

# CONCENTRACIONES DE LOS ELEMENTOS TRAZA EN LAS ROCAS DEL YACIMIENTO MARTÍN MESA

M.E. Montero<sup>1</sup>, E. Herrera<sup>1</sup>, N. Rodríguez<sup>2</sup>, A. Menéndez<sup>3</sup>, M. Gómez<sup>4</sup>,  
O. Díaz<sup>1</sup>, G. Capote<sup>5</sup>, M.C. López<sup>6</sup>, S. Valdés<sup>7</sup>, C. Núñez<sup>7</sup>.

<sup>1</sup>Instituto Superior de Ciencias y Tecnología Nucleares, <sup>2</sup>Empresa Nacional de Geofísica, MINBAS,  
<sup>3</sup>Facultad de Física, Universidad de la Habana, <sup>4</sup>Instituto de Oceanología, A.C.C., <sup>5</sup>Centro de Estudios Aplicados al Desarrollo Nuclear, <sup>6</sup>Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, México,  
<sup>7</sup>Centro de Investigaciones y Desarrollo del Petróleo, MINBAS.

## RESUMEN

Se presentan las concentraciones de 24 elementos traza en un número de muestras de las rocas reservorio de petróleo y gas, así como de las que forman el sello del yacimiento de Martín Mesa, obtenidas mediante el Análisis por Activación Neutrónica y la Fluorescencia de Rayos X. Se aplicaron métodos relativos y el de estandarización  $K_0$  para obtener los contenidos de 8 elementos de las tierras raras y otros elementos trazas, con límites de detección de hasta  $10^{-2}$  ppm, dependiendo del elemento.

## ABSTRACT

Concentrations of 24 trace elements in rock samples from petroleum and gas reservoirs and seals at the Martín Mesa ore were obtained by Neutron Activation and X-Ray Fluorescence Analyses. Relative and  $K_0$  standardization methods were applied to obtain 8 rare earths and other elements contents, with detection limits up to  $10^{-2}$  ppm, depending of the element.

## INTRODUCCIÓN

Las concentraciones absolutas y relativas de los elementos de las tierras raras (ETR) y otros elementos litófilos a nivel de trazas en rocas sedimentarias han sido estudiadas para identificar las fuentes de los mismos, el mecanismo de su incorporación y los ambientes de deposición. También constituyen una valiosa información sobre los posibles procesos de transporte y meteorización después de la deposición.

La distribución de los ETR en los esquistos europeos y americanos es prácticamente constante, así como en los condritos. Por este motivo se han establecido los patrones de concentraciones de los ETR en diferentes tipos de rocas relativas a las concentraciones de condritos, y para rocas sedimentarias, también respecto de

los esquistos [1]. De ellos se sacan conclusiones sobre los procesos geoquímicos arriba citados.

El objetivo de este trabajo es establecer criterios comparativos y de similitud entre las distintas secuencias y mantos tectónicos en el yacimiento gasopetrolífero de Martín Mesa, y a la vez caracterizar estas rocas desde el punto de vista de aquellos elementos que puedan afectar los métodos geofísicos, en especial los métodos neutrónicos.

## GEOLOGÍA DEL YACIMIENTO MARTÍN MESA

Las muestras investigadas son porciones de núcleos extraídos de pozos petrolíferos durante su perforación. Nuestro estudio se basa en los pozos del área Martín Mesa, de la unidad tectono-

estratigráfica de Sierra del Rosario, al oeste de La Habana, aunque no abarcamos todos los cortes descubiertos por los mismos.

El yacimiento tiene una estructura caótica, con clastos de edades más antiguas sumergidas en rocas del Paleógeno, que constituyen el sello de las formaciones productivas. La litología de las muestras, sus edades, etc., aparecen en las Tablas 1 y 2.

## MATERIALES Y MÉTODOS

La determinación de los contenidos se realizó aplicando Análisis por activación neutrónica instrumental (AANI) y fluorescencia de rayos X dispersiva en energía (FRX).

Las muestras fueron pulverizadas, secadas y empaquetadas en contenedores de Al. Las irradiaciones se realizaron durante 40 horas en el reactor Triga Mark III del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares de México. En el AANI se aplicaron el análisis relativo, usando el material certificado IAEA SOIL-7 como referencia, y el semiabsoluto por el método de  $K_0$  [2].

Las mediciones de la radiactividad inducida se realizaron entre 11 y 30 días después de terminada la irradiación, en detectores de Ge de alta pureza acoplados a analizadores de altura de pulsos. Los espectros se elaboraron mediante el programa SPAN [3], y otros programas en FORTRAN y en QBASIC en computadoras AT IBM compatibles. Se elaboraron en total 116 espectros de AANI.

El análisis por FRX se aplicó a 20 muestras representativas de las litologías estudiadas, mediante la excitación con fuentes de  $^{109}\text{Cd}$  y  $^{55}\text{Fe}$ , y un detector de Si(Li) acoplado a una PC, que hizo las funciones de multicanal y se usó para el procesamiento de los espectros y obtención de las concentraciones elementales.

## RESULTADOS

Se obtuvieron las concentraciones de los elementos Nd, Ce, Th, Sr, Hf, Ta, Zr, Cs, Rb, Sc, Co, Cr, Tb, Zn, Eu, Yb, La, Lu, Fe. En algunos espectros se observó con menor calidad (error del orden del 25-30 %) en pico del 810 keV del  $^{58}\text{Co}$ , correspondiente a la reacción (n,p) con el Ni. El Gd se determinó en un número de muestras, pero

en calidad de análisis semicuantitativo, como límite de determinación.

La aplicación de la FRX permitió determinar las concentraciones de elementos mayoritarios, minoritarios y algunas trazas. Estos son: Ca, Mn, K, Ti, Fe, Sr, Cu, Pb, Mo, Nb, y Zr. El Fe, determinado por los dos métodos, sirvió para comprobar la reproducibilidad de los resultados de FRX. Las concentraciones obtenidas permitieron confirmar la litología de las muestras, determinada por métodos ópticos.

Las concentraciones de los elementos químicos resultantes de aplicar el AANI se obtuvieron a partir de líneas analíticas con 20% o menos de error relativo de las áreas. Para interpretar los resultados se promediaron los contenidos según el origen de las muestras, de acuerdo a que fueran semejantes en litología, edad y papel que desempeñan en el yacimiento, ya sea gasífero como petrolífero.

Los promedios de los ETR se normalizaron por las concentraciones de los condritos, tomadas de [4,5]. Para los demás elementos, se compararon los resultados con los promedios sobre la corteza terrestre (CLARKE) de cada tipo de roca sedimentaria, tomados de [6]. Los patrones de condritos de los ETR se agruparon en gráficos de acuerdo a las edades y al papel en el yacimiento, con la litología como parámetro, y separadamente se agruparon por litología, con la edad como parámetro. Como ilustración, se presentan en la Figura 1 los patrones de condritos para los reservorios del yacimiento petrolífero; en la Figura 2, los patrones de condritos de las rocas arcillosas; y en la Figura 3, la comparación de las concentraciones de los demás elementos con los CLARKE.

La descripción de los gráficos es la siguiente:

En los patrones de ETR agrupados por edades se observa relativamente poco fraccionamiento, así como enriquecimiento respecto de los condritos mayor para los ETR ligeros (del La al Eu) que para los pesados (del Gd al Lu). No se observa prácticamente anomalía del Eu. No se observa una diferencia significativa entre los gasíferos y los petrolíferos, aunque son menores las diferencias en el enriquecimiento de ligeros y pesados para los patrones de las rocas sellantes (del Paleógeno) que en los reservorios. El gabro

que aparece en el sello del yacimiento petrolífero se presenta más enriquecido respecto de los condritos que el resto de las rocas de ambos yacimientos, lo que puede explicarse por su origen ígneo.

Al agruparse por litologías, los patrones de condritos de los ETR presentan un enriquecimiento semejante en cada tipo de roca, y parecido es el enriquecimiento de ETR ligeros en comparación con los pesados para calizas y arcillas. Ambos tipos presentan un fraccionamiento descendente en el Lu. Y las rocas arcillosas, como se observa en la Figura 2, tienen fraccionamiento positivo en el Sm en la mayoría de los casos. La caliza del Campaniense tipo II está más enriquecida relativamente que la de tipo I. En las rocas silicoclásticas hay poco fraccionamiento y el patrón del Hauteriviense está más enriquecido que los demás.

La comparación de los promedios obtenidos para los demás elementos de interés con los CLARKE apropiados presenta relativamente poca dispersión en los casos de las calizas y las arcillas, no así para las silicoclásticas. Como se observa en la Figura 3, en las rocas arcillosas la mayoría de los promedios está por debajo del CLARKE, lo que evidencia la mezcla de las arcillas con rocas calizas, que tienen CLARKE menores. En el gráfico de las rocas carbonatadas se observa un comportamiento semejante, que se explica ahora por la mezcla con arcillas.

## DISCUSIÓN

Los patrones para rocas sedimentarias que no son monótonos reflejan el fraccionamiento que puede haber tenido lugar de acuerdo a los estados de oxidación o reducción de los distintos ETR en diferentes atmósferas durante la deposición de los sedimentos. Dada la característica caótica de la estructura de los estratos del yacimiento Martín Mesa, es natural encontrar algún fraccionamiento en los patrones de condritos.

La comparación con los CLARKE arroja la posible confusión en los métodos geofísicos para distinguir las rocas arcillosas de las calizas, ya que un elemento clave para la diferenciación, el Th, tiene valores experimentales promedio iguales para ambas rocas.

## CONCLUSIONES

El comportamiento de los elementos de las tierras raras en rocas sellantes y reservorios de diferentes orígenes puede servir de huella digital para distinguirlas entre sí. Los demás elementos traza también tienen un comportamiento sintomático para cada yacimiento. La comparación de dichos patrones debe continuarse en los demás yacimientos estudiados y en estudio.

La interpretación geoquímica de los datos aquí presentados debe ser objeto de una investigación posterior.

**Tabla 1: Muestras estudiadas de pozos gasíferos del yacimiento M.Mesa**

Pozo	Edad	Litología	Clasif.
MM3AN1	Paleógeno	argilita + silicoclástico fino	sello
MM11N1	Paleógeno	silicoclástico fino + caliza	sello
MM11N2	Paleógeno	silicoclástico fino + argilita	sello
MM8N1	Paleógeno	caliza + argilita + silic. fino	sello
MM8N2	Cam.Maas.I	caliza *	reservorio
MM11N3	Cam.Maas.II	caliza **	reservorio
MM5N2	Cam.Maas.II	caliza **	reservorio

\* Tipo facial I: intrapelmicrita característica del yacimiento gasífero.

\*\* Tipo facial II: roca conglomerática polimictica predominantemente calcárea, característica del yacimiento gasífero.

Tabla 2: Muestras estudiadas de pozos petrolíferos del yacimiento M.Mesa

Pozo	Edad	Litología	Clasif.
MM7N3	Paleógeno	caliza	sello
MM20N1	Paleógeno	caliza	sello
MM24N4	Paleógeno	caliza + argilita + dolomitizac.	sello
MM24N10	Paleógeno	gabro + diabasa	sello
MM26N1	Paleógeno	silicoclástico fino + caliza	sello
MM26N2	Paleógeno	silicoclástico fino	sello
MM29N3	Paleógeno	silicoclástico fino + caliza	sello
MM30N3	Paleógeno	caliza + argilita	sello
MM30N5	Paleógeno	caliza + silic.fino + dolomit.	sello
MM33N5	Paleógeno	argilita + silic.fino cuarcif.	sello
MM35N2	Paleógeno	silic.fino + caliza + argilita	sello
MM3N3	K <sub>2</sub> <sup>cp-m</sup> (II)	caliza + argilita	reservorio
MM23N4	K <sub>2</sub> <sup>cp-m</sup> (II)	caliza	reservorio
MM7N8	K <sub>1</sub> <sup>a-al</sup> (II)	caliza + pedernal	reservorio
MM7N9	K <sub>1</sub> <sup>a-al</sup> (II)	caliza + argil. + silic.f.cuar.	reservorio
MM26N4	K <sub>2</sub> <sup>cp-m</sup> (I)	silicoclástico fino + caliza	reservorio
MM26N6	K <sub>2</sub> <sup>cp-m</sup> (I)	caliza + silicoclástico fino	reservorio
MM30N6	K <sub>2</sub> <sup>cp-m</sup> (I)	caliza	reservorio
MM30N7	K <sub>2</sub> <sup>cp-m</sup> (I)	caliza + silicoclástico fino	reservorio
MM33N3	K <sub>2</sub> <sup>cp-m</sup> (I)	caliza + silicoclástico fino	reservorio
MM20N4	K <sub>1h-br</sub> (I)	caliza + silic.f.cuar. + argil.	reservorio
MM24N8	K <sub>1h-br</sub> (I)	caliza + silic.f.cuar.	reservorio
MM24N8	K <sub>1h-br</sub> (I)	arcilla + caliza	reservorio
MM24N9	K <sub>1h-br</sub> (I)	silicoclástico fino	reservorio
MM35N7	K <sub>2</sub> <sup>cp-m</sup> (I)	caliza + silicoclástico fino	reservorio

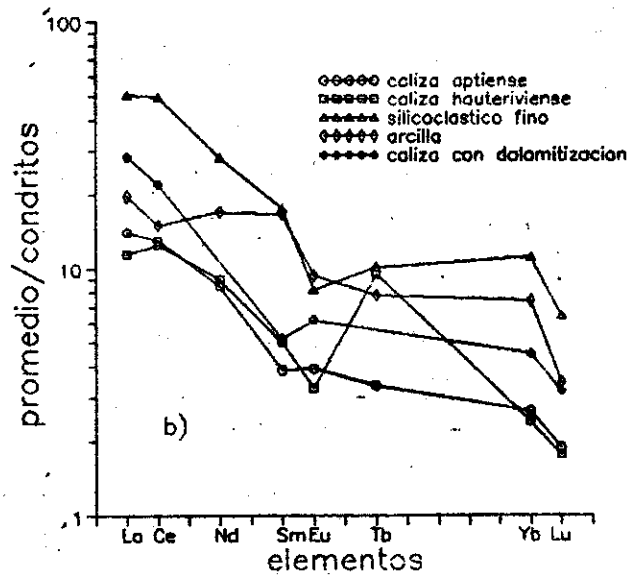
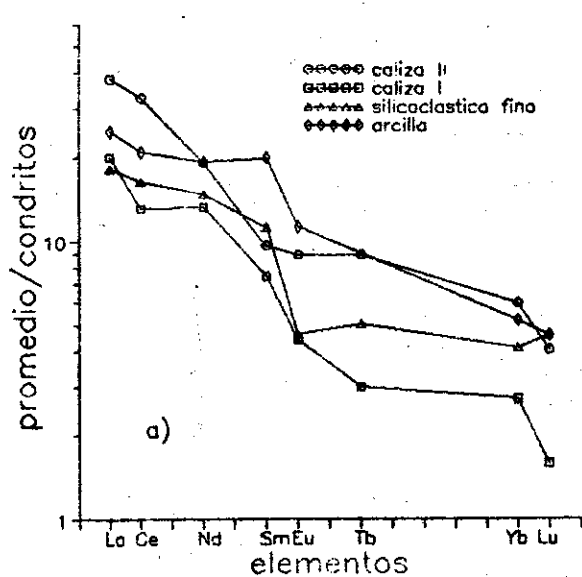


Figura 1: Patrones de condritos de las tierras raras en las rocas reservorio del yacimiento petrolífero de Martín Mesa, agrupados por las edades. a) Rocas del Campaniense, b) Rocas del Hauteriviense y del Aptiense.

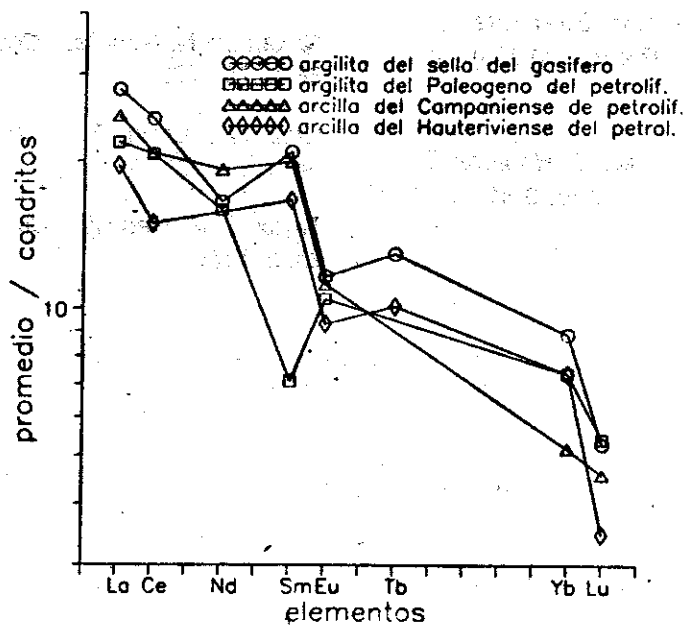


Figura 2: Patrones de condritos de los ETR en las rocas arcillosas del reservorio del yacimiento petrolifero de M. Mesa.

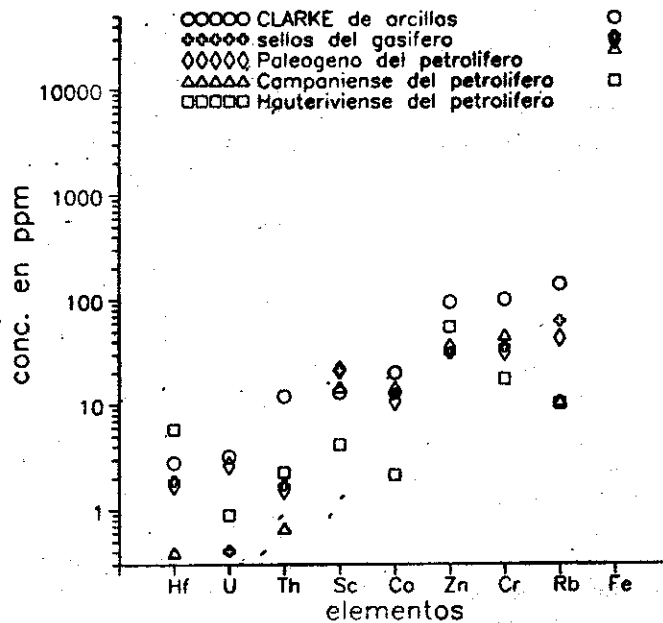


Figura 3: Comparación de las concentraciones de los elementos de las rocas arcillosas promediadas por las edades, la litología y el papel que juegan en el yacimiento de M. Mesa con los valores promedio sobre la corteza terrestre (CLARKE).

## REFERENCIAS

Haskin, L.A., Haskin, M.A. et al, En el libro: Origin and Distribution of the Elements. L. Ahrens (Ed.), Pergamon Press, (1968) p. 889-912.

De Corte, F., Simonits, A. et al, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*, (1989) V.133, p. 3-42.

Pérez, R., Capote, R., Desdin, L. F. et al. Program SPAN. Neutron Activation Analysis System. Under IAEA contract RC 5014 (1992).

Nakamura N. *Geochim. Cosmochim. Acta*, (1974) V. 38, p. 757-775.

Laul, J.C., Lepel, E. A. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles.*, (1987) V. 112, p. 461-471.

Taylor S. R. *Geochim. Cosmochim. Acta*, (1964) V. 28, p. 1273.