondo de la radiactividad ambiental (Fig. 6). La señal obtenida por el detector es enviada por un preamplificador hasta el amplificador que se encarga de adecuar los pulsos y amplificar



el nivel de la señal. Los pulsos de energía son procesados por un convertidor análogo digital (ADC) y luego son expresados en forma de espectros por un sistema analizador multicanal (MCA). El detector se encuentra conectado a un sistema de refrigeración, el cual consta de un Dewar de 35L lleno de nitrógeno líquido. Este tipo de detectores se encuentran disponibles en el Laboratorio de Física Nuclear de la Universidad Simón Bolívar (LFN-USB).



Figura 5 Espectrómetro de radiación gamma, detector semiconductor de germanio hiperpuro (HPGe). (Tomado de Barros, 2016)



Figura 6 Interior del blindaje de plomo para disminuir el nivel fondo de radiactividad ambiental y carcasa de aluminio del detector HPGe. (Tomado de Barros, 2016)

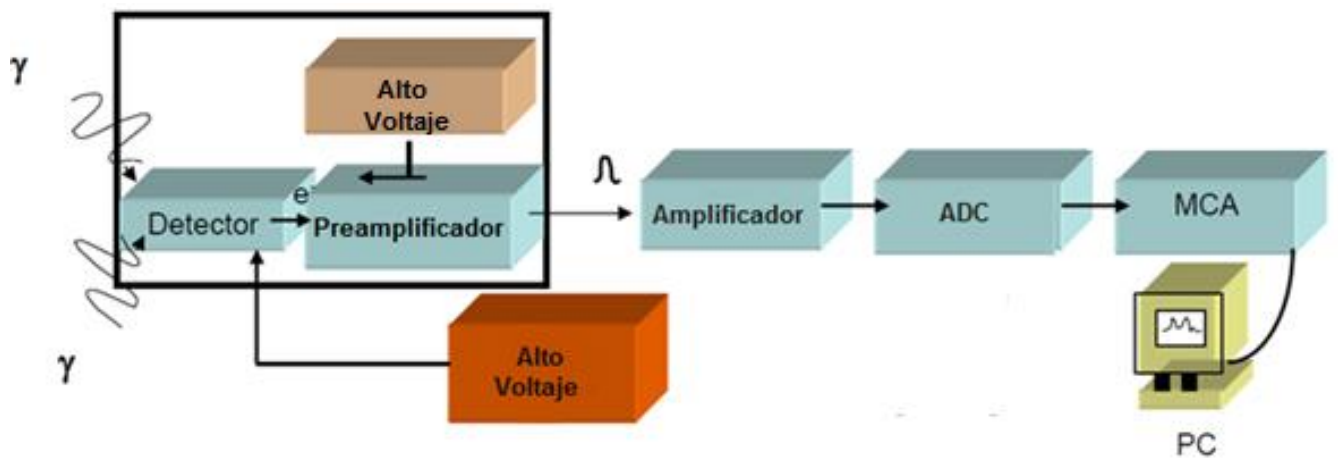


Figura 7 Esquema del espectrómetro gamma. (Modificado de Reguigui, 2006)

La eficiencia del detector depende de la geometría de la muestra ya que los rayos gamma provenientes de los procesos de desintegración radiactiva salen en todas direcciones al azar a lo largo del tiempo, por lo que no todos los rayos gamma provenientes de la muestra llegan al detector. La eficiencia del detector también depende del proceso de auto-absorción en la muestra, ya que, si el espesor o la altura de la muestra en el envase que la contiene es considerablemente alto, puede ocurrir el proceso antes mencionado, en el que un fotón gamma puede ser absorbido por la misma muestra y así no llega a ser detectado (Manrique, 2009). Además, la auto-absorción depende también de la densidad de la muestra y de su composición (número atómico promedio), por lo que el proceso de calibración en eficiencia es complejo y debe ser realizado por especialistas (Knoll, 1999).

### 2.3.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X determina y estudia la estructura cristalina interna de las sustancias, basándose en el principio de la ley de Bragg ( $n\lambda=2d\sin\theta$ ). Cuando un haz de radiación X atraviesa una muestra de materia, el vector eléctrico de radiación interactúa con los electrones de los átomos de la materia para producir difusión. Cuando los rayos X son difundidos por el entorno de un cristal, hay interferencias tanto constructivas como destructivas entre los rayos dispersados porque las distancias entre los centros de difusión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación (Fig. 8). El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros con separaciones regulares del cristal constituye la difracción del haz (Skoog, 2008).

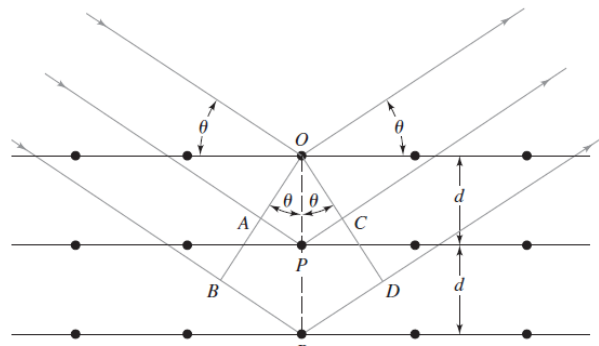


Figura 8 Difracción de rayos X por medio de un cristal. (Tomado de Skoog, 2008)

El análisis del patrón de difracción permite, conociendo  $\lambda$  y el ángulo de incidencia  $\theta$ , determinar el espaciado ( $d$ ) entre los planos que forman el cristal, lo que corresponde a las distancias y geometría de la celda unidad, gracias a lo cual se identifican las fases minerales presentes en la muestra.

El instrumento que es utilizado para el análisis de difracción de rayos X, se conoce con el nombre de difractómetro de rayos X y se emplea para estudiar materiales con estructuras cristalinas mediante rayos X difractados por ellos, utilizando rayos X de una longitud de onda conocida.

Este instrumento consta de una fuente generadora de rayos X, generalmente un tubo a alto vacío en el cual está instalado un cátodo de filamento de tungsteno y un ánodo (refrigerado) de un metal de alto número atómico. Un monocromador se encarga de que la radiación incidente sea lo más monocromática posible. Un sistema de colimación diseñado para absorber todos los haces de radiación que no viajen en paralelo al eje del colimador permite obtener el haz con el que se trabaja. Un sistema de transductores de rayos X (detectores) convierten la energía radiante en una señal eléctrica y por

último un sistema de procesamiento de la señal, el cual es alimentado por amplificador lineal de respuesta rápida, permite la obtención de los difractogramas con la información de cada muestra de interés.

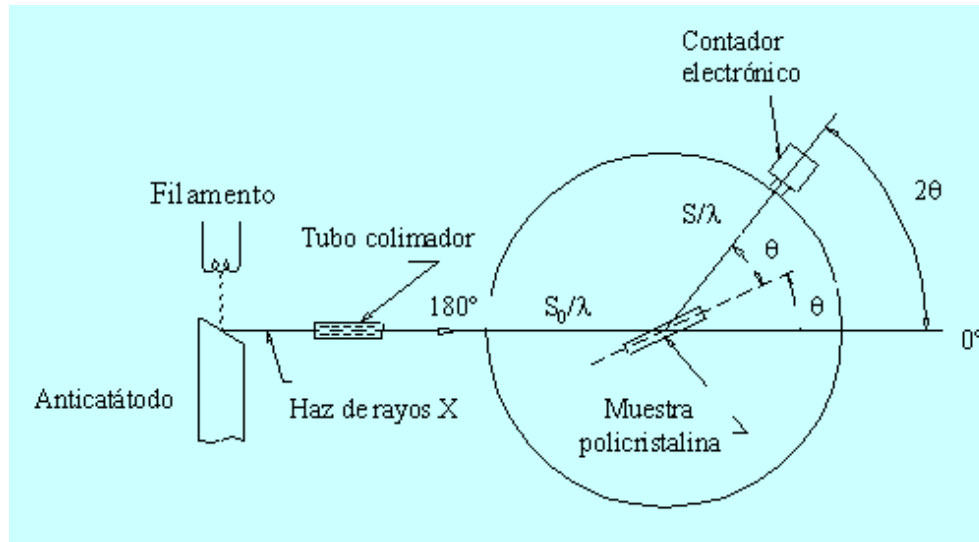


Figura 9 Esquema básico de un difractómetro de rayos X. (Tomado de Upv.es, 2016)

### 2.3.3. Fluorescencia de rayos X

La fluorescencia de rayos de X permite realizar análisis elemental de distintos tipos de muestras. Cada muestra es irradiada con un haz de rayos X proveniente de un tubo generador de rayos X o de una fuente radiactiva. Los elementos de la muestra son excitados y emiten sus propios rayos X fluorescentes y característicos (Skoog, 2008).

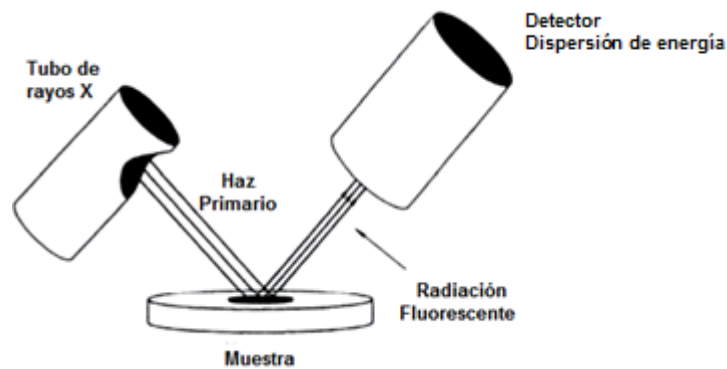
El haz primario atraviesa parcialmente la muestra donde algunos fotones inducen efecto de ligadura del electrón en esa capa, ésta se conoce como energía de excitación crítica. Después de ocurrir la ionización, un electrón más externo tiende a ocupar la vacante,

originando de ese modo la emisión fluorescente de RX de energía característica, cuyo valor depende de la diferencia entre las energías de ligadura del electrón en los dos niveles fotoeléctricos en los átomos de la muestra, retirando los electrones localizados en las capas más internas de los átomos y para esto la energía mínima de excitación debe ser superior a la energía cuántica y que tienen la energía exacta de cada salto entre dos niveles electrónicos, por lo que están bien definidos para cada elemento químico (Moseley, 1913).

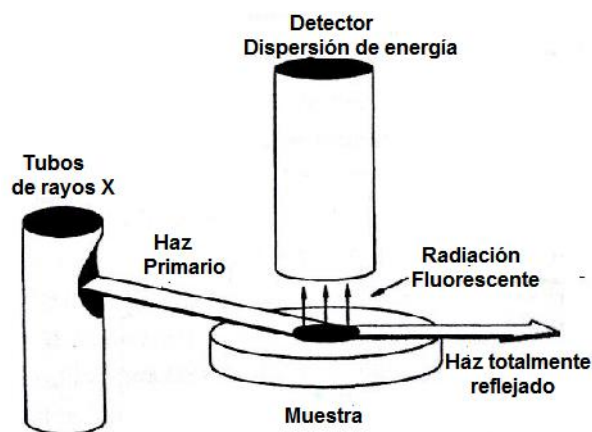
Para la realización de este proyecto se aplicará la técnica de fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF). Esta técnica es una variación de la fluorescencia de rayos X por dispersión de energía FRX-DE (Fig. 10). Sin embargo, posee algunas diferencias significativas. Una de estas diferencias radica en el ángulo de incidencia del haz primario. En la FRX el haz incide con un ángulo de  $40^\circ$ , mientras que el TXRF el ángulo de incidencia es menor a  $0.1^\circ$ . Esto permite que el haz primario incidente sea totalmente reflejado por el reflector (típicamente de cuarzo pulido) donde se depositó la muestra en forma de una capa fina. Esta reflexión ocurre con un ángulo igual al incidente o al ras de la superficie del reflector por medio del fenómeno de la reflexión interna total. Así, el haz principal de radiación escapa casi en línea recta, luego de que algunos fotones hayan interactuado con la muestra (Compton, 1923).

En la TXRF, el haz primario atraviesa parcialmente una muestra de capa muy fina que ha sido depositada sobre el reflector. La mayoría de los fotones son reflejados (por reflexión interna total) sobre la superficie del reflector de cuarzo. La emisión de rayos X característicos, que además es isotrópica, es registrada por el detector que ha sido posicionado a  $90^\circ$  con respecto al haz incidente y paralelo a la superficie del detector

(Fig. 10.a). El posicionamiento estratégico del detector tiene la finalidad de reducir al máximo el fondo de radiación incoherente dispersado por el material (Compton principalmente), y es esto lo que posibilita que la TXRF sea la única técnica que permite bajos límites de detección (entre ppm y ppb), entre las diversas técnicas de fluorescencia de RX con fuente de excitación primaria de RX (Yoneda & Horiuchi, 1971).



(a)



(b)

Figura 10 Esquema instrumental de: (a) FRX convencional (FRX-DE) y (b) TXRF. (Modificado de Klockenkamper, 1992 en García, 2015)

#### 2.4. Marco Geológico Regional.

La cuenca oriental de Venezuela se ubica en la zona centro-oriental del país, estructuralmente se puede definir como una gran depresión limitada al sur por el curso río Orinoco, al norte de la serranía del interior central y oriental, al oeste por el levantamiento de El Baúl, mientras que al este la cuenca continua por debajo del golfo de Paria. Su longitud es 800 km en dirección oeste-este, con un ancho de 200 km en dirección norte-sur, comprendiendo un área total aproximada de 175.535 km<sup>2</sup> de superficie que incluyen los estados Guárico, Anzoátegui, Monagas, Delta Amacuro y algo menor en el Estado Sucre (González de Juana et al, 1980).

La cuenca es de forma asimétrica, presenta un flanco norte de tectónica compleja y buzamientos elevados que se conectan a una zona plegada y fallada que corresponde al piedemonte meridional que limita la cuenca hacia el norte, mientras que el flanco sur es de tectónica menos compleja buzando suavemente hacia el norte (Mendoza, 2005).

La Cuenca Oriental ha sido subdividida en dos subcuencas, denominadas subcuenca de Guárico al oeste y subcuenca de Maturín al este. Estas cuencas tienen características sedimentológicas, tectónicas y estratigráficas bien diferenciadas y están separadas por estructuras complejas asociadas al sistema de fallas de Anaco y sus estructuras de inversión asociadas (González de Juana et al, 1980).

La Faja petrolífera del Orinoco, es la reserva de hidrocarburos más grande del mundo, ocupa la franja sur, paralela al río Orinoco, de la Cuenca Oriental de Venezuela, con unos 600 km de extensión en la dirección E-O y unos 70 km de ancho en la dirección N-S, conformada por cuatro campos: Boyacá, Junín, Ayacucho Y Carabobo (Fig. 11). La



columna estratigráfica del área incluye rocas de edades precámbricas a recientes (Isea, 1987). Es un complejo depósito sedimentario y una serie de estructuras que han evolucionado a través de tres ciclos sedimentarios (Audemard et al, 1982 en Mirabal, 2015).



Figura 11 Ubicación Geográfica de La Faja Petrolífera del Orinoco. (Tomado de PDVSA CVP, 2012 en Mirabal, 2015)

El pre-cretácico está limitado a las áreas Boyacá y Junín en la parte NW de Ayacucho. Estratigráficamente comienza con un basamento Arqueozoico de rocas ígneas y metamórficas equivalentes al Complejo de Imataca. Luego el Paleozoico está representado por las formaciones Carrizal y Hato Viejo de edad Carbonífero.

El cretácico está representado por sedimentos del Grupo Temblador, que incluye las formaciones Canoa y Tigre. Se extiende como una unidad sedimentaria este-oeste desde el margen NE del bloque Carabobo a la sección occidental de Boyacá. El espesor del Cretácico varía de un área a otra: el espesor máximo se encuentra en la

sección noroeste del área de Boyacá, donde la secuencia alcanza espesores de 914 m. Al este, en el área de Junín, Ayacucho y Carabobo los espesores varían de 183 m a 30 m (Isea, 1987).

La columna Terciaria está representada por tres ciclos de regresión-transgresión (Ciclo I u Oligoceno, Ciclo II, Mioceno Inferior-Medio y Ciclo III, Mioceno Superior-Plioceno), junto con la Formación Las Piedras (Plioceno). El ciclo 1 del oligoceno incluye tres unidades litoestratigráficas correspondiente a las formaciones La Pascua, Roblecito y Chaguaramas. La Fase transgresiva está representada por la Fm. La Pascua, mientras la Fm. Roblecito representa el punto máximo de esta fase. Por su parte la formación chaguaramas corresponde al periodo regresivo. Los ciclos 2 y 3 pertenecen al mioceno y han sido divididos en 5 unidades litoestratigráficas, correlacionadas regionalmente de manera informal, representando los mayores intervalos de alternancia de lutitas y areniscas. El ciclo 2 tiene su máximo de transgresión en la parte inferior del Mioceno medio y lo constituyen la Fm. Oficina (Inferior), compuesta por areniscas que conforman la zona basal de la unidad I, seguido hacia arriba por un intervalo predominantemente lutítico (unidad II); estas lutitas representan la máxima regresión de este ciclo. En secuencia hacia la parte superior de la sección están las lutitas que gradan a areniscas regresivas; las cuales están cubiertas por areniscas que indican el comienzo del ciclo 3. Estos paquetes arenosos conforman la unidad III, seguido están las areniscas de la unidad III que gradan a lutitas de la unidad IV, las cuales corresponden al ciclo 3, cuyo pico máximo de transgresión se encuentra en la parte superior del Mioceno medio, conformando la Fm. Oficina (parte superior) y la Fm. Freitas. La unidad IV está cubierta

por areniscas regresivas de la unidad V (Audemard et al, 1985 en López y Lo Mónaco, 2010; Isea, 1987).

Desde el punto de vista estructural y tectónico la FPO consiste de un prisma de sedimentos terciarios acuñados hacia el sur, que se superponen a la discordancia cretácica, paleozoica o el basamento Cámbrico. Estructuralmente el área está representada por tectónica tensional; la cual ha sido establecida por integración de mapas regionales sísmicos y basada en secciones estructurales que incluyen las unidades litoestratigráficas ya mencionadas. Dos provincias pueden ser reconocidas, separadas por el sistema de fallas de Hato Viejo: la Provincia Oriental (Ayacucho y Carabobo) la cual contiene fallas que muestran distintas tendencias: N60°-70°E, paralelas al escudo de Guayana y N30°-45°O; y la Provincia Occidental (Boyacá y Junín), que contiene fallas que varían de este oeste a NE-SO (Isea, 1987).

#### 2.4.1. Zona de estudio.

El bloque Ayacucho forma parte del flanco sur de la cuenca oriental de Venezuela, ubicado en la provincia oriental de La Faja Petrolífera del Orinoco, al sur del estado Anzoátegui, con un área aproximada de 11300 Km<sup>2</sup>. Limita, al norte con los campos Yopales Sur, Miga, Melones, Lejos, Merey, Ostra, Oca Oveja, Adas, Oritupano y Oleos; al sur con el río Orinoco, por el oeste con el Bloque Junín y al este con el bloque Carabobo. (Gómez, 1999 en Pientrantoni, 2010)

Por razones operativas el bloque Ayacucho se encuentra dividido en 25 sub-bloques, como es el caso del Campo Arecuna, zona de interés para este proyecto (Fig. 12). El Campo Arecuna se ubica en el sector nor-occidental del bloque Ayacucho, en la Faja

Petrolífera del Orinoco. Cuenta con una superficie aproximada de 440km<sup>2</sup> y está localizado a 60 Km al sur-oeste de la población de San Tomé. Limita al norte con el campo Yopales Sur, al este con el cuadrángulo de Bare, al sur con el cuadrángulo Guahibo y al oeste con Junín (Gómez, 1999 en Pientrantoni, 2010).

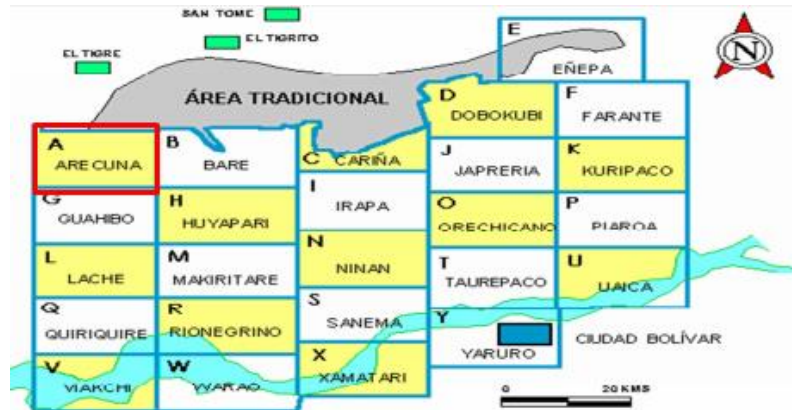


Figura 12. División del área Ayacucho. (Tomado de PDVSA-CIED, s.f en Pientrantoni, 2010)

Estratigráficamente el campo Arecuna se define como una cuña de rocas sedimentarias que se incrementa y buza hacia el norte, y descansa sobre el basamento ígneo metamórfico, de edad precámbrica, del escudo de Guayana. La columna estratigráfica integrada por sedimentos no consolidados, se extiende desde el Paleozoico, Grupo Temblador (Formaciones Tigre y Canoa) del Cretáceo y las Formaciones Merecure, Oficina, Las Piedras y Mesa del Terciario (Gómez, 1999 en Pientrantoni, 2010).

## 2.5. Antecedentes.

A continuación, se hace una breve referencia sobre trabajos nacionales e internacionales, en los cuales se han utilizados ripios para la caracterización química y

radiométrica de pozos, así como la comparación química y mineralógica entre los diferentes tipos de muestra geológica, es decir, ripios y núcleos.

Jorgensen (1986), realizó un estudio geoquímico en la parte central de la cuenca danesa, a partir del análisis de ripios y núcleos tomados de seis pozos. Determinó las concentraciones de Mg, Sr, Ca, Mn y Zn a través de absorción atómica. Evidenció la poca o nula influencia del lodo de perforación sobre las muestras de ripios y determinó la aplicabilidad de los datos geoquímicos tomados de ripios, para el análisis de cuenca.

Pearce *et al.* (1999), analizaron 175 muestras de núcleos y ripios tomadas en dos pozos y algunos afloramientos en West Midlands, U.K., mediante ICP-AES. Con los datos obtenidos se construyeron perfiles químicos para ambos pozos y relaciones interelementales, que permitieron caracterizar geoquímicamente ambos tipos de muestra y realizar correlaciones entre las mismas. Con las variaciones geoquímicas obtenidas realizaron análisis de cambios en la mineralogía de las arcillas y cambios en las asociaciones de minerales pesados, determinando la proveniencia de los sedimentos, diagénesis y condiciones del ambiente de depositación.

Viggiano *et al.* (2011), analizaron, bajo el microscopio petrográfico, 183 muestras de ripios recolectadas a intervalos de 10 m, en el pozo EAC-2, con la finalidad de determinar la evolución del sistema geotérmico de Acoculco Pue, México. Con los datos obtenidos realizaron la caracterización mineralógica y textural de las rocas.

Varela (2004), llevo a cabo un estudio de núcleos y ripios tomados en 7 pozos pertenecientes al área de Machete, estado Guárico, Venezuela. Los análisis se realizaron por difracción de rayos X (DRX) y bajo microscopio petrográfico. Los datos

obtenidos permitieron caracterizar sedimentológicamente las capas rojas pertenecientes a dichos pozos, donde la evaluación de procesos diagenéticos de los núcleos y ripios, descartaron la posibilidad de que las muestras estudiadas puedan ser consideradas como posible roca reservorio. Además, establecieron el paleoambiente asociado a las distintas formaciones que conformaban los pozos estudiados.

Chacín (2003), realizó una caracterización química y radiométrica de muestras de canal tomadas en cuatro pozos del campo petrolífero la concepción, estado Zulia, Venezuela. Las muestras fueron analizadas por fluorescencia de rayos X por dispersión en energía (FRX-DE) con fuente radiactiva de  $^{109}\text{Cd}$  y por espectrometría gamma. Los resultados obtenidos le permitieron hacer correlaciones entre pozos, además de establecer distintas unidades químico-radiométricas dentro de los pozos.

Altuna (2006), analizó, por fluorescencia de rayos X por dispersión en energía (FRX-DE) y espectrometría gamma, 515 muestras de ripios provenientes de tres pozos (MAC-1X, MAC-2X y PIC-25) ubicados al norte del estado Monagas, Venezuela. Con los datos obtenidos realizó la caracterización química y radiométrica de los diversos niveles de los pozos, estableciendo las unidades químico-radiométricas para cada pozo y determinando el ambiente tectónico de las formaciones asociadas a los pozos mencionados.

### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

Las muestras utilizadas para la realización de este proyecto fueron homogeneizadas mediante un proceso de cuarteo, de esta forma se obtuvo una alícuota con la que se procedió a realizar los análisis necesarios para alcanzar los objetivos planteados. En la Tabla 1 se presenta la información general para cada una de las muestras estudiadas:

Tabla 1. Información general de muestras utilizadas.

<b>Muestra</b>	<b>Masa Alícuota (<math>\pm 0,0001g</math>)</b>	<b>Profundidad (Pies)</b>	<b>Profundidad Promedio (Pies)</b>	<b>Pozo</b>
<b>MFA-189-1</b>	0,0101	4138-4169	4153,0	MFA-189
<b>MFA-189-2</b>	0,0102	4200-4232	4216	MFA-189
<b>MFA-189-3</b>	0,0115	4263-4294	4278	MFA-189
<b>MFA-189-4</b>	0,0103	4449-4480	4464	MFA-189
<b>MFA-189-5</b>	0,0101	4604-4636	4620	MFA-189
<b>MFA-189-6</b>	28,1096	4697-4728	4712	MFA-189
<b>MFA-189-7</b>	23,6434	4947-4978	4962	MFA-189
<b>MFA-189-8</b>	22,4884	5072-5103	5087	MFA189
<b>MFA-189-9</b>	21,7961	5198-5230	5214	MFA-189

#### 3.1 Preparación y análisis de las muestras para Espectrometría gamma.

Cada muestra de ripio se almacenó en un envase circular de aproximadamente 2,5 cm de diámetro por 1cm de alto, previamente pesado, llevando a cabo el siguiente procedimiento: se agregó la muestra de manera que cubriera la totalidad del volumen del envase, luego se tapó el envase y se volvió a pesar para conocer la masa de la muestra almacenada, obteniendo los siguientes resultados:

Tabla 2. Masa de cada muestra utilizada.

<b>Nombre Espectrometría gamma</b>	<b>Prof. Promedio (pies)</b>	<b>Vial (±0,0001g)</b>	<b>Vial+Muestra (±0,0001g)</b>	<b>Masa Muestra (±0,0001g)</b>
<b>MFA-189-2</b>	4216	3,4149	14,9415	11,5266
<b>MFA-189-3</b>	4263	3,4222	15,0091	11,5869
<b>MFA-189-6</b>	4712	3,6745	17,3668	13,6923
<b>MFA-189-7</b>	4962	3,6102	17,6249	14,0147
<b>MFA-189-8</b>	5087	3,6496	17,405	13,7554
<b>MFA-189-9</b>	5214	3,6153	17,4016	13,7863

Luego de obtener el peso de la muestra, cada envase se selló utilizando teflón, cinta adhesiva y una película plástica de 0,25mm de espesor y se enrolló en tres vueltas. Esto se hace para evitar la difusión del gas (noble) radiactivo Radón ( $^{222}\text{Rn}$   $t_{1/2}$  3,82 días y  $^{220}\text{Rn}$   $t_{1/2}$  55,6 segundos) que es emanado de las muestras (Barros, 2016). Los envases fueron almacenados durante 30 días, para asegurar que se establezca el equilibrio secular, o equilibrio radiactivo, lo cual permite asegurar que la radiactividad del  $^{226}\text{Ra}$  sea la misma que la de sus productos de desintegración  $^{214}\text{Pb}$  y  $^{214}\text{Bi}$ . Mientras que el  $^{228}\text{Ra}$  alcanza mucho más rápidamente el equilibrio con sus hijas radiactivas  $^{212}\text{Pb}$  y  $^{208}\text{Tl}$ . Dicho equilibrio es esencial. Ya que se usarán las emisiones gamma de la progenie radiactiva del radio para determinar su concentración de radiactividad. Transcurrido el tiempo de almacenamiento se procedió a realizar las mediciones de cada una de las muestras utilizando un espectrómetro gamma de alta resolución de germanio hiper puro para bajas energías (LEGe) marca CANBERRA (Disponible en LFN-USB).



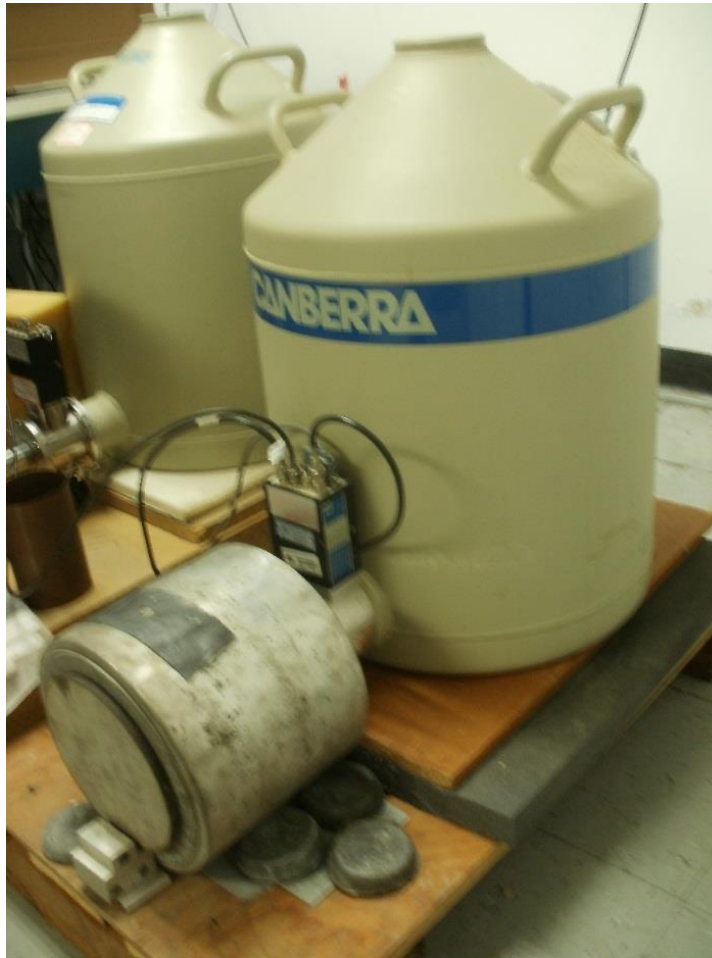


Figura 13. Espectrómetro gamma de alta resolución de germanio híper puro para bajas energías (LEGe) marca CANBERRA

Previo a las mediciones se procedió a realizar la calibración en energía del equipo, para ello se utilizaron fuentes patrones de  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{133}\text{Ba}$ ,  $^{60}\text{Co}$  y  $^{241}\text{Am}$ . La calibración se realizó relacionando en el espectro de radiación gamma (o histograma de conteos en función de la energía) los canales de los centroides de los fotopicos, pertenecientes a los radioisótopos antes mencionados, con la energía asociada a cada foto pico. Estos datos se introdujeron en el programa MCA el cual realizó la calibración automáticamente (la cual corresponde al ajuste de un polinomio de segundo grado, pero casi lineal, pues el coeficiente de segundo orden suele ser miles de veces menor que el de primer orden). De esta forma se garantiza que, en el espectro generado por el

equipo para cada muestra, la energía y el canal donde aparece cada foto pico es el correcto.

Tabla 3. Radioisótopos usados para la calibración en energía (Nucleide.org, 2016).

<b>Radioisótopo</b>	<b>Energía KeV</b>	<b>Probabilidad de emisión</b>
<sup>241</sup> <b>Am</b>	59,54	0,356
	80,99	0,33
	276,40	0,07
<sup>133</sup> <b>Ba</b>	302,85	0,18
	356,01	0,62
	383,85	0,09
<sup>60</sup> <b>Co</b>	1173,23	0,99
	1332,40	0,99
<sup>137</sup> <b>Cs</b>	661,66	0,85

Para la calibración en eficiencia se utilizaron los patrones IAEA-326 e IAEA-327 (muestras de sedimentos suministradas por el Organismo Internacional de Energía Atómica) las cuales se encuentran empaquetadas y almacenadas de la misma forma que las muestras de interés.

Realizada la calibración en energía se midieron cada una de las muestras, patrones y el fondo ambiental, se obtuvieron los respectivos espectros de cada y se procedió a realizar la cuantificación de los picos obtenidos dentro de cada espectro. Para realizar la cuantificación se realizó la identificación de cada pico y utilizando el software MCA se determinó el área bajo los mismos, expresada en número de cuentas, que luego se normalizaron por unidad de tiempo (típicamente cps, cuentas por segundo).

Con el área bajo cada pico (o distribución normal), el tiempo de medida  $t_i$ , la masa de la muestra, la probabilidad de emisión asociada al pico y la calibración en eficiencia se calculó la concentración de actividad para cada radioisótopo de interés utilizando la ecuación:

$$C = \frac{A}{t_{life} \gamma M \epsilon} \quad (1)$$

Donde  $A$  representa el área (gaussiana) neta bajo cada foto pico de interés del espectro medido (cuentas),  $t_{life}$  es el tiempo efectivo de medida (segundos),  $\gamma$  es la probabilidad de emisión de fotones de la energía considerada por cada desintegración (fotones emitidos por cada desintegración),  $M$  es la masa de la muestra de sedimentos que se midió (kg) y  $\epsilon$  es la eficiencia de medida para dicha energía. La eficiencia dependerá de la geometría del envase donde se almaceno la muestra para ser medida, de la absorción dentro de la misma muestra de los fotones emitidos (relacionado con la densidad de la misma) y de la eficiencia relacionada a cada radio isotopo (Barros, 2014).

### 3.2 Tratamiento de las muestras para la realización de los análisis DRX y TXRF.

Para la realización de estos análisis fue necesario separar las muestras de arena del crudo que las impregnaba, para ello se utilizó un equipo de extracción Randall (Serie SER 148). Se utilizaron 30ml de diclorometano rotoevaporado para cada muestra y se limpiaron durante 2 hora en el equipo de extracción. Durante este proceso se obtuvo, luego de la separación del crudo un promedio de 10 g por cada muestra, cantidad

suficiente para realizar el análisis mineralógico por DRX y el análisis elemental por TXRF.



Figura 14. Equipo de extracción Randall. Serie SER 148

### 3.2.1 Análisis mineralógico.

Para análisis mineralógico por DRX las muestras de ripio se pulverizaron utilizando un mortero de ágata hasta lograr obtener un tamaño de grano muy fino aproximadamente menor a 50 micras. El polvo obtenido se homogeneizó y se añadió en el porta muestra, donde se distribuyó de manera homogénea formando una superficie lisa, pero asegurándose de no generar orientación de los granos dentro de las muestras. Las muestras se analizaron utilizando un equipo de DRX AXS Bruker D8 Advance (Disponible en el ICT-UCV) por treinta minutos, tiempo aproximado que tarda el equipo en hacer un barrido de  $3^{\circ}$  a  $89^{\circ}$  (ángulo del detector respecto a la muestra), el espectro generado se guardó y se analizó utilizando la base de datos que posee el equipo, en dicha base de datos se encuentran almacenados los picos característicos de distintos

minerales, estos picos se compararon con los obtenidos en el espectro de cada una de las muestras y de esta forma se determinaron las especies mineralógicas mayoritarias presentes en dichas muestras de ripio.



Figura 15. Equipo de DRX AXS Bruker D8 Advance

### 3.2.2 Análisis elemental (TXRF).

#### 3.2.2.1 Suspensiones

El análisis elemental por TXRF se realizó utilizando el método de medidas de muestras en suspensiones propuesto y evaluado por García en el 2015, quien mostró que con las muestras en suspensión se obtiene más información cualitativa sobre la composición elemental que con las muestras en solución y con errores máximos del 10% para concentraciones superiores al 0,1% y del 20% para concentraciones superiores al 0,01% (García, 2015). Esta metodología no requiere la digestión de las muestras, por lo cual es considerablemente más simple, rápida y económica.

Las muestras se homogeneizaron y pulverizaron manualmente en un mortero de ágata, posteriormente fueron secadas, hasta alcanzar un peso constante, en una mufla a 80°C. Una vez alcanzado el peso constante se tomó una alícuota de cada muestra, de aproximadamente  $(0,0100 \pm 0,0001)$  g para preparar cada suspensión, cada alícuota se pesó directamente en un vial tipo Eppendorf de 1ml, analíticamente limpio. Se añadieron 500  $\mu$ L de solución Tween 80 al 50%, diluido en agua desionizada, utilizado como agente dispersante para evitar que los coloides que han sido separados de las partículas en suspensión, por el efecto del ultrasonido, vuelvan a flocular entre sí o sobre las partículas de mayor tamaño, manteniendo estable dicha suspensión. Cada muestra fue colocada en un baño de ultrasonido por 5 min aproximadamente.

Una vez preparadas las suspensiones se procedió a colocar 10  $\mu$ L de cada muestra sobre un reflector de cuarzo pulido (uno para cada muestra) con la ayuda de una micropipeta analítica. Las muestras se colocaron inmediatamente después de ser

agitadas en un agitador de vórtice IKA, de esta forma se aseguró que la alícuota tomada sea lo más homogénea posible. Cada muestra se secó sobre el reflector en una plancha eléctrica a 45 °C y se procedió a introducirlas al equipo PICOFOX en un riel (porta reflectores). Se realizaron medidas cualitativas para determinar los elementos presentes en las muestras y de esta forma elegir el estándar interno apropiado.

### 3.2.2.2 Curva de sensibilidad del espectrómetro de TXRF

Para obtener las concentraciones elementales de las muestras se utilizan curvas de sensibilidad características del equipo, una para las líneas K y otra para las líneas L, dichas curvas se obtienen utilizando patrones conocidos. A cada muestra se le añadió una cantidad conocida de un estándar interno (un elemento no presente en la muestra) y con la ayuda de las curvas de sensibilidad se obtuvieron las concentraciones elementales para las muestras de interés.

Para determinar el estándar interno a utilizar con las muestras, se realizó una medida cualitativa a fin de establecer los elementos químicos presentes en dichas muestras. Conocida la composición elemental se procedió a seleccionar el estándar interno, el cual no debe estar presente dentro de la muestra, sus líneas de emisión deben estar dentro del rango energético del detector y ser lo suficientemente intensas para ser detectadas por el detector por encima de los límites de detección, además no deben causar interferencia espectrales con los elementos presentes, es por ello que se realizó la selección del selenio (Se) como patrón interno, con una concentración de 20 ppm.

Tabla 4 Patrones certificados utilizados en LFN-USB, para la realización de la curva de calibración del TXRF, según línea de emisión y concentración.

Línea de emisión	Concentración (ppm)	Elementos
K	20	Al, S, P, Ca, K, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Zr
L	20	Y, Zr, Ag, Bi, In, Eu, Dy, Er, Tb, Ho, Yb, Cd, Cs, Tl, Rh, Ir, Pt, La, Ce, Ba, Tb, Re, Pb, Nd, Gd, Th, U



Figura 16. Espectrómetro para fluorescencia de rayos X S2 PICOFOX DE BRUKER AXS, con geometría de reflexión total (TXRF)

### 3.2.2.3 Cuantificación.

La cuantificación de los distintos espectros se realizó utilizando el programa S2 PICOFOX, el cual permite identificar los elementos asociados a cada pico del espectro comparando con espectros de referencia almacenados en su base datos para cada



elemento, identificados los elementos asociados a los picos del espectro el programa realiza la cuantificación de cada elemento basado en la siguiente ecuación:

$$C_i = \frac{C_{EI} N_i S_{EI}}{N_{EI} S_i} \quad (2)$$

Donde,  $C_i$ ,  $N_i$  y  $S_i$  son la concentración (ppm), el área neta del pico (cuentas) y la sensibilidad relativa del elemento analizado, respectivamente, y  $C_{EI}$ ,  $N_{EI}$  y  $S_{EI}$  son la concentración (ppm), el área neta del pico (cuentas) y la sensibilidad del estándar interno (Bruker Nano GmbH, 2011).

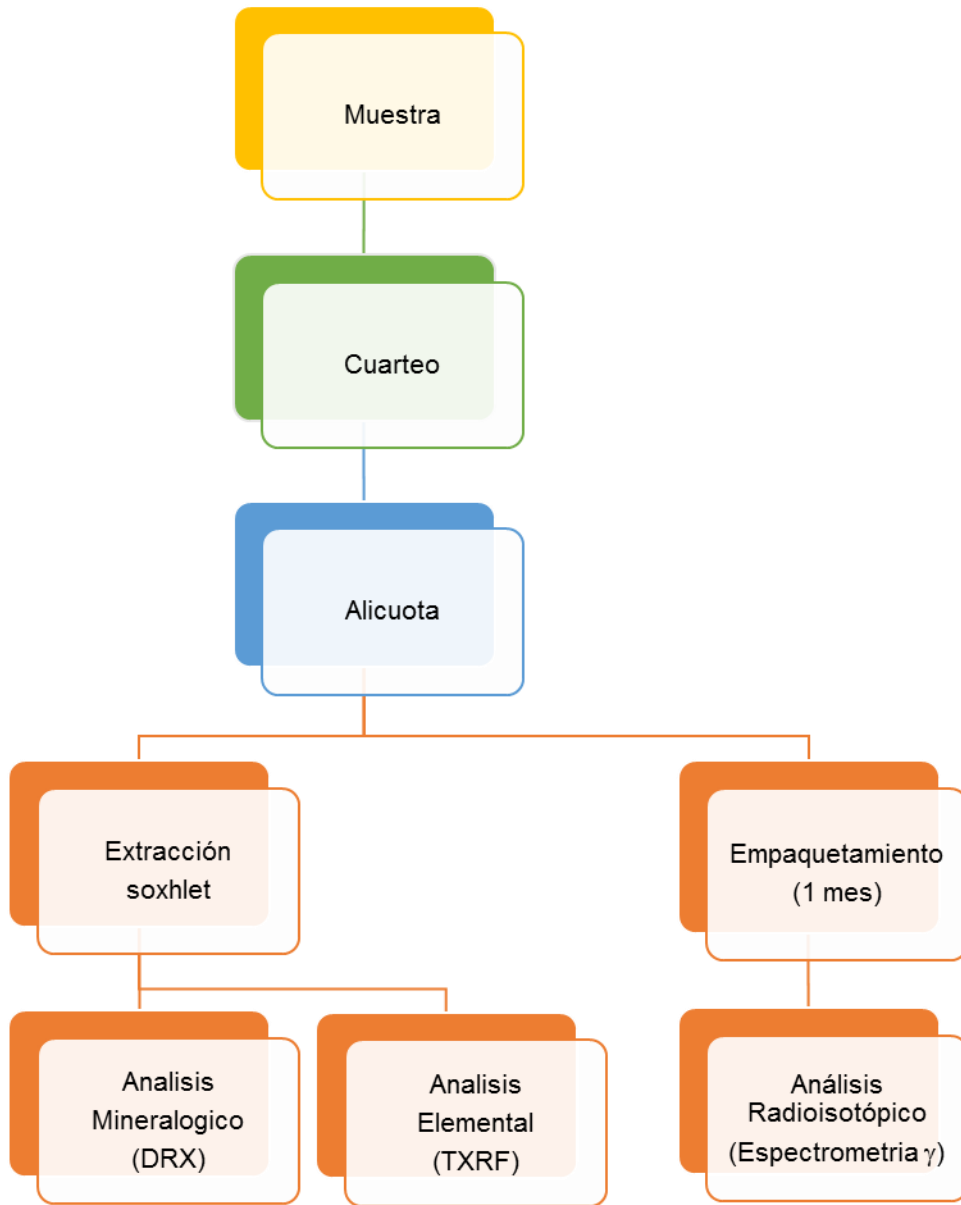


Figura 17. Esquema de trabajo.

#### 4. Resultados y Discusión.

**Tabla 5. Tipo de análisis realizado por muestra**

<b>Muestra</b>	<b>Tipo de análisis</b>	<b>Profundidad (Pies)</b>
<b>MFA-189-1</b>	TXRF	4153
<b>MFA-189-2</b>	TXRF, Espect. Gamma	4216
<b>MFA-189-3</b>	TXRF, Espect. Gamma	4278
<b>MFA-189-4</b>	TXRF	4464
<b>MFA-189-5</b>	TXRF	4620
<b>MFA-189-6</b>	TXRF, DRX, Espect. Gamma	4712
<b>MFA-189-7</b>	TXRF, DRX, Espect. Gamma	4962
<b>MFA-189-8</b>	TXRF, DRX, Espect. Gamma	5087
<b>MFA-189-9</b>	TXRF, DRX, Espect. Gamma	5214

En la tabla 5 se presentan las distintas muestras estudiadas y el tipo de análisis realizado para cada una de ellas, la diferencia en cuanto a los análisis aplicados se debe principalmente a la disponibilidad de las muestras, solventes necesarios para eliminarles el crudo que contienen y el tiempo que se deben almacenar para poder realizar el análisis por espectrometría gamma de alta resolución.

##### 4.1 Análisis visual con lupa binocular.

Con la ayuda de una lupa binocular, la cual está dotada de un objetivo de 10 X, se realizó un análisis visual de las muestras en estudio, se pudieron identificar algunas fases minerales, principalmente las más abundantes y aquellas cuyos granos eran lo suficientemente grandes para su identificación.

Las muestras en estudio se dividen en dos grupos, de acuerdo a los minerales que poseen, las muestras MFA-189-1 a MFA-189-4 en las cuales se identificaron fases

minerales como el cuarzo, moscovita, granate, un mineral de color oscuro con hábito tabular, identificado como posible hornblenda, el tamaño de los cristales no permitió una identificación adecuada de este último mineral; adicionalmente se observaron cristales oscuros, posibles minerales pesados, embebidos en un material friable, los cuales no pudieron ser identificados bajo la lupa binocular.

En el resto de las muestras sólo se pudo observar cuarzo en gran abundancia y mica moscovita, en menor proporción que en las muestras antes mencionadas. El contenido de cuarzo es mayor a medida que aumenta la profundidad, mientras que el contenido de moscovita disminuye en profundidad, tomando en consideración la profundidad a la cual fueron tomadas las muestras.

#### 4.2 Análisis mineralógico. (DRX)

Como fue mencionado en párrafos anteriores, sólo se pudo realizar el análisis de DRX a algunas de las muestras, los resultados de dichos análisis se presentan a continuación:

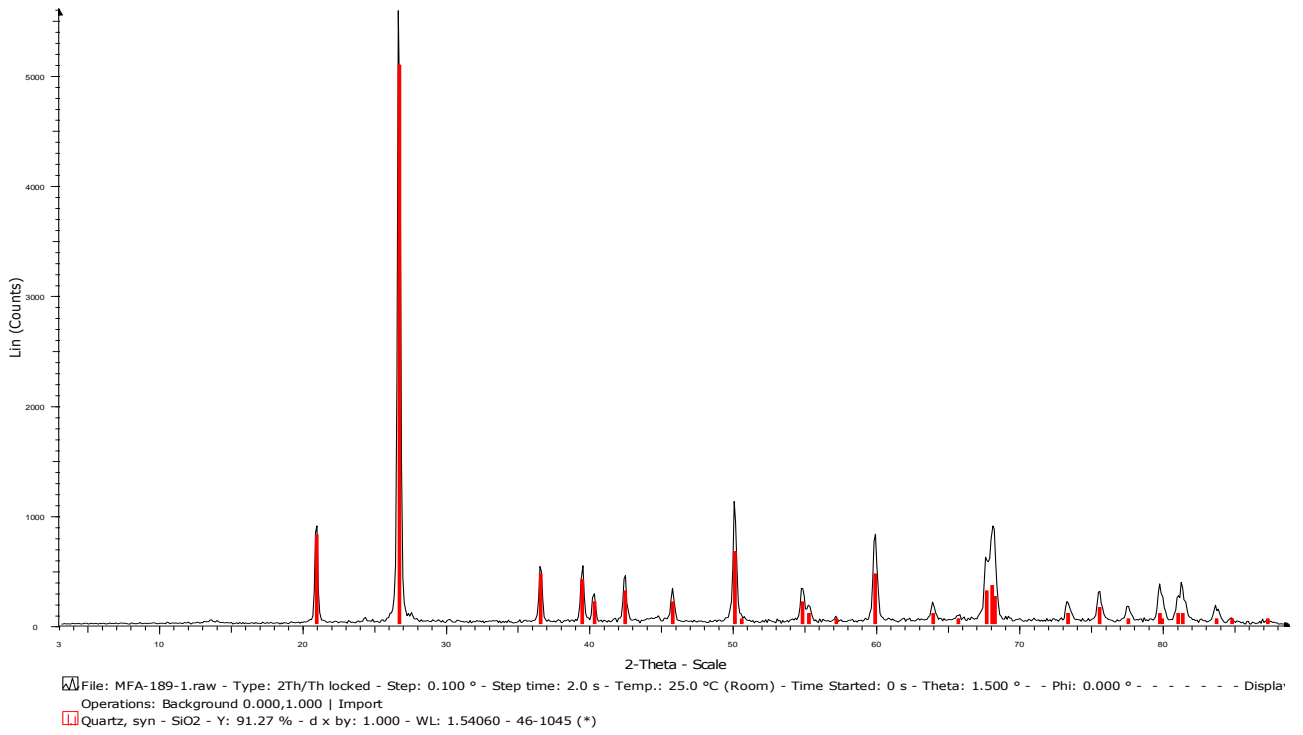


Gráfico 1. Espectro DRX MFA-189-6

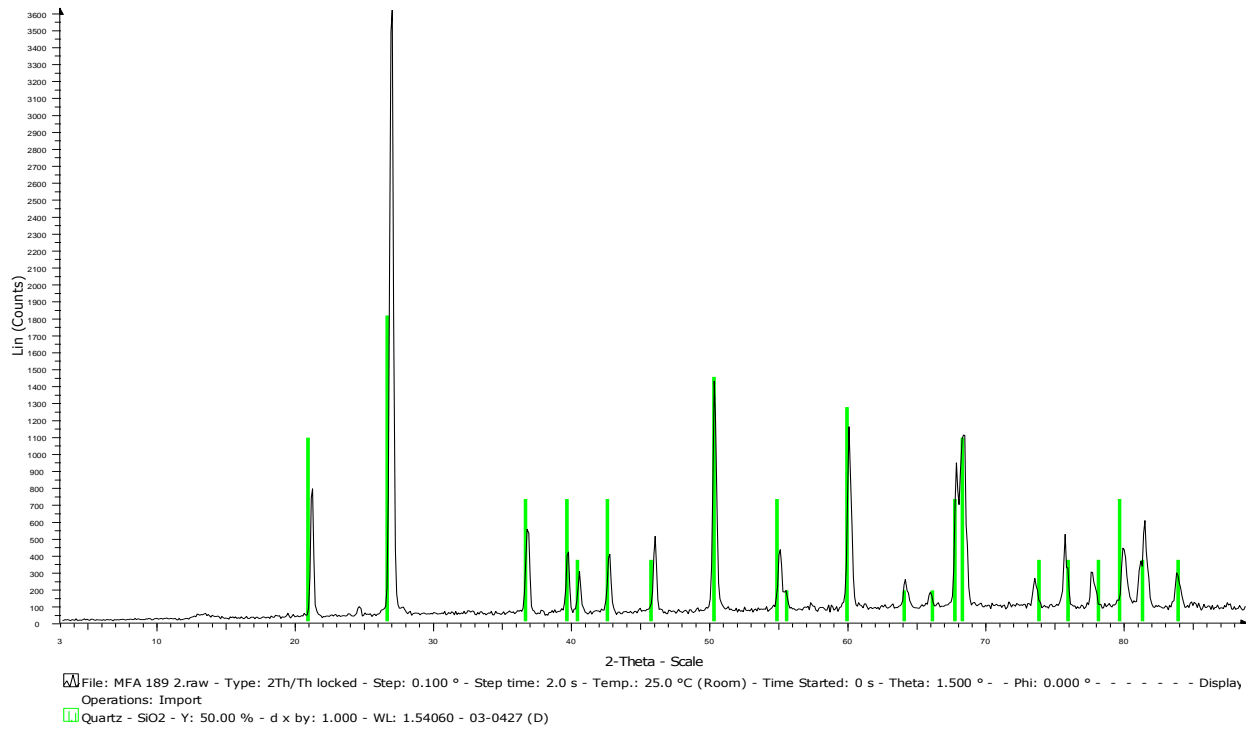


Gráfico 2. Espectro DRX MFA-189-6

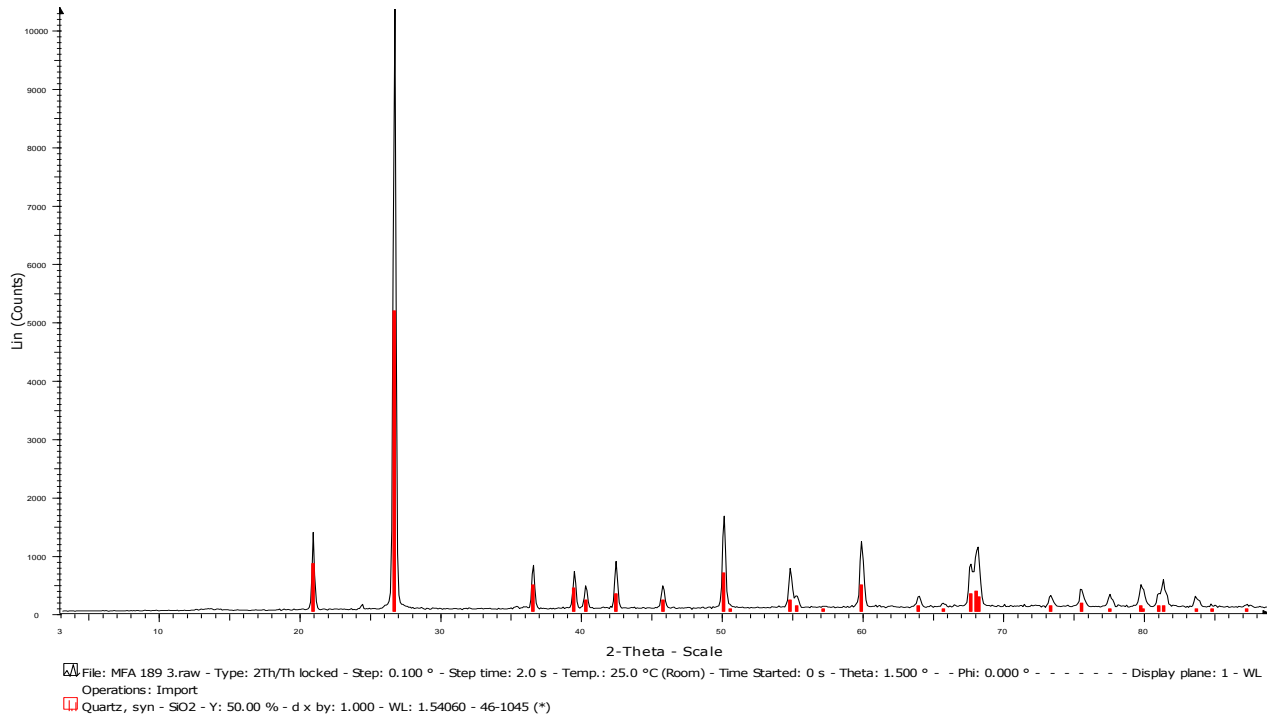


Gráfico 3. Espectro DRX MFA-189-7

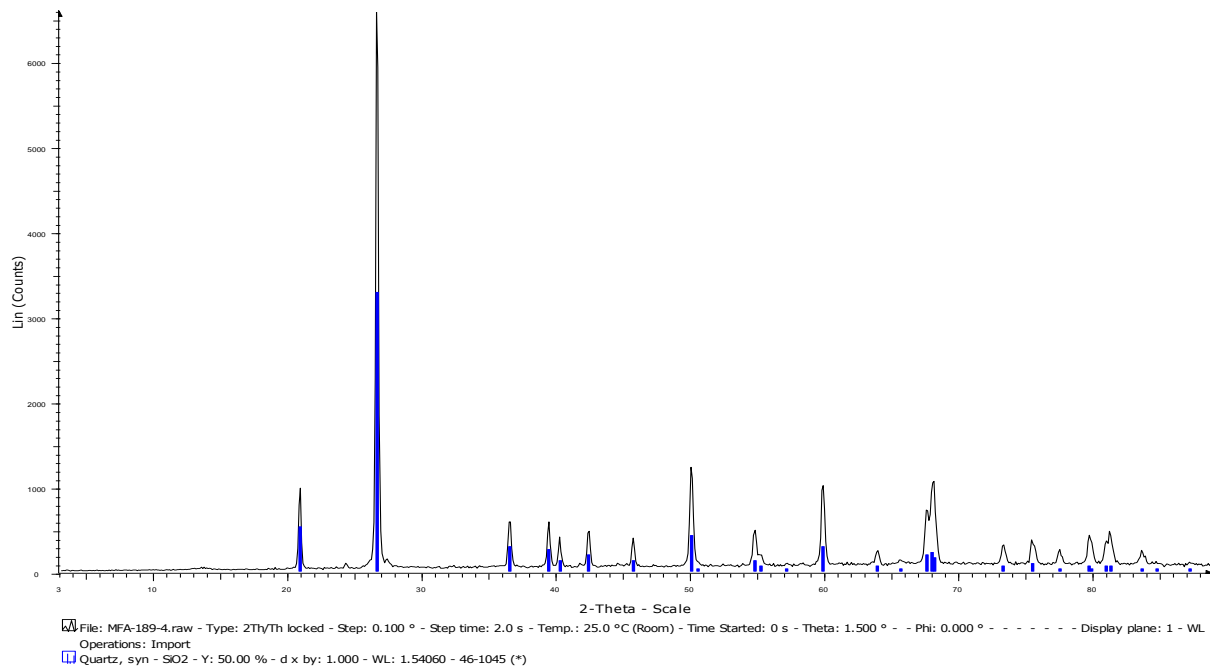


Gráfico 4. Espectro DRX MFA-189-8

Como se observa en los gráficos del 1 al 4 la composición mineralógica principal de las muestras es cuarzo, confirmando así la información obtenida mediante el análisis visual. Es importante tomar en cuenta que, por medio de esta técnica sólo se pueden identificar minerales cuya concentración se encuentre por encima del 5% en masa, adicionalmente está el hecho de que el cuarzo es muy refractario y el tamaño de sus picos dificulta la visualización de picos asociados a otros minerales. Es por ello que algunos minerales presentes en las muestras y que no pudieron ser identificados por el análisis visual, por el tamaño de los cristales y por su baja proporción en las muestras, tampoco pudieron ser identificados por medio de esta técnica (DRX).

#### 4.3 Análisis elemental (TXRF)

##### 4.3.1 Selección del estándar interno.

Para seleccionar el patrón interno para las muestras se realizó una medida cualitativa, obteniendo el espectro que se muestra a continuación:

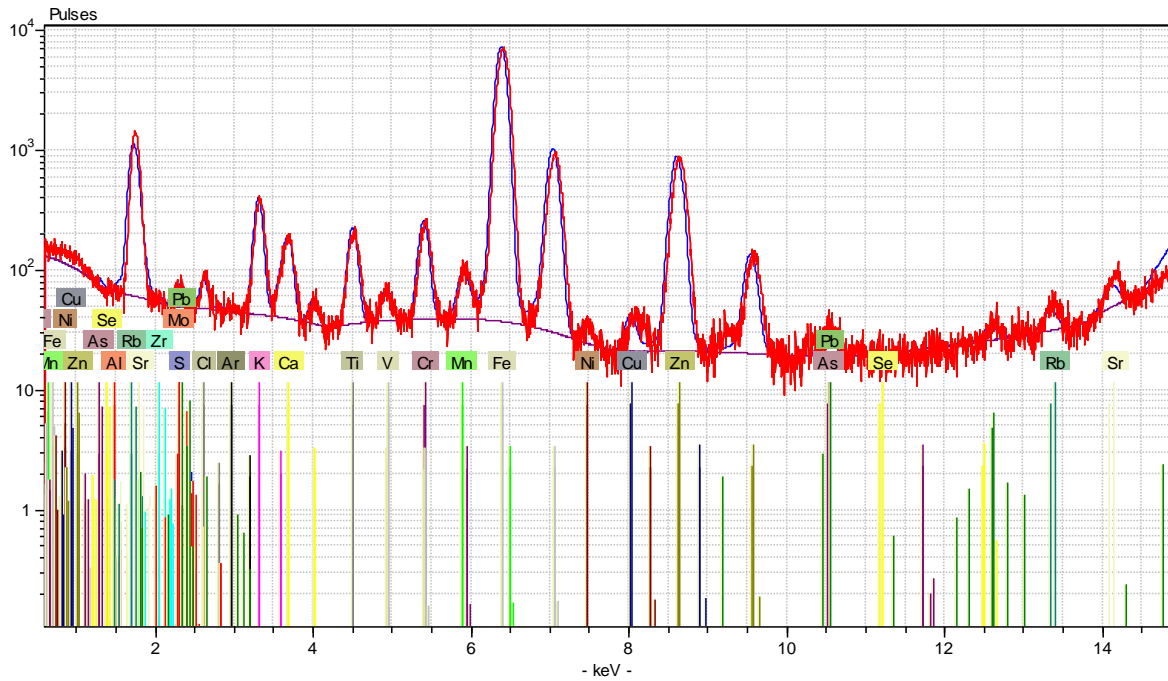


Gráfico 5. Espectro análisis cualitativo (tiempo de conteo 60 seg).

En el gráfico 5 se puede apreciar el espectro correspondiente al análisis cualitativo preliminar realizado para conocer la composición elemental de las muestras, dicho análisis se realizó sólo a una de todas las muestras en estudio, suponiendo que la composición elemental es similar para todas, esto se corrobora en el párrafo siguiente. Se puede observar que en la zona entre 10,9 y 12,8 keV existe una zona plana, donde sólo se aprecian los conteos de fondo del espectro. Haciendo una ampliación de esta zona y seleccionando en el programa S2 PICOFX algunos de los elementos cuyas líneas espectrales aparecen en dicho intervalo de energía (Gráfico 5), se observan las líneas de referencia que corresponderían a las siguientes emisiones:  $K\alpha$  y  $K\beta$  del Se,  $K\beta$  del As,  $L\beta$  del Pt,  $L\beta$  del Au entre otros. Esta zona plana indica que ninguno de los elementos antes mencionados se encuentra presente en las muestras de interés y que no existe algún elemento que pueda causar interferencias espectrales con los mismos,



es por ello que se puede seleccionar uno de ellos como patrón interno para la cuantificación de las concentraciones elementales. En este caso se seleccionó el selenio, utilizando una solución de concentración de 20 ppm.

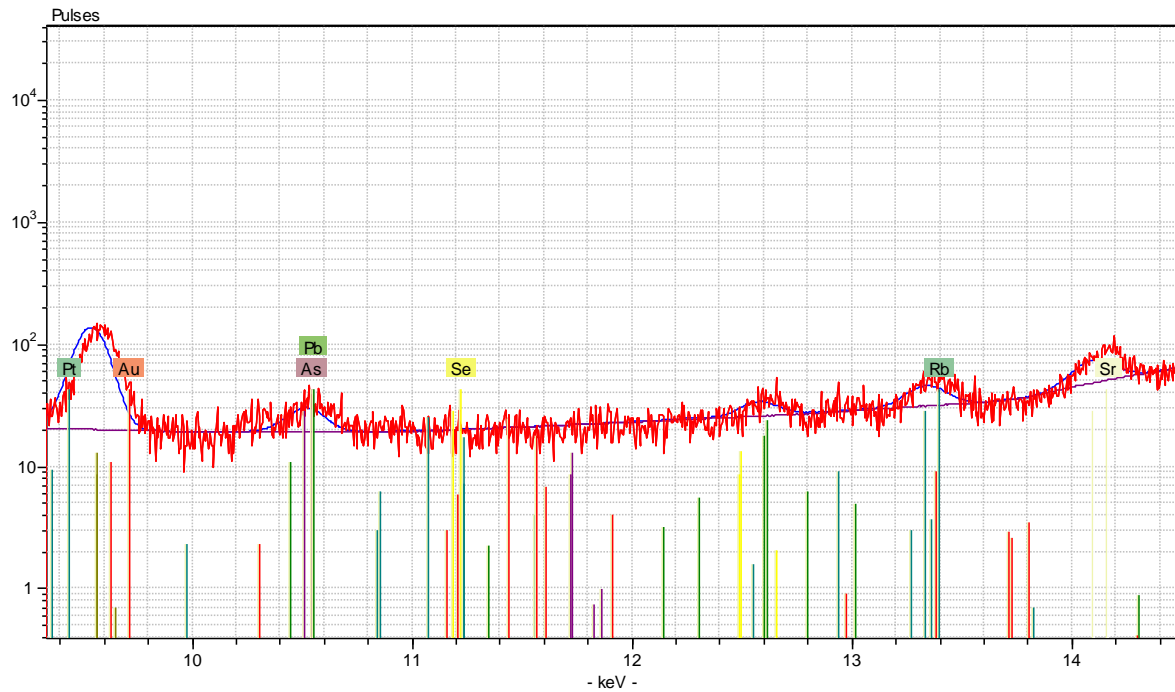


Gráfico 6. Vista ampliada de la zona de interés del espectro

Para evaluar la precisión de la técnica de TXRF, en su modalidad de medida de suspensiones, cuatro de las muestras en estudio fueron analizadas por duplicado. Con los datos obtenidos se realizaron los gráficos que se presentan a continuación, donde se comparan las concentraciones elementales de dichos duplicados:

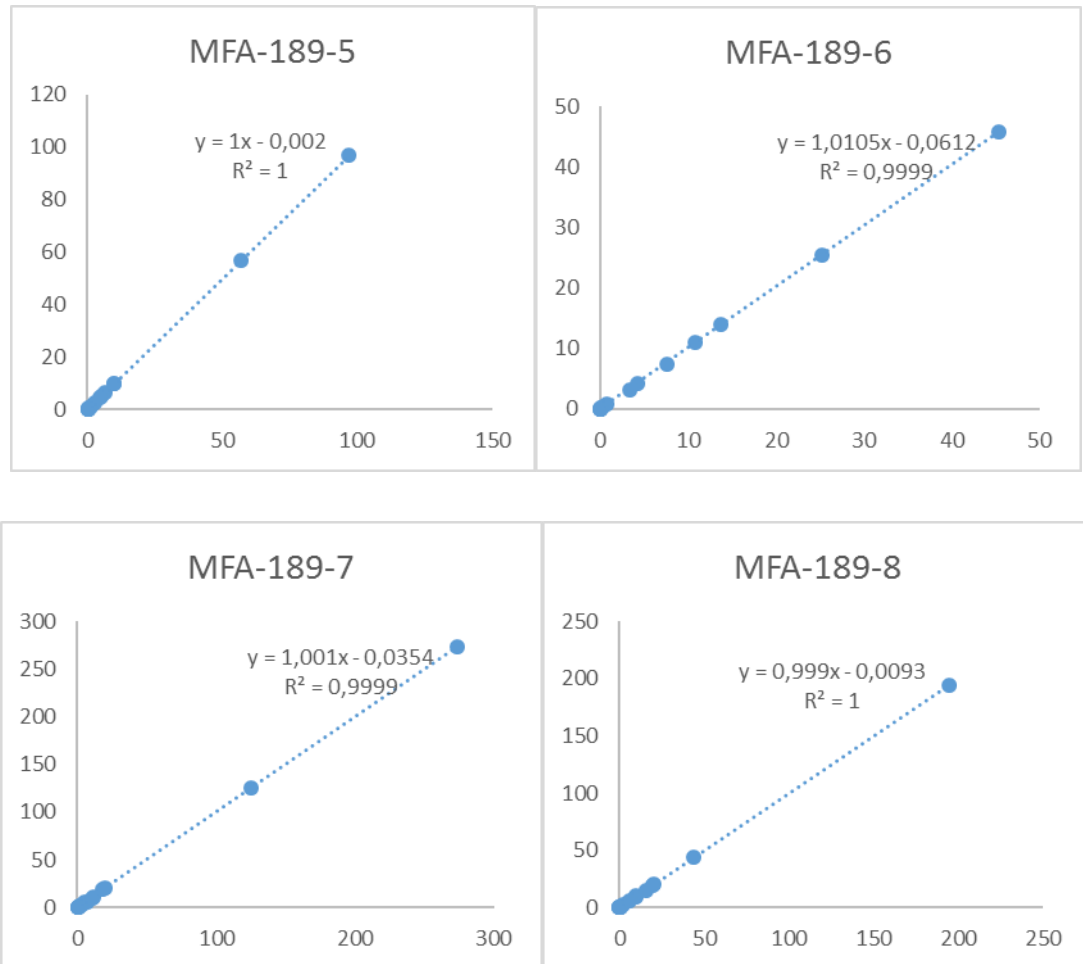


Gráfico 7. Comparación de análisis por duplicado. (escalas en ppm)

Comparando los resultados de los análisis por duplicados (Gráfico 7), se puede observar que todos los puntos están dentro de la correspondiente línea de tendencia de pendiente prácticamente igual a la recta de identidad ( $y=x$ ) y que además esta línea presenta un valor de  $R^2$  con un promedio de 0,999 para todas muestras a las que se le realizó el análisis por duplicado. Con estos resultados se garantiza que la medida realizada para todas las muestras es reproducible y que el valor arrojado por el equipo es representativo para las muestras en estudio.

Una vez determinada la precisión de la medida y confirmada la elección correcta del estándar interno, se compararon el espectro del análisis cualitativo (sin estándar interno, color rojo) con los espectros de dos de las muestras a las cuales se les añadió estándar interno (color azul y verde), seleccionadas al azar y de distintas profundidades (Grafico 8). Se observa que en el rango de energía entre 10,9 y 12,8 keV justamente donde aparece la zona plana en el espectro de la muestra cualitativa, es en ese rango donde los espectros de las muestras cuantitativas (con patrón interno) muestran dos picos que corresponde a las líneas k del selenio; además se puede apreciar que ambos picos son iguales, señalando que la concentración del Se en las muestras con estándar interno es la misma (ya que fue añadida en el laboratorio), corroborando así que la concentración de dicho elemento en la muestra está por debajo del límite de detección del equipo. Con este procedimiento se confirma que la elección del estándar interno ha sido la adecuada.

Por otro lado, la composición elemental señalada por el análisis cualitativo indica que los sedimentos estudiados son similares, ya que en los tres espectros aparecen los mismos picos, indicando que la composición elemental para todas las muestras en líneas generales es la misma, la diferencia que existe entre el espectro cualitativo y los cuantitativos radica en el tiempo de medida de las muestras, las muestras cuantitativas se midieron durante 300 seg mientras para las cualitativas el tiempo de medida fue de 60 seg (se minimiza en lo posible el tiempo de medida con la finalidad de prolongarla vida útil del tubo generador de RX). Sin embargo, el análisis se hace en tasas de conteo

(CPS) con lo que las muestras medidas con diferentes tiempos de recuento pueden ser correctamente cuantificadas y comparadas.

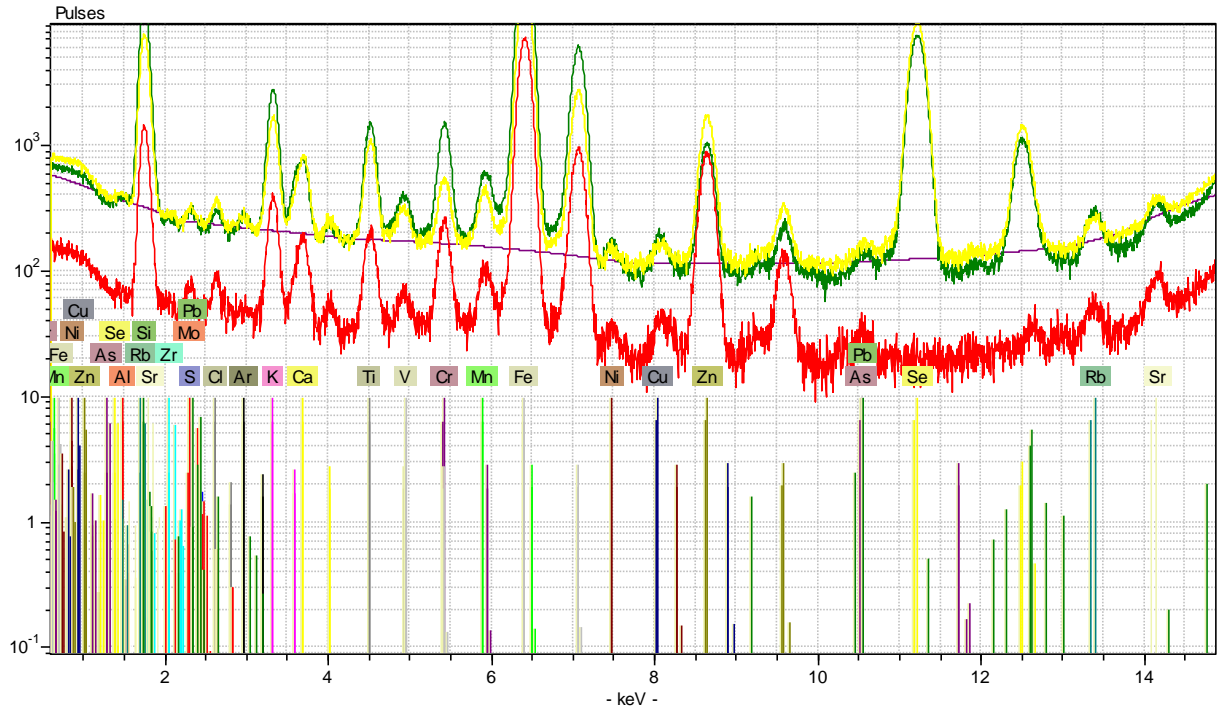


Gráfico 8. Espectro cualitativo vs cuantitativo

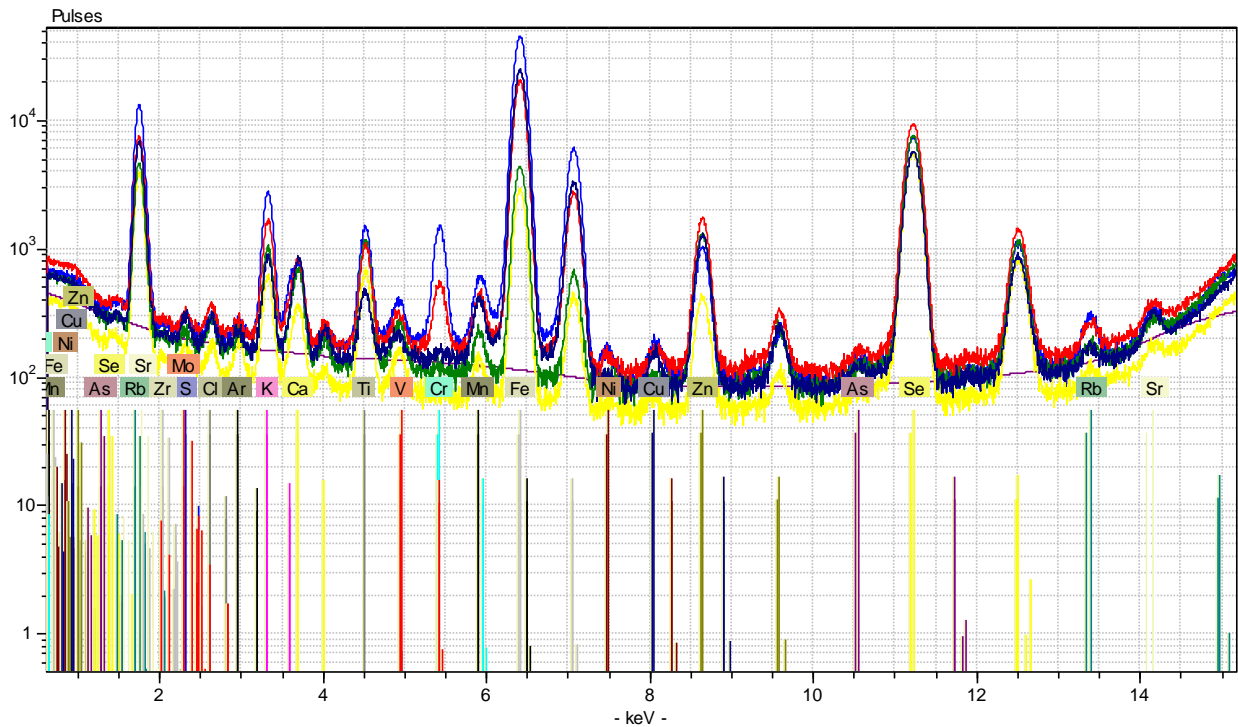


Gráfico 9. Espectros de las muestras analizadas. MFA-189-1(Rojo), MFA-189-3 (Verde), MFA-189-6 (Amarillo), MFA-189-8 (Azul), MFA-189-9 (Azul oscuro)

El Grafico 9 muestra los espectros de algunas de las muestras analizadas, se puede ver que los elementos detectados por el equipo de TXRF son principalmente K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb y Sr.

El Silicio a pesar de ser detectado por el equipo no es reportado debido a que los reflectores donde se añadió la muestra son de cuarzo pulido, lo que generaría un error en la medida cuantitativa de la concentración de dicho elemento. El Molibdeno es otro de los elementos a los que no se le puede determinar su concentración, debido a que el tubo generador de rayos X es de este elemento, mientras que el As y Pb no se pueden cuantificar debido a que generan interferencias espectrales entre ellos.

Por su parte, el Uranio (U) y el Torio (Th), elementos de interés para este trabajo, no fueron detectados por el equipo de TXRF durante un primer análisis que tuvo una duración de 300 seg, se volvió a realizar un análisis de 400 seg y se pudo determinar la concentración de Th en las muestras MFA-189-2 y MFA-189-3. Sin embargo, el uranio no fue detectado en ninguna de las muestras, indicando que se encuentra por debajo del límite de detección de este método; en estas muestras la concentración de Th debe ser mayor a la U, esta conclusión se fundamenta en que las sensibilidades para ambos elementos son similares (medidos ambos por medio de sus líneas L).

Debido a que las muestras fueron limpiadas con diclorometano, para ser analizadas por TXRF y conociendo que el uranio forma complejos organometálicos y puede ser fijado por la materia orgánica, se podría inferir que este elemento pudo haber sido parcial o totalmente lavado junto con el crudo extraído de las muestras. Sin embargo, el U en su estado de oxidación IV se encuentra como elemento inmóvil y seguramente adsorbido a la superficie de los sólidos por lo que las cantidades asociadas al crudo serán muy bajas.

Ajayi y colaboradores en 2007, determinaron las concentraciones de U, Th y  $^{40}\text{K}$  en crudos, los valores de U y Th que reportan son bajos, inclusive en algunas muestras de crudo no fueron detectados. En general, en contextos como estos la litología en contacto con los crudos previsiblemente posee valores de concentración de actividad mayores a la de las muestras de crudo. Es por ello que las concentraciones de U y Th en el crudo extraído de las muestras de sedimentos deben ser bajas.

En la zona de 5,4 keV, donde aparece la línea  $K\alpha$  del Cr, se observa que en las muestras MFA-189-3, MFA-189-6 y MFA-189-9 prácticamente no existe el pico asociado a este elemento, mientras que en las muestras MFA-189-1 y MFA-189-8 sí aparece dicho pico, siendo mayor en la MFA-189-4, lo que señala una mayor concentración de este elemento para esta muestra. Posiblemente el Cr se encuentre presente en las demás muestras, sólo que su concentración es inferior al límite de detección (LLD) del método. Los espectros asociados a cada muestra se encuentran en los apéndices.

#### 4.3.2 Concentración y composición elemental.

Mediante el programa S2 Picofox se realizó la cuantificación para cada espectro, los datos obtenidos se resumen en la tabla 2:

Tabla 6. Composición elemental

Muestras	Prof. (ft)	P ppm	Ca %	K %	Ti ppm	V ppm	Cr Ppm	Fe %	Ni ppm	Cu ppm	Zn Ppm	Th ppm
<b>MFA-189-1</b>	4153	576	7,83	0,160	580	213	95	2,84	26,0	150	376	LLD
<b>MFA-189-2</b>	4216	271	4,57	0,74	618	138	64	3,20	19,5	75,9	330	2,73
<b>MFA-189-3</b>	4278	92	9,77	0,89	1019	272	58	6,0	41,7	217	626	3,98
<b>MFA-189-4</b>	4464	LLD	0,57	1,63	1485	85	LLD	2,48	7,33	24	222	LLD
<b>MFA-189-5</b>	4620	LLD	0,0850	0,796	612	44	LLD	0,718	2,43	7,28	44,6	LLD
<b>MFA-189-6</b>	4712	LLD	0,0413	1,00	406	13	106	0,400	2,98	6,02	190	LLD
<b>MFA-189-7</b>	4962	LLD	0,0430	0,728	553	11	LLD	0,200	1,52	1,24	165	LLD
<b>MFA-189-8</b>	5087	LLD	0,0556	1,00	397	9	LLD	0,291	1,55	2,84	87,0	LLD
<b>MFA-189-9</b>	5214	LLD	0,0474	1,13	845	25	511	2,48	11,7	14,5	155	LLD

En la tabla 6 se puede observar la composición y concentración elemental en las distintas muestras estudiadas.

A partir de las concentraciones determinadas se puede discriminar dos conjuntos de muestras, por un lado, las muestras MFA-189-1, MFA-189-2 y MFA-189-3, las cuales poseen una composición elemental similar, a excepción del Th, que sólo pudo ser detectado en la segunda y tercera muestra, siendo estas tres muestras las que muestran mayor concentración de Ca, donde la muestra MFA-189-3 es la que presenta el mayor valor, seguida de la MFA-189-1 y por último la muestra MFA-189-2, elementos como el hierro, níquel, cobre y zinc también se encuentra en mayor proporción en estas muestras en comparación con el resto. Basándose en la presencia de P y la concentración de Ca, en estas muestras, se confirma que las mismas pertenecen a una litología distinta al resto de las muestras en estudio, como se observó durante el análisis visual.

La muestra MFA-189-4 marca un posible límite entre las muestras, en la misma existe un punto de inflexión donde las concentraciones de todos los elementos marcan cambios abruptos, indicando posibles diferencias litológicas entre un grupo de muestras y otro.

Para el rango que incluye las muestras MFA-189-5 a la MFA-189-9, las concentraciones de los elementos poseen tendencias similares en todas las muestras. A excepción del Cr, Fe y Ti, cuyos valores en la muestra MFA-189-9 son superiores a la tendencia en el resto de las muestras.



Los elementos que se encuentran como mayoritarios para todas las muestras son Fe, K y Ca, el resto de los elementos se encuentran por debajo del 0,1%. Los valores obtenidos para el resto de las muestras eran de esperarse ya que como se vio en el análisis mineralógico por DRX y en el análisis visual, el mineral mayoritario es cuarzo, por lo que dichas muestras son arenas cuarzosas químicamente maduras.

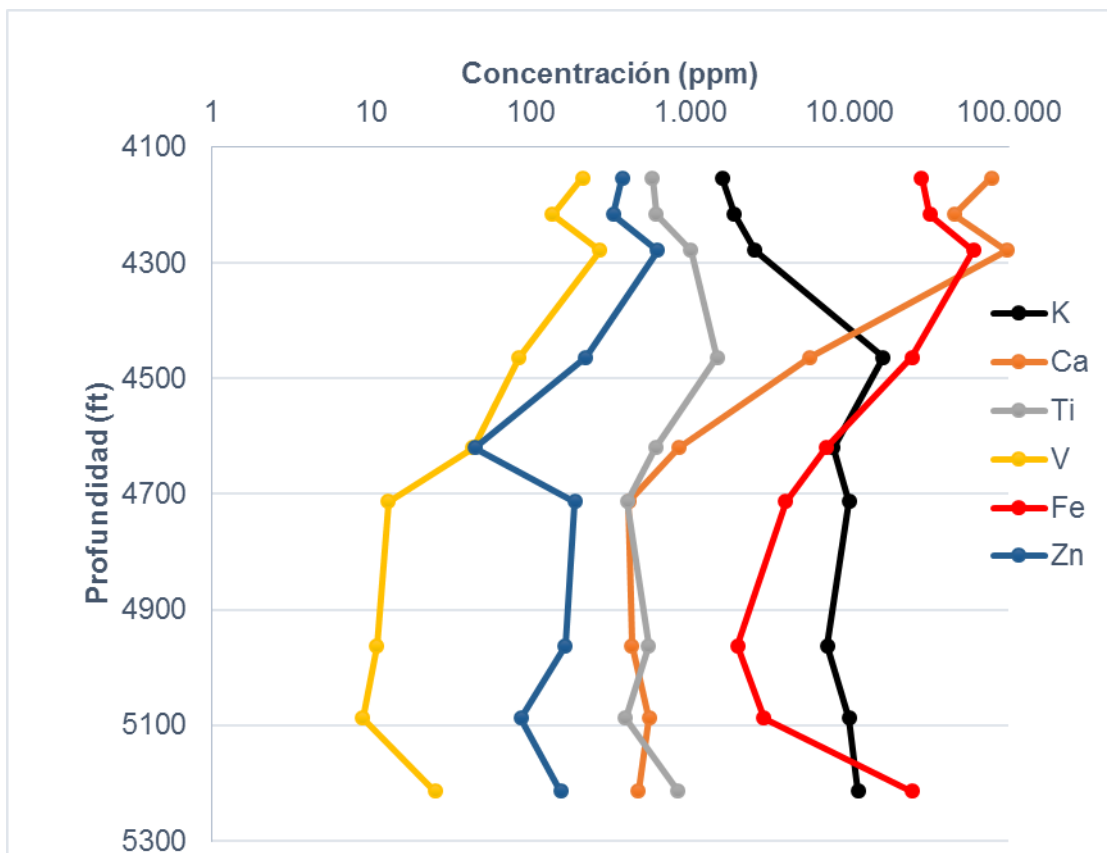


Gráfico 10. Concentración vs Profundidad

En el gráfico 10 se compara la concentración de los elementos a lo largo de la profundidad del perfil estudiado.

Lo primero a resaltar es el cambio abrupto en la concentración de Ca, disminuyendo desde los 4100 pies hasta la profundidad de 4620 pies, pasando su concentración de casi 8% en masa a menos de 0,1% en masa, es decir, una disminución de más de dos órdenes de magnitud en la concentración de dicho elemento, esto se suma a la presencia de P para las tres primeras muestras señalando diferencias litológicas en profundidad. Como se indicó en el marco geológico, ya que el campo Arecuna comprende las Formaciones Merecure, Oficina, Las Piedras y Mesa del Terciario y las Formaciones Tigre y Canoa del Cretáceo, González de Juana, 1946 señala que la formación Las Piedras está compuesta por areniscas micáceas interlaminada con lutitas, arcilitas, sideríticas y algunas calizas arenosas, reportando la presencia de minerales como biotita, clorita, cloritoide, menos abundante, granate, glaucofano, hornblenda, epidota, estaurolita, sillimanita, muscovita y titanita; por lo cual las altas concentraciones de Ca para las muestras MFA-189-1, MFA-189-2 y MFA-189-3, pueden estar asociados a litología de calizas arenosas y a minerales como epidota, granate y hornblenda.

El resto de los elementos se podrían agrupar de acuerdo a su comportamiento general, un grupo conformado por el Fe y K, que se comportan de forma similar en las muestras por debajo de los 4464,4 pies, por lo que es de esperarse que estén formando una fase mineral en común, la disminución y aumento del potasio debe estar relacionado a la presencia de arcillas dentro de las arenas y al poseer el Fe el mismo comportamiento la arcilla que posiblemente esté presente dentro de las arenas puede ser Illita  $((K,H_3O)(Al, Mg, Fe)_2[(Al, Si)_4O_{10}(OH)_2](H_2O))$ , ya que dicho mineral puede poseer Fe en su estructura cristalina. Por encima de la profundidad antes mencionada el

comportamiento de estos dos elementos es aislado, el potasio debe estar asociado a micas como la moscovita presente en las muestras MFA-189-1 y MFA-189-2, mientras que el hierro estará asociado a minerales como la siderita, hornblenda y/o granate.

Por su parte, el Ti y Zn son otro grupo de elementos que poseen el mismo comportamiento, ellos deben estar asociados a minerales pesados como el rutilo ( $\text{TiO}_2$ ), titanita ( $\text{CaTiSiO}_5$ ), esfalerita ( $\text{ZnS}$ ) entre otros, por lo que la presencia de estos minerales puede estar afectando el aumento o disminución de dichos elementos.

El V presenta una tendencia a disminuir en profundidad, sin embargo, la disminución que presenta no esta tan abrupta como en el caso del Ca, siendo solo un orden de magnitud. El V podría estar formando Montroseita ( $\text{VO(OH)}$ ) la cual se forma en condiciones reductoras, asociadas en este caso a los hidrocarburos observados en las muestras.

En este gráfico volvemos a apreciar como a partir de los 4464 pies, se presentan los cambios más abruptos en las concentraciones elementales. Esta profundidad representa a la muestra MFA-189-4, justamente donde debe existir el cambio de litología en las muestras en estudio.

#### 4.4 Análisis Radioisotópico (espectrometría gamma).

Las concentraciones de U y Th presentes en las muestras no han podido ser determinadas directamente mediante la técnica de espectrometría gamma, debido a que los fotones gamma que estos emiten tienen una probabilidad de emisión inferior al 0,5% y no son detectados por el equipo a niveles que esté significativamente por encima del fondo causado por los demás componentes físicos en el espectro (fondo de

radiactividad natural del laboratorio, bordes Compton y picos de escape de los demás fotones gamma, rayos cósmicos, ruido electrónico, etc.). Para determinar las concentraciones de los elementos de interés (U y Th) se utilizó el principio del equilibrio secular, el cual establece que, en un sistema cerrado la concentración de actividad del radioisótopo padre debe ser igual a la de sus radioisótopos hijos, siempre y cuando allá pasado el tiempo suficiente para que esto ocurra. Además, esto ocurre solo en el caso en que la vida media del padre sea muy grande respecto a la del hijo. Es por ello que determinando la concentración de actividad de algunos radioisótopos pertenecientes a la cadena de desintegración del  $^{238}\text{U}$  y  $^{232}\text{Th}$  y asegurándose que el sistema se encuentre en equilibrio secular, se pueden determinar las concentraciones de estos elementos. En las tablas 7 y 8 se muestran los radioisótopos hijos de U y Th utilizados para determinar la concentración de dichos elementos.

Tabla 7. Radioisótopos hijos del  $^{238}\text{U}$  utilizados para determinar su concentración.

<b>Radioisótopo</b>	<b>Energía (keV)</b>	<b>Probabilidad de emisión</b>
$^{214}\text{Pb}$	351,9	0,372
$^{214}\text{Bi}$	609,3	0,463
$^{214}\text{Bi}$	1120,3	0,151

Tabla 8. Radioisótopos hijos del  $^{232}\text{Th}$  utilizados para determinar su concentración.

<b>Radioisótopo</b>	<b>Energía (keV)</b>	<b>Probabilidad de emisión</b>
$^{228}\text{Ac}$	911,2	0,277
$^{228}\text{Ac}$	968,9	0,166

La probabilidad de emisión se refiere al número de fotones emitidos con una energía determinada, por cada desintegración del núcleo que los emite.

Una vez que los correspondientes espectros gamma fueron adquiridos, con el software MCA se cuantifico el área bajo los picos presentes en los espectros de cada muestra, patrones de calibración y el fondo ambiental. Las áreas obtenidas del espectro de fondo ambiental fueron restadas a las áreas de los picos presentes en las muestras y patrones para obtener el área neta bajo cada pico (cuantificados en cuentas por segundos). En la tabla 9 se presenta los radioisótopos determinados para el espectro de fondo ambiental.

Tabla 9. Radioisótopos determinados en el espectro de fondo.

Radioisótopo	Pico (keV)	Tlife (seg)	Área (cps*)	Error (cps*)
<sup>226</sup> Ra <sup>235</sup> U	186,2		0,0003	3e-5
<sup>214</sup> Pb	241,9		0,0004	4,4e-5
<sup>228</sup> Ac	911,2	337930	0,0001	8,9e-6
<sup>228</sup> Ac	968,9		2e-5	1,8e-6
<sup>40</sup> K	1459,1		0,0011	7,1e-5

\*cps: cuentas por segundo, Tlife se refiere al tiempo efectivo de medida del detector.

#### 4.4.1 Calibración en eficiencia.

Para la calibración en eficiencia se utilizaron los patrones IAEA-326 e IAEA-327. A partir de las concentraciones de actividad certificadas de los radioisótopos presentes en

dichos patrones, se calculó la eficiencia ( $\epsilon$ ) para cada radioisótopo, utilizando la ecuación de concentración de actividad:

$$CA = \frac{Aneta(cts)}{t_{life}\gamma M\epsilon} \quad (1)$$

Despejando  $\epsilon$ , tenemos;

$$\epsilon = \frac{Aneta(cts)}{t_{life}\gamma MCA(Bq/kg)} \quad (2)$$

Los valores de eficiencia para los radioisótopos presentes en los patrones utilizados, se muestran en las tablas 10 y 11:

Tabla 10. Valores de  $\epsilon$  para las líneas de emisión de algunos radioisótopos presentes en el patrón IAEA-326

Radioisótopo	Pico (keV)	Área (cps)	Con. Act. Bq/Kg	$\epsilon$	Error $\epsilon$
<sup>214</sup> Pb	351,9	5,60E-3	33,5	4,27e-2	0,0019
<sup>214</sup> Bi	609,3	8,2e-5	33,5	3,06e-2	0,0011
<sup>228</sup> Ac	911,2	3,10e-3	39,0	2,74e-2	0,0015
<sup>228</sup> Ac	968,9	1,77e-3	39,0	2,60e-2	0,0013
<sup>40</sup> K	1459,1	1,64e-2	575	2,55e-2	0,0013
<b>Tlife (seg)</b>	244325		<b>Masa (kg)</b>	0,0105	

Tabla 11. Valores de  $\epsilon$  para las líneas de emisión de algunos radioisótopos presentes en el patrón IAEA-327.

Radioisótopo	Pico (keV)	Área (cps)	Con. Act. Bq/Kg	$\epsilon$	Error $\epsilon$
$^{214}\text{Pb}$	351,9	5,9e-3	35,2	4,29e-2	0,0015
$^{214}\text{Bi}$	609,3	5,27e-3	35,2	3,08e-2	0,0014
$^{228}\text{Ac}$	911,2	3,07e-3	38,7	2,73e-2	0,0011
$^{228}\text{Ac}$	968,9	1,75e-3	38,7	2,59e-2	0,0012
$^{40}\text{K}$	1459,1	1,76e-2	614	2,55e-2	0,014
<b>Tlife (seg)</b>	112694		<b>Masa (Kg)</b>	0,0105	

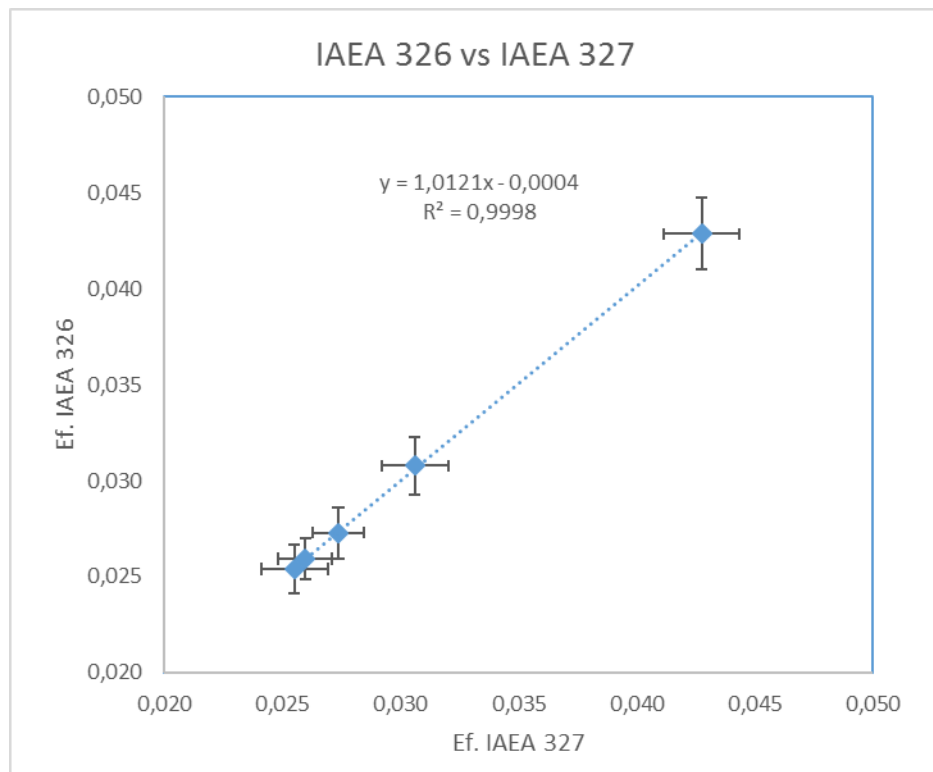


Gráfico 11. Eficiencia IAEA-326 vs eficiencia IAEA-327

En el gráfico 11 se realiza una comparación de los valores de eficiencia obtenidos a partir de los patrones IAEA-326 e IAEA-327. Se puede observar que todos los puntos están dentro de la correspondiente línea de tendencia de pendiente, prácticamente igual a uno ( $y=x$ ) y que además esta línea presenta un valor de  $R^2$  igual a 0,9998. Con esto aseguramos que la eficiencia del detector para una línea de energía será misma para todas las muestras y que los valores arrojados serán los correctos para cada línea. Esto será válido para todas las muestras que presente composiciones y densidades similares a las muestras utilizadas como patrón, que es justamente el caso de las muestras en estudio.

#### 4.4.2 Cuantificación de las concentraciones de actividad.

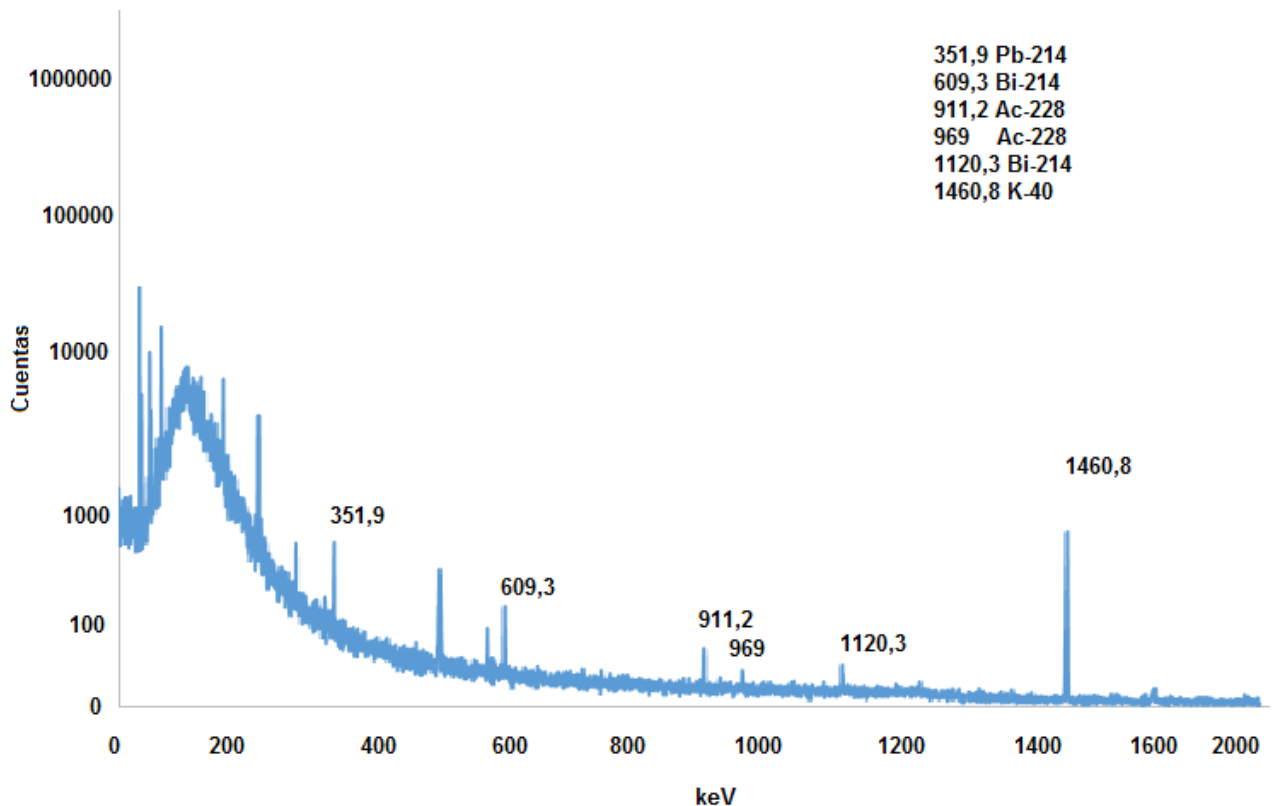


Gráfico 12. Espectro característico de las muestras en estudio.



En el gráfico 12 se observa el espectro característico de las muestras en estudio, en él se identifican las energías asociadas a los picos utilizados para la cuantificación de la concentración de actividad asociados a cada radioisótopo, a partir de los cuales se calcularon las concentraciones en ppm de U, Th y K asociados a cada muestra.

Realizada la calibración en eficiencia y obtenido el valor de eficiencia del método (que engloba los parámetros experimentales utilizados: geometría, densidad y Z efectivo de las muestras, detector, HV utilizado, etc.) para las líneas de energía asociadas a los radioisótopos detectados en cada muestra, se procedió a realizar el cálculo de las concentraciones de actividad para cada radioisótopo, mediante la ecuación 1, mencionada en el esquema experimental.

Para evaluar como afectaba la presencia de crudo a los valores de concentración de actividad, se empaquetó una muestra con y sin crudo. Calculadas las concentraciones de actividad para dicha muestra, se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 12. Concentración de actividad, muestra con y sin crudo.

Radioisótopo	Pico (keV)	Arena con crudo		Arena limpia	
		Act. Bq/Kg	Error	Act. Bq/Kg	Error
<sup>214</sup> Pb	352	21,6	2,51	19,3	2,3
<sup>214</sup> Bi	609	20,0	2,43	19,2	2,7
<sup>228</sup> Ac	911	21,7	2,53	22,6	2,5
<sup>228</sup> Ac	969	22,5	2,71	23,0	2,6
<sup>214</sup> Bi	1120	20,3	2,73	19,7	1,4
<sup>40</sup> K	1459	394	26,3	388	34

Como se puede observar en la tabla 12, los valores de concentración de actividad para la muestra con y sin crudo son similares, señalando que la presencia o no de crudo en las mismas no afecta o afecta muy poco a los valores de dicha concentración, es decir, que los fotones gamma emitidos por los radioisótopos presentes en las muestras no son atenuados por la presencia de crudo en las misma. Esto permite asegurar que, en los ejemplares en estudio, los valores obtenidos no presentan variaciones considerables por la presencia del crudo en ellas. También se confirma, como se comentó en la sección 4.3.1, que el aporte de radioelementos por parte del crudo es muy poco significativo y en este caso se trataría de concentraciones despreciables. Es decir, los radioisótopos están asociados principalmente a los minerales de la formación, al igual que en contexto estudiado por Ajayi y colaboradores (2007)

A continuación, se presentan los valores de concentración de actividad de los radioisótopos presentes en las muestras analizadas:

Tabla 13. Concentración de actividad muestra MFA-189-2

<b>Radioisótopo Padre</b>	<b>Radioisótopo</b>	<b>Pico (keV)</b>	<b>Área (cps)</b>	<b>Error Área (cps)</b>	<b>Con. Act. Bq/Kg</b>	<b>Error Bq/Kg</b>
	<sup>214</sup> Pb	352	2,94e-3	2,39e-4	16,0	1,3
<sup>238</sup> U	<sup>214</sup> Bi	609	2,85e-3	1,60e	17,5	1,6
	<sup>228</sup> Ac	911	2,65E-3	6,86e-5	30,4	2
<sup>232</sup> Th	<sup>228</sup> Ac	969	1,47E-3	3,85e-5	29,6	2,1
<sup>238</sup> U	<sup>214</sup> Bi	1120	7,81e-4	3,25e-5	17,4	1,4
<sup>40</sup> K	<sup>40</sup> K	1459	5,94e-3	1,69e-4	190	15,91
<b>Tlife (seg)</b>			155000	<b>Masa(Kg)</b>	0,0115	

Tabla 14. Concentración de actividad muestra MFA-189-3

Radioisótopo Padre	Radioisótopo	Pico (keV)	Área (cps)	Error Área (cps)	Con. Act. Bq/Kg	Error Bq/Kg
	<sup>214</sup> Pb	352	4,64e-3	2,13e-4	25,1	2,1
<sup>238</sup> U	<sup>214</sup> Bi	609	4,18e-3	1,60e-4	25,4	2,2
	<sup>228</sup> Ac	911	3,85e-3	1,12e-4	43,8	3,0
<sup>232</sup> Th	<sup>228</sup> Ac	969	2,13e-3	7,39e-5	42,5	3,3
<sup>238</sup> U	<sup>214</sup> Bi	1120	1,16e-3	1,03e-4	25,5	2,5
<sup>40</sup> K	<sup>40</sup> K	1459	8,06e-3	1,69e-4	255	19
<b>Tlife (seg)</b>			258886	<b>Masa(Kg)</b>	0,0137	

Tabla 15. Concentración de actividad muestra MFA-189-6

Radioisótopo Padre	Radioisótopo	Pico (keV)	Área (cps)	Error Área (cps)	Con. Act. Bq/Kg	Error Bq/Kg
	<sup>214</sup> Pb	352	4,97e-3	3,09e-4	22,8	2,27
<sup>238</sup> U	<sup>214</sup> Bi	609	4,49e-3	2,39e-4	23,2	2,31
	<sup>228</sup> Ac	911	2,12e-3	1,74e-4	20,4	2,48
<sup>232</sup> Th	<sup>228</sup> Ac	969	1,17e-3	1,78e-4	19,8	2,19
<sup>238</sup> U	<sup>214</sup> Bi	1120	1,31e-3	2,01e-4	24,5	2,49
<sup>40</sup> K	<sup>40</sup> K	1459	1,29e-2	2,80e-4	346	26,7
<b>Tlife (seg)</b>			258886	<b>Masa(Kg)</b>	0,0137	

Tabla 16. Concentración de actividad muestra MFA-189-7

Radioisótopo Padre	Radioisótopo	Pico (keV)	Área (cps)	Error Área (cps)	Con. Act. Bq/Kg	Error Bq/Kg
<sup>238</sup> U	<sup>214</sup> Pb	352	4,48e-3	2,52e-4	20,1	1,88
	<sup>214</sup> Bi	609	4,33e-3	2,20e-4	21,8	2,12
	<sup>228</sup> Ac	911	2,08e-3	1,10e-4	19,6	1,81
<sup>232</sup> Th	<sup>228</sup> Ac	969	1,24e-3	1,10e-4	20,6	1,81
<sup>238</sup> U	<sup>214</sup> Bi	1120	LLD	LLD	LLD	LLD
<sup>40</sup> K	<sup>40</sup> K	1459	9,91e-3	4,67e-4	260	26,7
<b>Tlife (seg)</b>			91092	<b>Masa(Kg)</b>	0,0140	

Tabla 17. Concentración de actividad muestra MFA-189-8

Radioisótopo Padre	Radioisótopo	Pico (keV)	Área (cps)	Error Área (cps)	Con. Act. Bq/Kg	Error Bq/Kg
<sup>238</sup> U	<sup>214</sup> Pb	352	4,75e-3	4,75e-4	21,7	2,98
	<sup>214</sup> Bi	609	4,10e-3	4,10e-4	21,0	3,08
	<sup>228</sup> Ac	911	2,57e-3	2,67e-4	24,6	3,53
<sup>232</sup> Th	<sup>228</sup> Ac	969	1,39e-3	7,19e-5	23,4	2,25
<sup>238</sup> U	<sup>214</sup> Bi	1120	1,20e-3	8,55e-5	22,4	2,46
<sup>40</sup> K	<sup>40</sup> K	1459	1,12e-2	4,99e-4	300	29,96
<b>Tlife (seg)</b>			292290	<b>Masa (Kg)</b>	0,0138	

Tabla 18. Concentración de actividad muestra MFA-189-9

Radioisótopo Padre	Radioisótopo	Pico (keV)	Área (cps)	Error Área (cps)	Con. Act. Bq/Kg	Error Bq/Kg
<sup>238</sup> U	<sup>214</sup> Pb	352	4,62e-3	4,46e-4	21,0	2,82
	<sup>214</sup> Bi	609	3,95e-3	3,43e-4	20,0	2,69
<sup>232</sup> Th	<sup>228</sup> Ac	911	1,783-3	1,49e-4	17,1	2,09
	<sup>228</sup> Ac	969	1,07e-3	9,14e-5	18,0	2,33
<sup>238</sup> U	<sup>214</sup> Bi	1120	1,13e-3	9,14e-5	21,0	2,51
<sup>40</sup> K	<sup>40</sup> K	1459	1,25e-2	5,84e-4	332	33,0
<b>Tlife (seg)</b>		87531		<b>Masa (Kg)</b>		0,0138

De las tablas 13 a la 18, podemos observar que existen similitudes en cuanto a la composición Radioisotópica de todas las muestras, al igual que, en cuanto a la concentración de actividad para los radioisótopos presentes en ellas, presentando valores alrededor de los 20 Bq/Kg para los radioisótopos hijos del <sup>238</sup>U y <sup>232</sup>Th, mientras que el <sup>40</sup>K al ser más abundante posee valores promedios de concentración de actividad de 300 Bq/Kg.

Otro punto importante que se puede observar en dichas tablas, es el hecho de que la cadena de desintegración del <sup>238</sup>U se encuentra en equilibrio secular, debido a que los valores de concentración de actividad del <sup>214</sup>Bi son similares en todos los casos a los de su isotopo padre <sup>214</sup>Pb. Esto indica que estos radioisótopos están en equilibrio con el <sup>222</sup>Rn y este a su vez con el <sup>226</sup>Ra, que seguramente lo estará con el <sup>238</sup>U, por lo que se pueden utilizar para calcular la concentración de actividad del <sup>238</sup>U y al ser este el más abundante de los isotopos del U (99,3%), a partir de él podemos calcular la ppm de U

para cada muestra. El  $^{228}\text{Ac}$  también presenta valores similares en sus dos líneas emisión, al pertenecer la muestra en estudio a una formación geológica ha transcurrido el tiempo suficiente para que el  $^{228}\text{Ra}$  su radioisótopo padre alcance equilibrio con el  $^{232}\text{Th}$ .

Mientras que las distintas líneas de emisión cuantificadas para radioisótopos que pertenecen a la misma cadena de desintegración, permiten descartar que existan procesos de autoabsorción de los fotones gamma por parte de la muestra, ya que como se puede observar las líneas menos energéticas presentan valores similares de concentración de actividad a las líneas más energéticas.

A partir de los valores de concentración de actividad se procedió a calcular los ppm de U, Th y %K, elementos de interés para este trabajo, utilizando la ecuación:

$$CA = \frac{\lambda N}{M} \quad (3)$$

Donde;

CA: Concentración de actividad (Bq/Kg).

$\lambda$ : viene dado por el  $\ln(2)$  /tlife.

N: número de átomos del radioisótopo.

M: masa de la muestra.

De la ecuación (3) se despeja N para obtener el número de átomos por Kg de muestras y partir de ellos se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 19. Concentraciones elementales (ppm U, ppm Th y % en peso K) por muestra.

<b>Muestra</b>	<b>Profundidad (ft)</b>	<b>ppm U</b>	<b>ppm Th</b>	<b>% en peso K</b>
<b>MFA-189-2</b>	4216	1,38	7,41	0,60
<b>MFA-189-3</b>	4278	2,06	10,6	0,81
<b>MFA-189-6</b>	4712	1,91	3,80	1,10
<b>MFA-189-7</b>	4962	1,68	4,96	0,82
<b>MFA-189-8</b>	5087	1,82	5,92	0,97
<b>MFA-189-9</b>	5214	1,69	4,32	1,05

Tabla 20. Concentraciones (ppm) de Th medido por TXRF y Espectrometría Gamma.

<b>Muestra</b>	<b>Profundidad (ft)</b>	<b>TXRF</b>	<b>Error TXRF</b>	<b>Espectrometría Gamma</b>	<b>Error Espect. <math>\gamma</math></b>
<b>MFA-189-2</b>	4216	9,74	1,0	10,5	1,5
<b>MFA-189-3</b>	4278	5,45	0,7	6,9	1,0

Los cálculos realizados para obtener los valores de la tabla 19 se encuentran en la sección de apéndices.

Los valores para U, Th y K representados en la tabla 19, poseen valores similares en las distintas muestras analizadas. Con esto, al igual que con los análisis de TXRF terminamos de confirmar que estas muestras pertenecen a la misma litología.

En la tabla 20 podemos observar la concentración de Th para las muestras MFA-189-2 y MFA-189-3, obtenidos por TXRF y espectrometría gamma, se puede apreciar que los valores obtenidos por ambas técnicas son los mismos tomando en cuenta los errores asociados a la medida.

#### 4.5 Espectrometría gamma, TXRF y registros GR

Con los valores de concentración de la tabla 19 se realizó el cálculo de los valores de GR o GAPI a fin de compararlos con los valores de registros de pozo GR suministrados por PDVSA Oriente para este mismo pozo. Para ello se utilizó la siguiente ecuación:

$$GAPI = 8U(ppm) + 4Th(ppm) + 15K(\% \text{ en peso}) \quad (4)$$

Tabla 21. Valores  $GR_{pdvsa}$  VS  $GR_{calculado}$

<b>Profundidad (ft)</b>	<b>GR<sub>PDVSA</sub></b>	<b>GR<sub>calculado</sub></b>	<b>Error GR<sub>calculado</sub></b>
<b>4216</b>	120	49,7	4,0
<b>4263</b>	176	71,2	8,2
<b>4712</b>	42,0	43,7	3,7
<b>4962</b>	38	42,5	3,4
<b>5087</b>	42	48,7	3,5
<b>5214</b>	38	46,58	3,1

En la tabla 21 podemos observar que los valores del GAPI calculados son muy similares a los valores GAPI aportados por PDVSA, a excepción de los valores correspondientes a las profundidades de 4216 y 4263 pies, donde existen diferencias



bastantes considerable entre el GR calculado y aportado por PDVSA, para el resto de los puntos con la información obtenida en el laboratorio se puede comprobar que los valores GR o GAPI, obtenidos en campo mediante los registros de pozo, son suficientemente aproximados dentro de las incertidumbres analíticas de la técnica. Los valores de laboratorio fueron medidos a partir de ripios, por lo que los lodos de perforación (compuestos por arcillas) en principio podrían contribuir a aumentar la concentración de K y con ello los valores de concentración de actividad del  $^{40}\text{K}$ . Sin embargo, en este caso el lodo que se encuentra mezclado con los ripios en estudio es de composición bentonítica ( $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ ) principalmente, una arcilla que no posee potasio en su estructura cristalina, por lo que el aporte de este elemento por parte de esta arcilla es completamente nulo. Además, la cantidad de lodos de perforación por unidad de masa de ripio extraído durante la perforación es bastante baja.

Por otra parte, se observa que, para los puntos a profundidades superiores a los 4712 pies, si bien la diferencia es relativamente pequeña, es sistemática, siendo los valores de registro ligeramente inferiores a los de laboratorio, considerados mucho más exactos, debido a las cuidadosas calibraciones y a las verificaciones realizadas con muestras certificadas en el laboratorio. En general los ripios representan un tipo de muestra geológica que permite, no sólo determinar las concentraciones de U, Th y K, sino también se pueden determinar los valores GAPI en el laboratorio.

En el caso de los puntos correspondientes a los 4216 y 4263 pies, los cuales coinciden con los puntos de mayor concentración de Th en todo el perfil, se considera que los valores obtenidos en el laboratorio son más exactos por las razones expuestas en el párrafo anterior. Por lo que las diferencias entre un valor y otro pueden deberse a

incertidumbres asociadas a las medidas de campo, donde las calibraciones realizadas a la sonda GR pueden verse afectadas por cambios litológicos como los que se observan en el perfil compuesto por las muestras en estudio.

Es importante comentar que el elevado costo que las empresas contratistas (generalmente grandes corporaciones transnacionales) cobran por realizar los registros de Gamma Ray Espectral hace que en muchos casos la empresa nacional (PDVSA) contrate solo la obtención del gamma ray convencional o GAPI. Sin embargo, la información separada del U, Th y K es mucho más rica, por sus implicaciones geoquímicas y litológicas. Por ello en muchos casos es necesario disponer de los registros espectrales; en ese contexto, el estudio por espectrometría gamma en el laboratorio puede reconstruir los perfiles espectrales para U, Th y K, con costos que muy bien podrían ser competitivos en ese mercado.

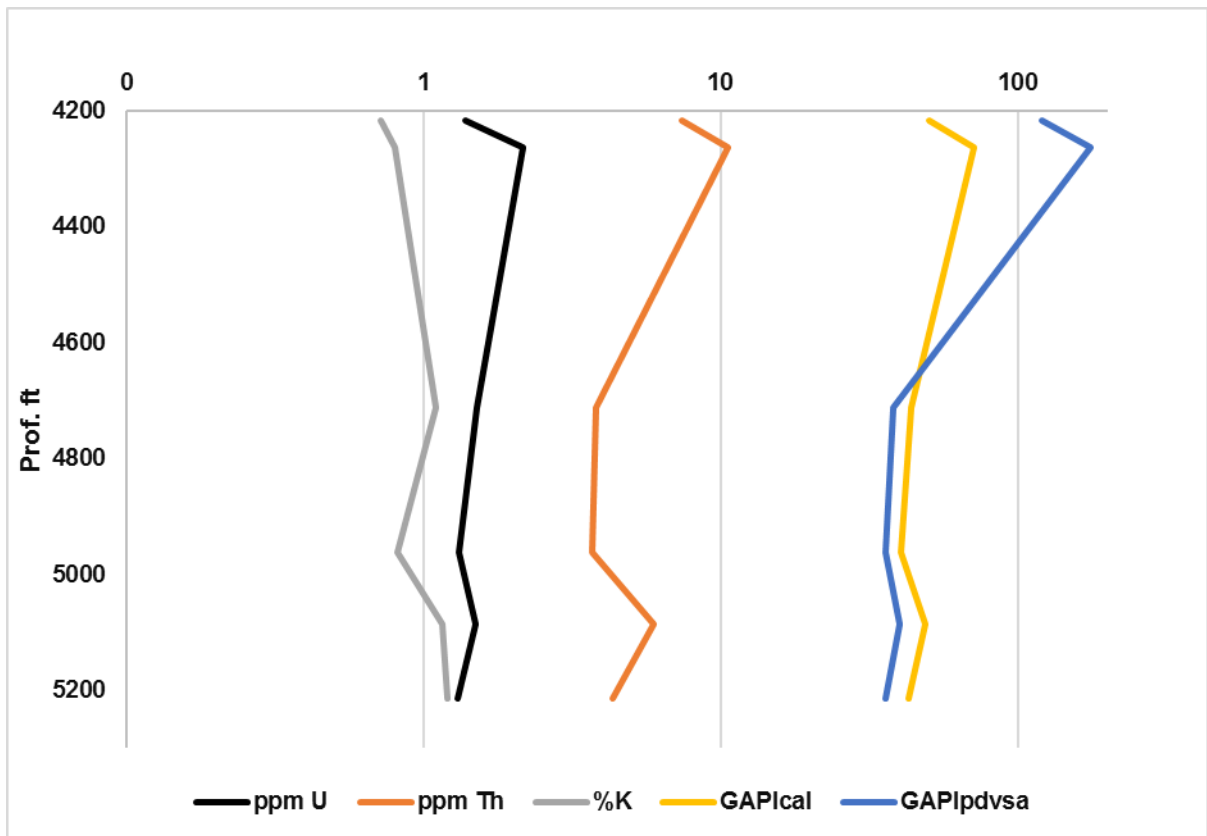


Gráfico 13. GR pdvsa, GR calculado, ppm U, ppm de Th y %K

El gráfico 13 muestra la comparación de los valores del registro de pozo gamma ray (GR o GAPI, suministrado por PDVSA Oriente) y GR calculado asociados a la profundidad de cada muestra. Podemos observar lo descrito en el párrafo anterior, es decir, ambos GR poseen el mismo comportamiento.

Al comparar los valores presentes en el Gráfico 13 con las concentraciones de uranio, torio y K de las muestras, donde las concentraciones de K han sido determinadas por espectrometría gamma y TXRF, lo primero que podemos notar es que las concentraciones de potasio determinadas por ambas técnicas son muy similares, y a su vez el comportamiento de este elemento es similar al del GR calculado y al aportado

por PDVSA, como es de esperarse, ya que este elemento en conjunto con el U y el Th son utilizados para calcular el GR, como se muestra en la ecuación 4. Sin embargo, esta tendencia se pierde en el punto a 5214 pies, donde la concentración de K aumenta mientras que ambos GR disminuyen, otro punto donde se pierde esta tendencia es el correspondiente a 4263 pies, donde la concentración de K disminuye y los GR aumentan.

En el punto 5214 también se presenta una disminución de las concentraciones de U y Th, elementos que a lo largo de todo el perfil se comportan de forma similar a ambos GR, es esta disminución de las concentraciones de U y Th las que provocan que el valor de GR disminuya en este punto, mientras que para el punto 4263 el aumento del GR se debe a un aumento de las concentraciones de U y Th. Es claro en este ejemplo que la información espectral es más rica y detallada, lo que permite mejorar la interpretación geoquímica y litológica de los perfiles.

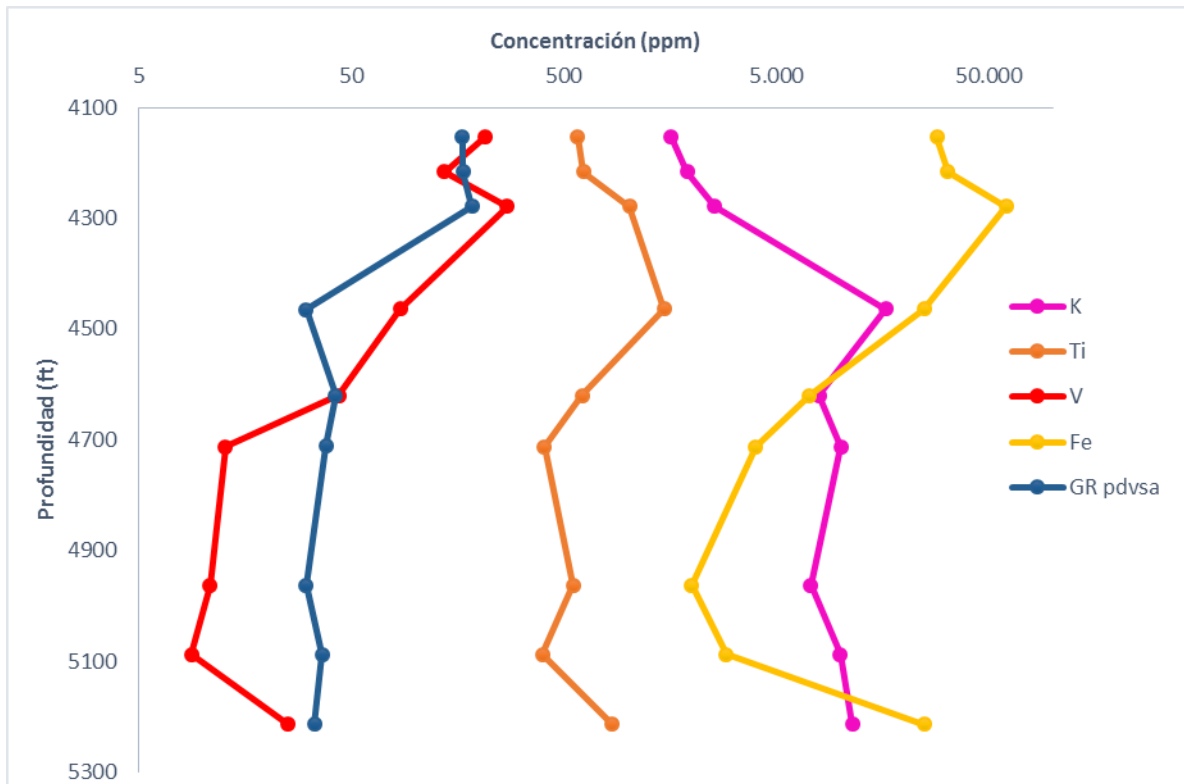


Gráfico 14. Perfil GR y Concentraciones elementales.

En el gráfico 14 se comparan los valores de  $GR_{pdvsa}$  con la concentración de algunos elementos, en todas las muestras analizadas por TXRF. A profundidades inferiores a los 4464 pies el GR presenta los mayores valores de todos los puntos en estudio. Sin embargo, los valores de la concentración del K, en estos tres puntos, son bajos en comparación a las demás muestras; sin embargo, la detección de Th por TXRF en dos de las tres muestras asociadas a las profundidades inferiores a los 4464 pies (Tabla 2), indica que este es al menos parcialmente responsable de los valores de GR para dichos puntos; además la presencia de P en estas muestras puede indicar la presencia de monacita, fosfato de tierras raras que contiene Th en su composición elemental. Duhamel, 2016 reportó la presencia de este mineral en la fracción magnética de

minerales pesados en muestras de núcleos pertenecientes al campo Dobokubi, Bloque Ayacucho, FPO.

El Vanadio, por su parte, presenta las mayores concentraciones en los puntos donde el GR posee los mayores valores y disminuye en profundidad hasta hacerse casi constante al igual que lo hace el GR. Este elemento es transportado junto al ion  $UO_2^{2+}$  en forma de  $VO^{2+}$  y al igual que el  $U^{VI}$  se reduce a  $U^{IV}$  en condiciones reductoras y precipita, el  $V^{IV}$  se reduce a  $V^{III}$  formando una fase mineral conocida como Montroseita, la cual se asocia con minerales de U como la uraninita (Hostetler & Garrels, 1962). Basado en esto y observando el comportamiento del GR y el V es posible que este elemento indique cómo podría ser la variación del U dentro de las muestras, por lo que es de esperarse que en las muestras obtenidas a profundidades inferiores a los 4462 pies las concentraciones de U sean mayores y por ello el GR en esta zona es alto aun cuando las concentraciones de K son bajas.

El hierro, a profundidades mayores a los 4462 pies, presenta un comportamiento similar al GR. De hecho, en las tres primeras muestras su concentración es mucho más alta que en el resto del perfil. Es posible que las condiciones reductoras que propiciaron la deposición del V y el U hayan contribuido a la precipitación de hierro, el cual puede actuar como agente reductor propiciando la reducción y precipitación del uranio lo implica la oxidación del Fe y la precipitación de este elemento. Aunque también es posible que una fracción del hierro se encuentre asociado a la Illita.

## **5 Conclusiones y recomendaciones.**

- Mediante TXRF se pudieron determinar las concentraciones elementales de unos 11 elementos presentes en las muestras de ripios analizadas, correspondientes a diferentes estratos del pozo petrolero MFA-189 mediante esta técnica, incluso se pudo medir la concentración de torio en dos de las muestras, a pesar de la baja concentración de este elemento traza en las muestras estudiadas.
- El método de TXRF por suspensiones, desarrollado en el LFN-USB (García 2015) es un método ideal para este tipo de estudios o para otros estudios geológicos o ambientales que requieran la medida de una gran cantidad de muestras. Este novedoso método no requiere del costoso y lento proceso de solubilización de las muestras geológicas para su análisis elemental (digestión ácida total asistida por microondas o de fusión alcalina). Esta técnica permite medir elementos incluso a niveles traza. Su limitación principal es que tiene relativamente baja sensibilidad para elementos más ligeros que el Si, pudiendo medir solo hasta el aluminio si éste se encuentra en concentraciones porcentuales.
- El análisis por Espectrometría Gamma de alta resolución, realizado en el laboratorio, permitió la identificación y cuantificación de diversos radioisótopos de las cadenas de desintegración radiactiva del U y del Th, lo que permitió cuantificar sus concentraciones elementales, verificando que efectivamente ambas series se encuentran en equilibrio secular en estas muestras. Además, se pudo cuantificar el K presente, permitiendo calcular los valores de GR asociados

a cada muestra. El método experimental para la calibración en eficiencia y de cuantificación de concentraciones de radiactividad empleado rutinariamente en el LFN-USB demostró ser adecuado para este tipo de muestras.

- Se demostró que los ripios se pueden utilizar como muestras geológicas, para obtener información de elementos tanto estables como radiactivos presentes en las Formaciones Geológicas a las cuales pertenecen dichos ripios. Se pudo así, mediante el empleo de estas dos técnicas analíticas (TXRF y Espectrometría Gamma) obtener información detallada para su uso en el análisis geoquímico y litológico del perfil estudiado.
- Se pudo reconstruir el Gamma Ray Espectral, a partir de las medidas de laboratorio. Además, los valores de GR obtenidos a partir de los ripios pudieron correlacionarse perfectamente con los valores de GR aportados por PDVSA, lo cual confirma la validez del método de campo.
- La fase mineral más abundante en las muestras analizadas por DRX es el cuarzo, sin embargo, no se pudo determinar la presencia de fases minerales asociadas a U y Th mediante esta técnica, de existir sus concentraciones están muy por debajo del límite de detección de la misma. Una opción analítica para conocer estas asociaciones es aplicar estrategias de separación y reconcentración de minerales como las aplicadas por Duhamel en la UCV (2016) y realizar un estudio de correlaciones elementales en granos de mineral individuales por medio de SEM utilizando la XRF, como hizo la misma autora con el apoyo del LFN-USB.



- Las muestras en su sitio original (en la formación) estaban en equilibrio secular. Al extraerlas y procesarlas el escape del  $^{220}\text{Rn}$  (de la cadena del torio) y del  $^{222}\text{Rn}$  (de la cadena del uranio) desbalancea este equilibrio. Sin embargo, mediante el almacenamiento en recipientes de medida herméticos (por 30 días antes de las medidas) se alcanzó nuevamente el necesario equilibrio secular para poder determinar las concentraciones de actividad de U y Th. Este equilibrio se alcanzó en todas las muestras estudiadas.
- Se pudo determinar que el proceso de autoabsorción de la radiación gamma no tuvo efectos desfavorables a la hora de aplicar la curva de eficiencia y la correspondiente cuantificación de concentraciones de radiactividad en ninguna de las muestras estudiadas.
- Se recomienda comparar los valores de concentración de U, Th y K obtenidos por espectrometría gamma con valores asociados a GR espectral, en pozos donde estos datos estén disponibles, a fin de determinar si los valores de dichos radioelementos son similares a los obtenidos por el registro antes mencionado. Este control de calidad de los registros GR se hace más importante a medida que existan composiciones más contrastantes, como las encontradas por Duhamel (2016) en el campo Dobokubi, por debajo de los 5000 pies.
- Se recomienda realizar un análisis mineralógico a las fases de minerales pesados presentes en los ripios, para determinar si existen fases minerales asociadas a U y Th. Al igual que en el caso del uso de SEM acoplado a XRF, esto requeriría de un cuidadoso proceso de separación y reconcentración de

minerales, como el utilizado en Geocronometría. Este trabajo se podría realizar en el Laboratorio de Termocronología de la UCV.

### **Bibliografía.**

Altuna, A. (2006). Caracterización química y radiométrica de diversos niveles de los pozos MAC- 1X, MAC-2X Y PIC-25, norte del estado Monagas (Tesis de grado). Universidad Central de Venezuela. 116p.

Ajayi, T. y Colaboradores. (2007). Natural radioactivity and trace metals in crude oils: implication for health. 9p.

Barros, H. (2014). Estudio de sedimentos de la Laguna del Zaino (Edo. Falcón). Laboratorio de Física Nuclear USB. 9p.

Barros, H. (2016). Preparación de muestras y medidas de laboratorio por Espectrometría Gamma y TXRF. LFN-USB. 5p.

Barton, P. (1958). Synthesis and properties of carnotite and alkali analogues: Am. Mineralogist, v. 43. 18p.

Bots, P. & Behrends, T. (2008). Uranium mobility in subsurface aqueous systems: the influence of redox conditions. Mineral. Mag., 72(1), p. 381-384.

Burns, P. & Finch, R. (1999). Uranium. Washington, DC: Mineralogical Society of America. 679p.

Bruker Nano GmbH, 2011. S2 PICOFOX, User Manual. 118p.

Chacín, C. (2003). Caracterización química y radiométrica de muestras de canal correspondientes a cuatro pozos del campo petrolífero La Concepción, estado Zulia (Tesis de grado). Universidad Central de Venezuela. 343p.

Código Estratigráfico de las Cuencas Petroleras de Venezuela. (2016). Pdvsa.com. Revisado 13 de mayo del 2016. Disponible en: <http://www.pdvsa.com/lexico/lexicoh.htm>

Compton, A. (1923). The total reflexio of X-rays. Philosophical Magazine. Vol. 45. 1121-1131p.

De Viana, J (s.f). Guía para el tratamiento y eliminación de desperdicios de perforación de exploración y producción. 107p. Guía ambiental ARPEL N° 4. Montevideo.

Eisberg, R. & Resnick, R. (2006). Física cuantica. México: LIMUSA, S.A. 568p.

Ferrer-Soria, A. (2003). Física nuclear y de partículas. Universidad de Valencia. 560p

Ferronskiĭ, V. & Políakov, V. (2012). Isotopes of the Earth's hydrosphere. Dordrecht: Springer, p. 368-385.

Garcia, E. (2015). Metodología por FRRT para determinación elemental de suspensiones de sedimentos: Embalse de Maticora (Tesis de grado). Universidad Simón Bolívar. 122p.

González de Juana, C., 1946. Estudios sobre aguas subterráneas en los llanos de Venezuela, Rev. Fomento, Caracas, 8(64), p. 9-59.

González de Juana, C., Iturralde de Arozena, J., & Picard Cadillat, X. (1980). Geología de Venezuela y de sus cuencas petrolíferas. Caracas: Foninves.

Hostetler, P. & Garrels, R. (1962). Transportation and precipitation of uranium and vanadium at low temperatures, with special reference to sandstone-type uranium deposits. *Economic Geology*, 57(2), p. 137-167.

Isea, A. (1987). Geological synthesis of the Orinoco Oil Belt, Eastern Venezuela. *JPG*, 10(2), p. 135-148.

Jorgensen, N. (1986). Chemostratigraphy of Upper Cretaceous Chalk in the Danish Subbasin. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 70(3), p. 309-317.

Knoll, G. (1999). Radiation detection and measurement. New York: Wiley. 796p.

Lima, A., Albanese, S., & Cicchella, D. (2005). Geochemical baselines for the radioelements K, U, and Th in the Campania region, Italy: a comparison of stream-

sediment geochemistry and gamma-ray surveys. *Applied Geochemistry*, 20(3), p. 611-625.

López, L. & Lo Mónaco, S. (2010). Geoquímica de crudos de la faja petrolífera del Orinoco, Cuenca Oriental de Venezuela. *Revista De La Facultad De Ingeniería Universidad Central De Venezuela*, 25(2), p. 41-42.

Lottermoser, B. (2007). *Mine wastes*. Berlin: Springer, p. 263-273.

Madrid, M. (2013). Núcleos: tipos, selección y muestreo. Portal del Petróleo. Revisado 15 de mayo del 2016. Disponible: <http://www.portaldelpetroleo.com/2013/01/nucleos-tipos-seleccion-y-muestreo.html>

Manrique, J. (2009). Determinación de torio y uranio por espectrometría gamma en minerales pesados de sedimentos del río Arizo, estado Bolívar, Venezuela (Tesis de grado). Universidad Central de Venezuela. 148p.

Mendoza, V. (2005). *Geología de Venezuela*. Tomo II. Ciudad Bolívar, Venezuela. 362p.

Mirabal, R. (2015). Reconstrucción de las condiciones paleoambientales de sedimentación en la Formación La Pascua (Bloque Boyacá, Faja Petrolífera del Orinoco) aplicando técnicas de extracciones químicas secuenciales (Tesis de grado). Universidad Central de Venezuela. 159p.

Mook, W. (2000). *Isótopos ambientales en el ciclo hidrológico*. Centro de Investigación Isotópica. Groningen, Países Bajos. 167p.

Moseley, H (1913). The High Frequency Spectra of the Elements. *Philosophical Magazine*. 11p.

Nucleide.org. (2016). *Recommended data*. Revisado 25/08/2016 Disponible en: [http://www.nucleide.org/DDEP\\_WG/DDEPdata.htm](http://www.nucleide.org/DDEP_WG/DDEPdata.htm).

Núñez, A. (2010). Relación entre algunas propiedades de crudos y derivados y el coeficiente de partición de HAPs en sistemas crudo-agua (Tesis de grado). Universidad Simón Bolívar. 104p

Núñez, R. & Roglá, L. (2011). La radioactividad ambiental. LOGOS, 2(2), p. 2-7.

Pearce, T. et al. (1999). Chemostratigraphy: a method to improve interwell correlation in barren sequences — a case study using onshore Duckmantian/Stephanian sequences (West Midlands, U.K.). Sciencedirect.com. Revisado el 16 de mayo del 2016. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0037073898001286>

Péné-Annette, A. *et al.* (2012). El Proyecto Socialista Orinoco: un nuevo territorio vinculado a la explotación petrolera en Venezuela. Scielo, 29(89), p. 6-7.

Pérez, H. (2001). Caracterización del contenido radioactivo gamma del suelo de la costa sur de Guatemala (Tesis de grado). Universidad de San Carlos de Guatemala. 128p.

Pietrantoni, M. (2010). Validación y actualización de los modelos geológicos de los Yacimientos T MFA-33 Y T MFA-2 ARENA T del Campo Arecuna, perteneciente al bloque Ayacucho de la Faja Petrolífera del Orinoco, Distrito San Tomè, Estado Anzoátegui (Tesis de grado). Universidad de Oriente. 88p.

Pillado, C. (2016). Tecnologías para el corte, manipulación, preservación y análisis de núcleos en pozos petrolero (Tesis de grado). Universidad Nacional Autónoma de México. 107p.

Reguigui, N. (2006). Gamma Ray Spectrometry. Practical Information. CNSTN. 79p.

Schlumberger. (2016). Spectral Gamma Ray Tools. Slb.com. Revisado 15 de Mayo 2016. Disponible en: [http://www.slb.com/services/characterization/petrophysics/wireline/legacy\\_services/gamma\\_ray/spectral\\_gamma\\_ray\\_tools.aspx](http://www.slb.com/services/characterization/petrophysics/wireline/legacy_services/gamma_ray/spectral_gamma_ray_tools.aspx)

Sheppard, M. (1980). The environmental behaviour of uranium and thorium. Atomic Energy of Canada Ltd. 51p.

Short, S. (1998).  $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$  and  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  activity ratios in the colloidal phases of aquifers in lateritic weathered zones. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, p. 2555-2563.

Skoog, D et al. (2008). *Principios de análisis instrumental*. México DF. CENGAGE Learning. 1011p.

Upv.es. (2016). Método operativo. Difractómetro de rayos X. Upv.es. Recuperado 15 de mayo del 2016, a partir de [http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm03/pfcm3\\_4\\_1.html](http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm03/pfcm3_4_1.html)

Varela, E. (2004). Estudio sedimentológico de las capas rojas en el área de Machete, Estado Guárico (Tesis de grado). Universidad Central de Venezuela. 217p.

Vasiliev, A. & Sidorov, M. (2012). *Uranium*. New York: Nova Publishers.

Viggiano, J. et al. (2011). Evolución del sistema geotérmico de Acoculco, Pue., México: un estudio con base en estudios petrográficos del pozo EAC-2 y en otras consideraciones. *Geotermia*, 24(1), p. 16-23.

Weaver, B. & Tarney, J. (1984). Empirical approach to estimating the composition of the continental crust. *Nature*, 310(5978), p. 575-577.

Yoneda, Y & Horiuchi, T. (1971). Optical Flats for Use in X-Ray Spectrochemical Microanalysis. *Review of Scientific Instruments*. 42(7). 169-170p.

## Apéndices.

### Apéndice A. Espectros TXRF muestras.

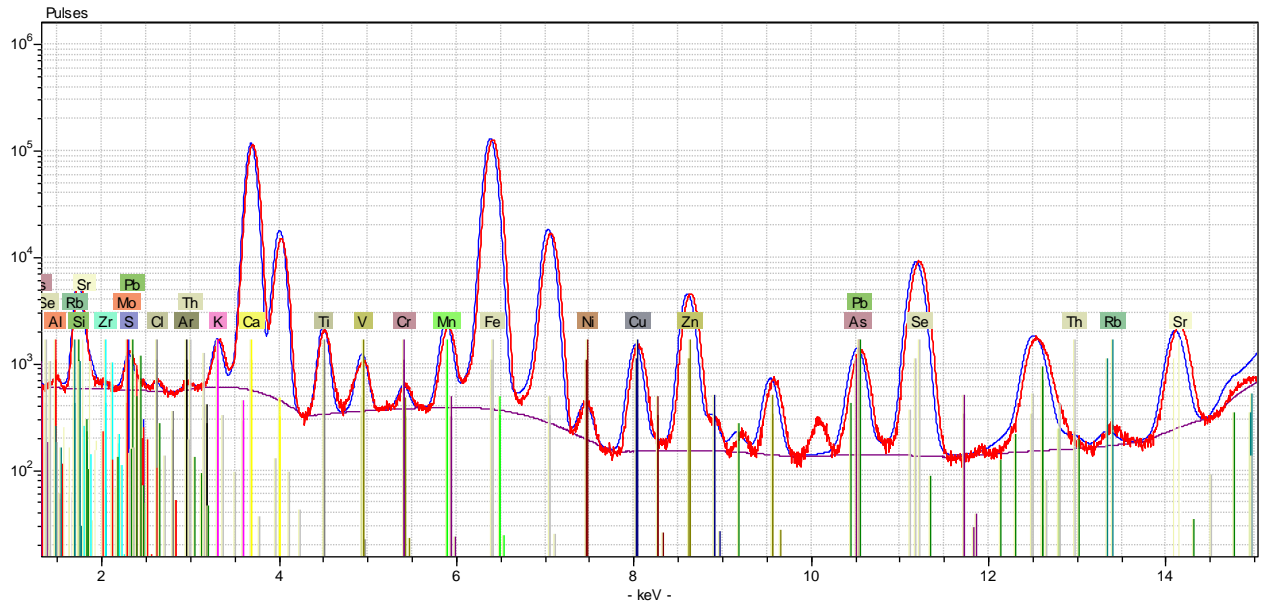


Gráfico 15. Espectro muestra MFA-189-3

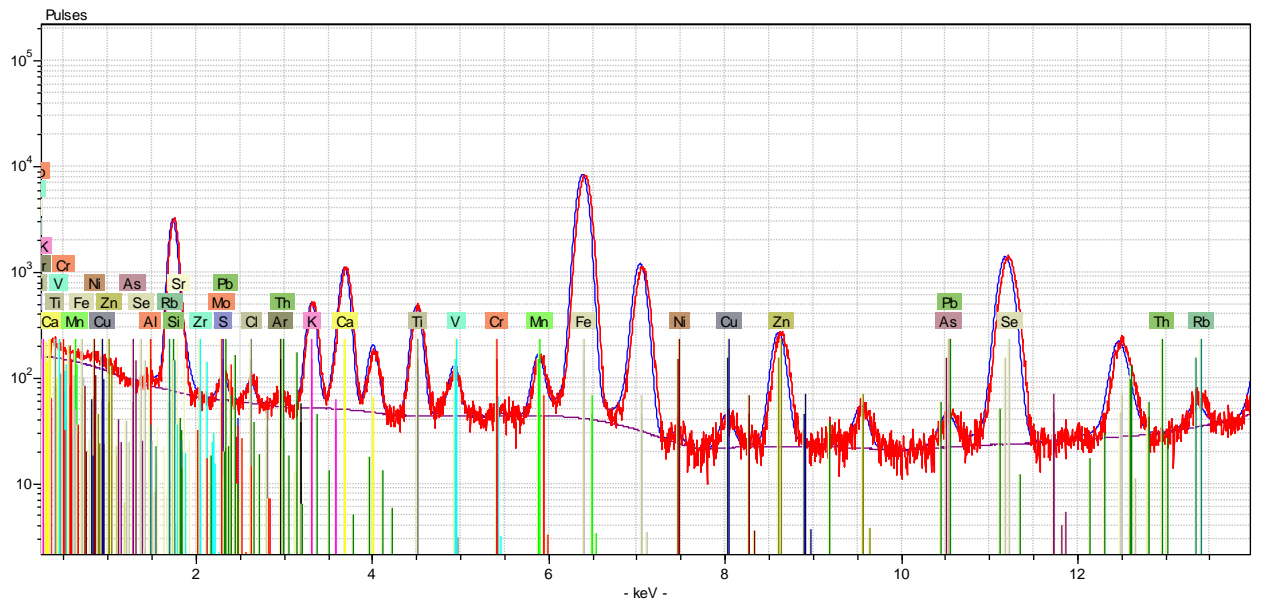


Gráfico 16. Espectro muestra MFA-189-4



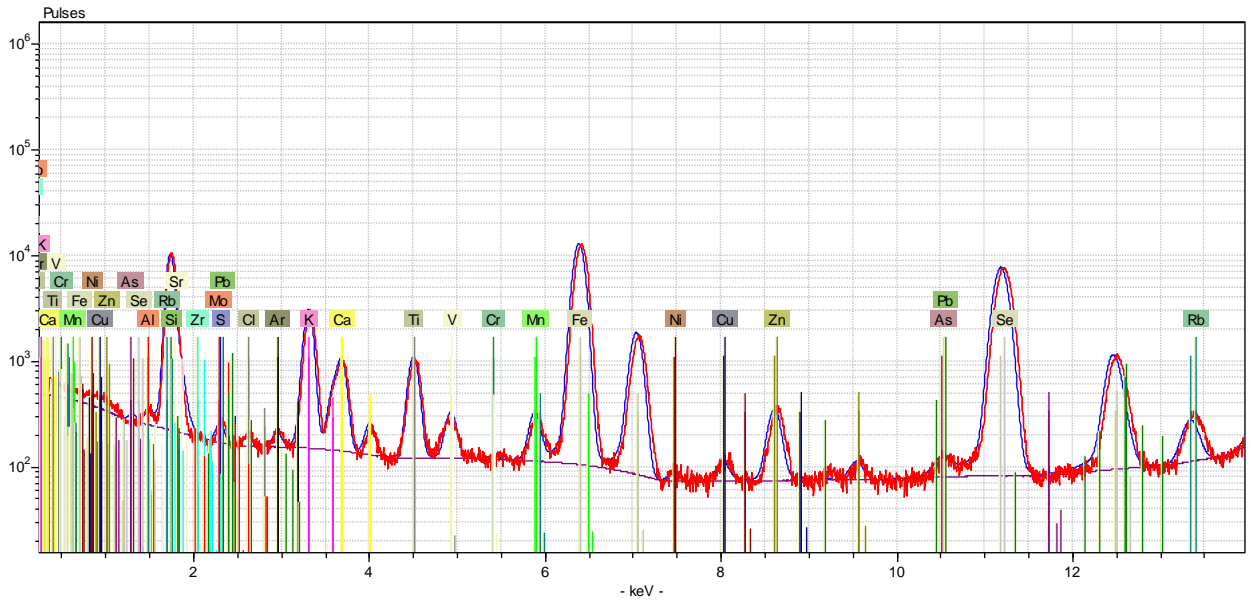


Gráfico 17. Espectro muestra MFA-189-5

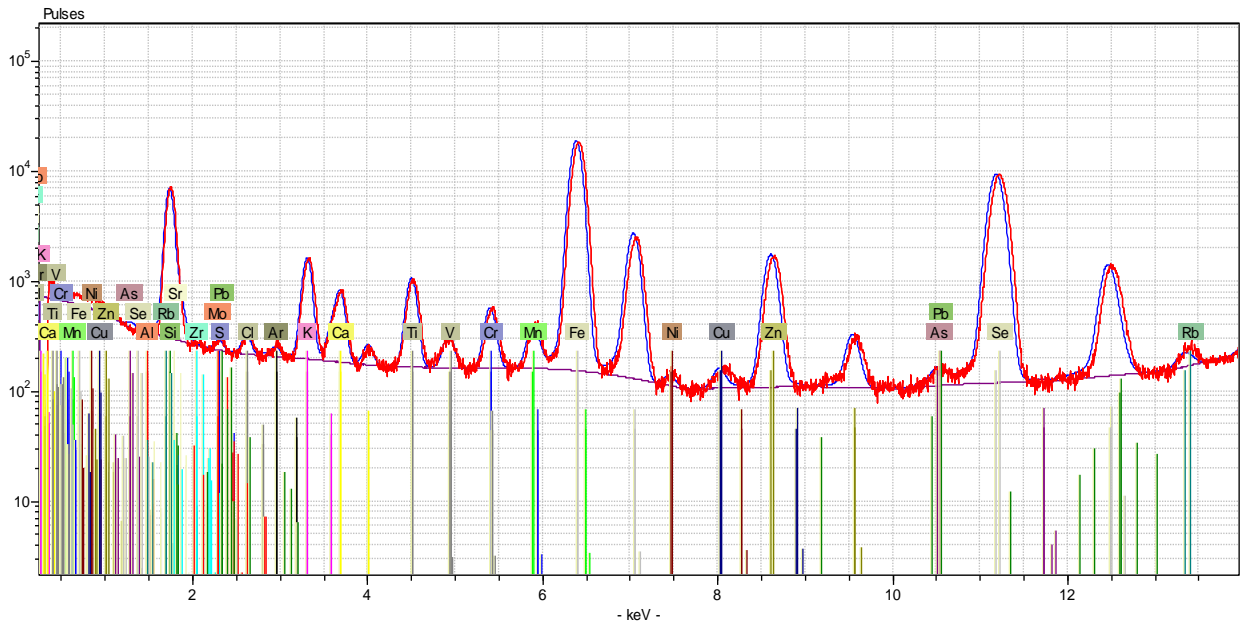


Gráfico 18. Espectro muestra MFA-189-6

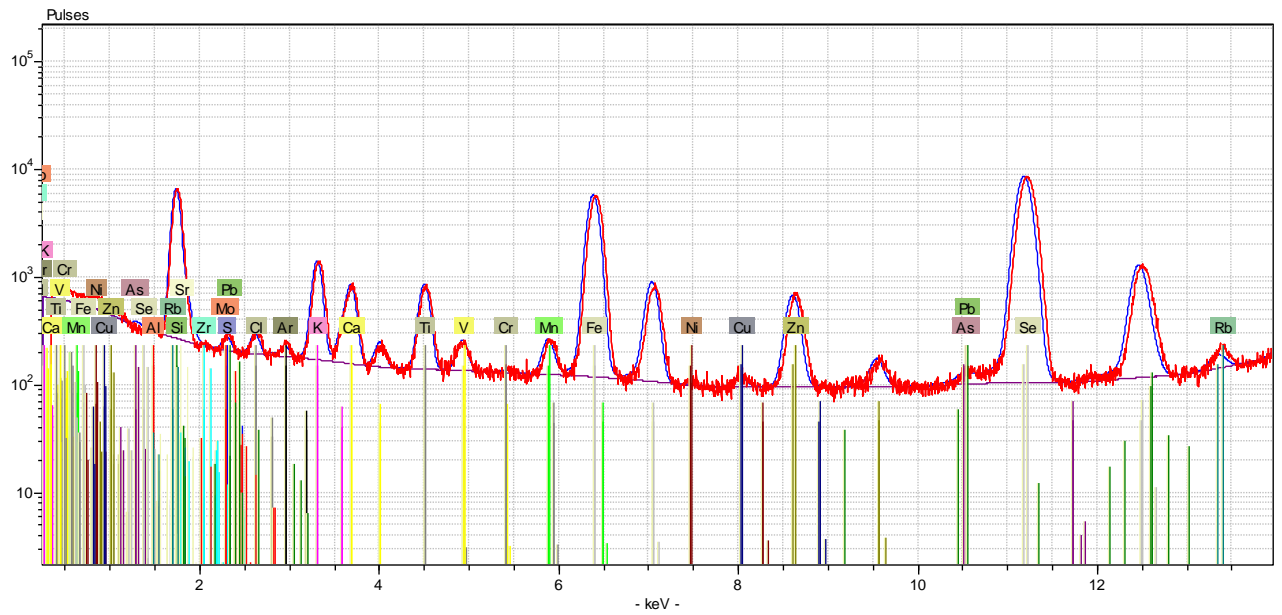


Gráfico 19. Espectro muestra MFA-189-7

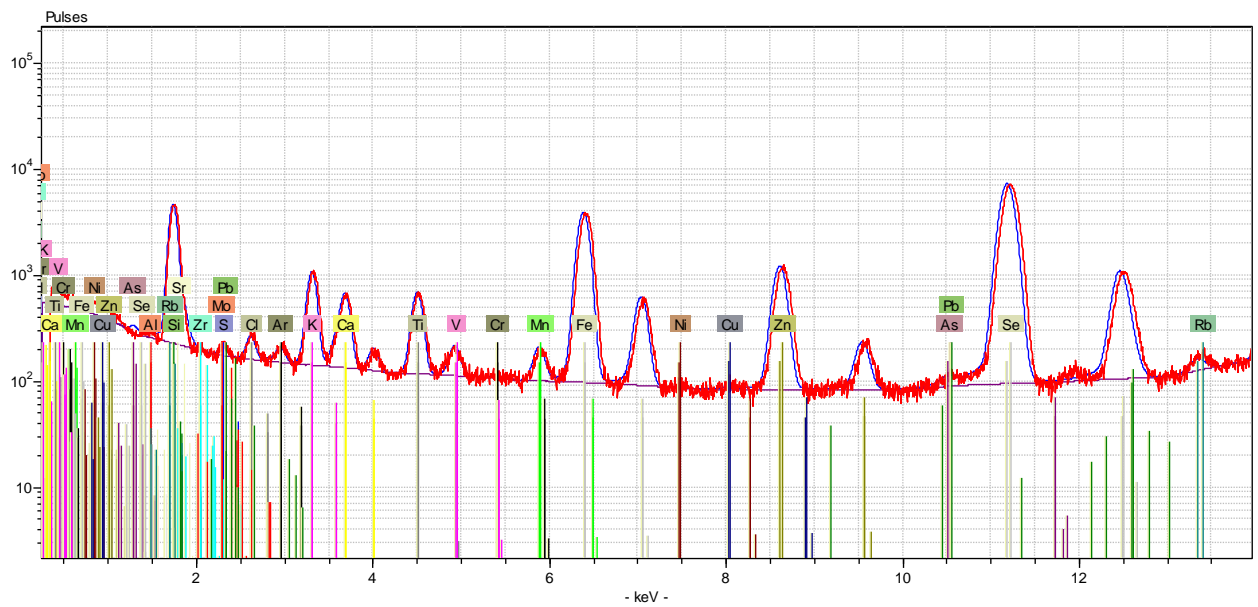


Gráfico 20. Espectro muestra MFA-189-8

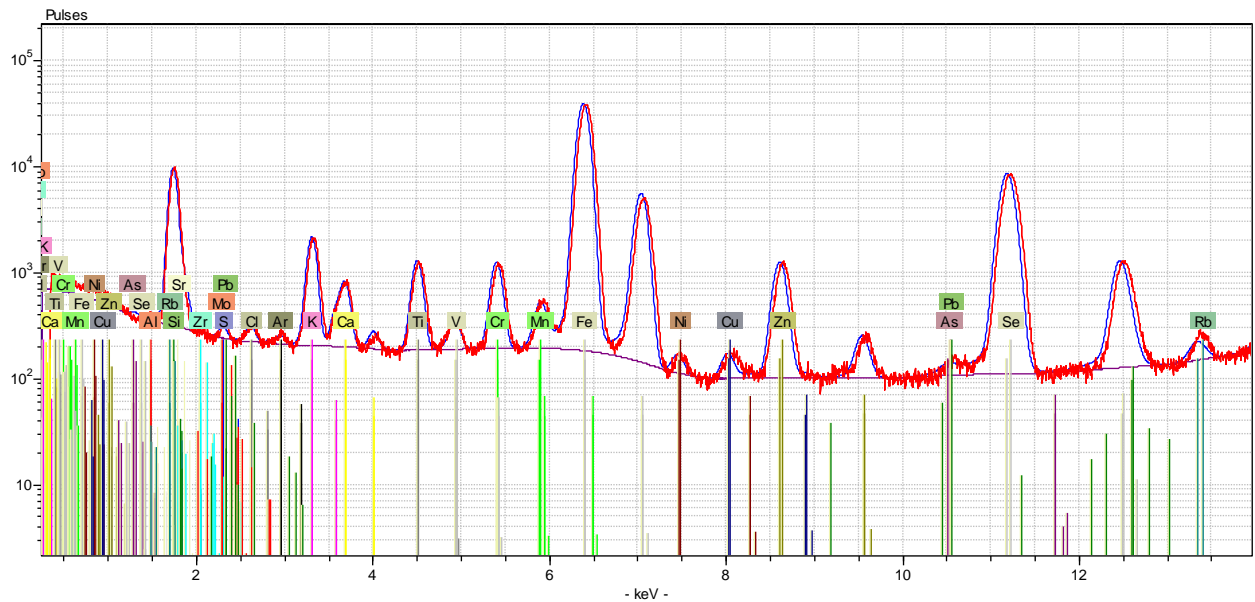


Gráfico 21. Espectro muestra MFA-189-9

### Apéndice B. Cálculos de la Concentración (ppm) a partir de la concentración de actividad.

Dada la conc. de act. del  $^{238}\text{U}$ .  $CA_{238\text{U}} = 21 \text{ Bq/Kg}$ ;  $1\text{Bq}: 1\text{seg}^{-1}$

Siendo:  $CA = \lambda N$ , podemos despejar N para obtener el número de átomos por Kg de muestra.

$$N = \frac{CA}{\lambda}$$

Donde  $\lambda$  es la constante de desintegración y se expresa como:

$$\lambda = \frac{\ln(2)}{T_{1/2}}$$

$T_{1/2}$  es el tiempo de vida media en seg. del radioisótopo, en este caso el

$^{238}\text{U}$ .

$T_{1/2}$ :  $1,42e17$  seg,  $\ln(2)$ : 0,69

$$\lambda = \frac{0,69}{1,42e17\text{seg}} = 4,86e - 18\text{seg}^{-1}$$

$$N = \frac{21 \text{ Bq/Kg}}{4,86e - 18\text{seg}^{-1}} = 4,83e18 \text{ atomos/Kg}$$

$$\text{ppm U} = 4,83e18 \frac{\text{atomos}}{\text{Kg}_{\text{muestra}}} \times \frac{238,03\text{g}^{238}\text{U}}{6,02e23\text{atomos}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1\text{g}} = 1,91\text{ppm}$$

De esta forma se realizó el cálculo de las concentraciones en ppm a partir de la concentración de actividad para todos los radioisótopos.