

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



**“INFLUENCIA DEL ÁCIDO ACÉTICO Y DEL H₂S EN LOS PROCESOS DE DIAGÉNESIS
DEL FELDESPATO POTÁSICO, SIMULANDO LAS CONDICIONES DE PRESIÓN Y
TEMPERATURA DE YACIMIENTOS PROFUNDOS”**

Tutores: Prof. Ramón Montero


Dra. Beatriz Angulo

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la Ilustre Universidad Central de
Venezuela por la Br. Yulimar C. De
Araujo T. para optar por el Título de
Licenciada en Geoquímica.


Caracas, febrero 2016

ACTA


Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "*Influencia del ácido acético y del H₂S en los procesos de diagénesis del feldespato potásico, simulando las condiciones de presión y temperatura de yacimientos profundos*", presentado por la Br. Yulimar Cristina De Araujo Tirado, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciada en Geoquímica.



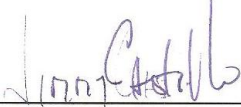
Prof. Ramón Montero
Tutor



Dra. Beatriz Angulo
Tutor



MSc. Jhaisson Vásquez
Jurado



Prof. Jimmy Castillo
Jurado

DEDICATORIA

Al amor incondicional de mi familia y a mi súper héroe y angelito de la guarda, mi papá.

Mis agradecimientos van dirigidos a:

*Universidad Central de Venezuela
Instituto de Ciencias de la Tierra (Prof. Ramón y demás profesores que contribuyeron
con mi desarrollo profesional)
Intevep (Beatriz, Jhaisson, Sissy, Eyleen, Robín, Freddy...)
INGEOMIN (Jesús y Freddy)
...por su apoyo para hacer posible este proyecto.*

*Mi querida haha (Dubraska) por ser la mejor haha que una musume podría haber
deseado kimi o ai shiteru.
Mi hija pollito (Rebeca) por acompañarme en toda la carrera y convertirse en una de
mis mejores amigas.
Mi mana hermosa (Francis) por animarme y apoyarme siempre en las buenas y malas.
Omaña por ayudarme en muchas ocasiones a poner los pies sobre la tierra jejeje
Gente pirolisis (Endrina, Suarez y Jefferson), generación H₂S (Javier, Andrés) y mis
hermanos de hidro (Volcán, María Alejandra y Arreaza) por su compañía y aliento.
A mis segundas madres del Servicio Comunitario (Yadira y Miriam) por apoyarme
desde el inicio de mi carrera.
Mi familia por estar pendientes de mí, apoyarme de manera incondicional en todo
momento e impulsarme a ser mejor persona cada día y soportarme en mis momentos de
estrés, los amo.
...y a todos los que estuvieron pendientes del desarrollo de este proyecto que por falta de
hojas no puedo mencionar pero saben quiénes son.*

Gracias por todo

RESUMEN

El presente trabajo se realizó con el objetivo de conocer la influencia que tienen el ácido acético y el sulfuro de hidrógeno en la alteración del feldespato potásico bajo condiciones diagenéticas. Para ello, fueron llevados a cabo una serie de experimentos con una duración de 5 días cada uno a 90°C, 1200 psi de presión, una relación roca/agua de 1/10 y $3,98 \times 10^{-4}$ moles de sulfuro de hidrógeno y ácido acético; siguiendo cuatro matrices de trabajo como se indica a continuación: matriz 1 constituida por ácido acético y nitrógeno; matriz 2 por agua desionizada y H₂S; matriz 3 ácido acético y H₂S; y matriz 4 con agua desionizada y nitrógeno; presentando todas estas cristales de feldespato potásico. En el mismo orden de ideas, es importante indicar que los análisis fueron realizados tanto para la fase acuosa como la sólida, esto antes y después de la reacción, con el fin de conocer las variaciones en el sistema luego de finalizados los días de ensayo experimental. La fase sólida fue descrita inicialmente empleando técnicas como petrografía en sección fina, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, mientras que la digestión de la muestra, fue caracterizada por cromatografía iónica (CI) y emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES). Es de resaltar, que para la caracterización geoquímica, una vez culminado los ensayos en dicha fase, se empleó microscopía electrónica de barrido. Por otro lado, la caracterización de la fase acuosa se realizó mediante la medición del pH y el análisis de la misma por cromatografía iónica y emisión óptica con plasma inductivamente acoplado. Cabe considerar que el estudio de esta fase, permitió interpretar cambios en el sistema físico asociados a procesos de reacción química como la formación de fisuras en la superficie del mineral, generación de minerales neoformados como las arcillas tipo esmectita recubriendo el área del cristal y además la disolución de especies químicas como Na⁺, K⁺ y Ca²⁺ provenientes del feldespato potásico. Adicionalmente, se logró apreciar variaciones en cuanto a la concentración de S_{total} y SO₄²⁻ provenientes del H₂S. Por último, se concluyó que la presencia de ácido acético en los yacimientos no solo favorecen la generación de porosidad secundaria por disolución y transformación de minerales primarios a arcillas, sino también que de alguna manera inhibe la difusión del H₂S en la fase acuosa, por lo cual reservorios con este ácido en sus aguas de formación, no son aptos para el secuestro de dicho gas.

ÍNDICE

Tabla de contenidos	Páginas
1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	4
3. MARCO TEÓRICO	5
3.1. Aguas de formación	9
3.1.1. Composición química de las aguas de formación	10
3.2. Ácido acético	11
3.2.1. Origen y comportamiento del ácido acético en yacimientos petrolíferos	12
3.2.2. Importancia del estudio del ácido acético en los yacimientos	16
3.3. Sulfuro de hidrógeno	20
3.3.1. Origen y comportamiento del H ₂ S en la industria petrolera	22
3.3.2. Importancia del estudio del H ₂ S en los yacimientos	24
3.4. Feldespatos	26
3.4.1. Comportamiento del feldespato potásico en el ambiente exógeno	28
3.4.2. Importancia del estudio del feldespato en yacimientos petroleros	31
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	33
4.1. Etapa de documentación	33
4.2. Selección de la muestra a estudiar	33
4.3. Etapa de laboratorio	34
4.3.1. Obtención de la muestra	35
4.3.1.1. Análisis de la roca	35
4.3.1.1.1. Petrografía en sección fina	35
4.3.1.1.2. Emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES)	37
4.3.1.1.3. Difracción de rayos X (DRX)	38
4.3.1.2. Análisis del mineral	41
4.3.1.2.1. Microscopía electrónica de barrido	43
4.3.2. Ensayo con los reactores	43
4.3.3. Análisis luego de los ensayos con el reactor	50
4.3.3.1. Análisis de la fase acuosa	51

4.3.3.2. Análisis de la fase sólida	52
5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	53
5.1. Caracterización química y mineralógica de la roca y del mineral	53
5.1.1 Caracterización mineralógica de la roca	54
5.1.1.1. Descripción de los minerales de la roca	54
5.1.1.2. Caracterización química de la roca	58
5.1.2. Descripción del mineral	59
5.1.2.1. Caracterización del contenido mineral	59
5.1.2.2. Caracterización química del contenido mineral	63
5.2. Ensayo con los reactores	63
5.2.1. Caracterización de la fase acuosa	63
5.2.1.1. Determinación de pH	64
5.2.1.2. Determinación por ICP-OES y CI	65
5.2.2. Análisis de la fase sólida	73
5.3. Tratamiento estadístico	76
6. CONCLUSIONES	78
7. RECOMENDACIONES	79
8. BIBLIOGRAFÍA	80
9. APÉNDICES	87

Lista de ilustraciones	Páginas
Figura 1. Sistema petrolífero	5
Figura 2. Ubicación de los fluidos en el yacimiento	6
Figura 3. Ubicación del agua subterránea	9
Figura 4. Composición de la materia orgánica con el avance de la madurez	13
Figura 5. Esquema de la degradación microbial de la materia orgánica en ambientes anóxicos en la presencia y ausencia de sulfato	14
Figura 6. Desarrollo de la concentración de los ácidos carboxílicos en las aguas de formación en función de la temperatura	15
Figura 7. Mecanismos que promueven la adsorción de los compuestos orgánicos en la superficie mineral	17

Figura 8. Relación del (a) acetato (CH_3COO^-) y (b) bicarbonato (HCO_3^-) frente al K^+ , normalizados respecto a Cl^-	19
Figura 9. Armazón tridimensional de un tectosilicato	27
Figura 10. Serie de Reacción de Bowen	28
Figura 11. Esquema general de la metodología experimental	33
Figura 12. Muestra de roca félsica para los análisis	33
Figura 13. Esquema general de los pasos de la etapa de laboratorio	34
Figura 14. Esquema de los pasos para la obtención de la muestra	35
Figura 15. Microscopio de luz polarizada	36
Figura 16. Equipo de ICP-OES	37
Figura 17. Mufla empleada en los ensayos	38
Figura 18. Equipo de difracción de rayos x	39
Figura 19. Metodología para la pulverización y posterior análisis de la muestra por DRX	39 - 40
Figura 20. Lijadora eléctrica Polisher	41
Figura 21. Etapas del picking	42
Figura 22. Microscopio electrónico de barrido	43
Figura 23. Esquema de los ensayos de laboratorio	44
Figura 24. Montaje completo del equipo PARR 5000	45
Figura 25. Vistas del reactor	45
Figura 26. Partes del reactor	46
Figura 27. Montaje del cilindro de H_2S en el reactor	49
Figura 28. Montaje de la bomba de vacío	50
Figura 29. Esquema de los análisis después de los ensayos	51
Figura 30. Cromatógrafo iónico Dionex	51
Figura 31. Medidor de pH y patrones oakton	52
Figura 32. Esquema general de la interpretación de los resultados	53
Figura 33. Esquema de la descripción de la muestra antes de los ensayos	54
Figura 34. Cristal de microclino visto con nicoles cruzados y un objetivo de 10X donde se observan las micropertítas	55
Figura 35. Serie de feldespatos alcalinos a 1 bar	56

Figura 36. Triángulo APQ de Streckeisen	57
Figura 37. Composición mineral de la roca por DRX	58
Figura 38. Composición del picking por DRX	60
Figura 39. Micrografías de la superficie del mineral antes de los ensayos de laboratorio a 50 micrómetros	60
Figura 40. Micrografías de la superficie del mineral antes de los ensayos de laboratorio a 20 micrómetros	61
Figura 41. EDX de una sección del cristal con mayor cantidad de K que de Na	62
Figura 42. EDX de una sección del cristal con mayor cantidad de Na que de K	62
Figura 43. Esquema de la descripción de las fases sólida y acuosa después de los ensayos	63
Figura 44. Variaciones de la concentración de sodio antes y después de los ensayos	66
Figura 45. Variaciones de la concentración de potasio antes y después de los ensayos	66
Figura 46. Variaciones de la concentración de calcio antes y después de los ensayos	66
Figura 47. Variaciones de la concentración de azufre antes y después de los ensayos	67
Figura 48. Variaciones de la concentración de sulfato antes y después de los ensayos	67
Figura 49. Variaciones de la concentración de acetato antes y después de los ensayos	67
Figura 50. Promedio de la concentración de sodio por matriz de ensayo	69
Figura 51. Promedio de la concentración de potasio variando la matriz de ensayo	69
Figura 52. Promedio de la concentración de calcio variando la matriz de ensayo	70
Figura 53. Promedio de la concentración de azufre variando la matriz de ensayo	71
Figura 54. Promedio de la concentración de sulfato variando la matriz de ensayo	71
Figura 55. Relación $\text{Na}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ variando la matriz de ensayo	72
Figura 56. Relación $\text{K}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ variando la matriz de ensayo	72
Figura 57. Relación $\text{Ca}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ variando la matriz de ensayo	73
Figura 58. Fisuras en el microclino a 30 y 5 micrómetros respectivamente	74
Figura 59. Formación de esmectita a 10 y 5 micrómetros respectivamente	74
Figura 60. Micrografía del mineral amorfo a 1 micrómetro	76
Figura 61. Vista de un mineral de plagioclasa con el objetivo de 10X	87
Figura 62. Vista de un mineral de cuarzo con el objetivo de 2,5X	88
Figura 63. Vista de un mineral de biotita con el objetivo de 10X	88

Figura 64. Difractograma resuelto de la muestra de roca	92
Figura 65. Difractograma resuelto del mineral luego del picking	93

Lista de tablas	Páginas
Tabla 1. Cationes y aniones mayoritarios presentes en las aguas subterráneas	10
Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas del ácido acético	12
Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas del ácido sulfhídrico	21
Tabla 4. Abundancia relativa de CO ₂ , N ₂ y H ₂ S en yacimientos petroleros	22
Tabla 5. Matrices de ensayo	46
Tabla 6. Óxidos mayoritarios de las rocas ígneas	58
Tabla 7. Componentes químicos de una sección del granito de Parguaza, área del río Suapure, Noreste del Escudo de Guayana, Venezuela	59
Tabla 8. Valores de pH para cada matriz de ensayo evaluada	64
Tabla 9. Minerales portadores de Na, K y Ca en la muestra analizada	68
Tabla 10. Valores de las masas antes y después de los ensayos para cada matriz evaluada	76
Tabla 11. Características de la cámara utilizada en petrografía	88
Tabla 12. Condiciones de análisis por ICP-OES	89
Tabla 13. Longitudes de onda seleccionados para el análisis de las muestras	89
Tabla 14. Condiciones de análisis para DRX	91
Tabla 15. Fichas empleadas para la identificación de las fases minerales en la muestra de granito.	91
Tabla 16. Fichas empleadas para la identificación de las fases minerales presentes luego del picking	92
Tabla 17. Condiciones de análisis para microscopía electrónica de barrido	94
Tabla 18. Indicaciones vaso del reactor	95
Tabla 19. Indicaciones tapa del reactor	95
Tabla 20. Indicaciones sellos del reactor	95
Tabla 21. Evaluación de la relación solución:masa de muestra para los ensayos	96
Tabla 22. Ensayo 3 días para la matriz 1	97
Tabla 23. Ensayo 5 días para la matriz 1	98

Tabla 24. Condiciones para el análisis por cromatografía iónica	99
Tabla 25. Concentraciones de óxidos para las muestras analizadas por el método de fusión alcalina	100
Tabla 26. Concentraciones de óxidos reportadas para el patrón GSP-2	100
Tabla 27. Resultados obtenidos por cada matriz	101
Tabla 28. Tratamiento estadístico de los resultados para cada matriz de ensayo	102

1. INTRODUCCIÓN

Para el óptimo desarrollo de un campo petrolífero es necesaria la caracterización completa de todo el sistema; no obstante debe ser resaltado que no es suficiente la estimación de parámetros como cantidad, calidad y madurez de la materia orgánica presente en la roca madre, ni la caracterización de la roca yacimiento mediante la litología, porosidad y permeabilidad. Por tal motivo, en la actualidad los estudios del sistema petrolífero han involucrado el análisis de fluidos como los gases y aguas presentes y las interacciones entre ellos, con el objetivo de proporcionar una comprensión más completa del yacimiento. Debe señalarse que para inicios del siglo XX con el desarrollo de la industria del crudo y gas, mejoró también el entendimiento de las aguas vinculadas a los hidrocarburos, conocidas como aguas de formación; así como, la información que el estudio de éstas provee sobre los procesos orgánicos e inorgánicos que ocurren dentro de la cuenca sedimentaria, a medida que avanza la madurez de la roca fuente (Kharaka y Hanor, 2014). El desarrollo del estudio de dichas aguas, ha permitido a lo largo de los años, realizar interpretaciones en función de su caracterización química y geoquímica, que si bien permiten conocer mejor el sistema petrolífero, también conllevan a establecer los métodos más adecuados para realizar una recuperación mejorada del crudo en el campo, enfocándose en la compatibilidad presentada entre las aguas de inyección y las aguas de formación.

La composición química de las aguas de formación varía dependiendo de varios factores entre los que se puede mencionar, el ambiente depositacional y el tiempo de duración de la interacción agua-roca. Las características químicas de las aguas frecuentemente solía enfocarse en función de la presencia de los iones inorgánicos mayoritarios y minoritarios Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} , los cuales entre muchas aplicaciones permiten abordar su clasificación; sin embargo, Carothers y Kharaka (1978) documentaron la aparición de aniones de ácidos orgánicos de bajo peso molecular en las aguas de formación, tanto del tipo monocarboxílicos principalmente acetato, formiato, propionato y butirato, como de dicarboxílicos fundamentalmente oxalato, malonato y succinato. Estos autores señalan que dichos aniones son de alto interés geoquímico, debido a su importante rol en la diagénesis mineral en cuencas sedimentarias; en particular porque actúan como fuente de protones, de CO_2 y CH_4 y como agentes buffer de pH y Eh en el medio; además, de tener la capacidad de formar complejos con metales tales como: Al, Fe, Pb y Zn.

Es por ello que, entendiendo la importancia que la presencia de los ácidos orgánicos tiene en los estudios hidrogeoquímicos de las aguas de formación, la investigación centra su interés particularmente en el ácido acético (ácido carboxílico), el cual en solución acuosa se presenta como anión acetato (CH_3COO^-) en niveles de concentración que puede llegar a ser tan altas como 10000 mg/L (Kharaka *et al.*, 1993). Como fue señalado anteriormente, los aniones de estos ácidos tienen la capacidad de formar complejos organometálicos con cationes y metales, pudiendo afectar significativamente la diagénesis de los aluminosilicatos, tanto en el ambiente subterráneo, generando alteración de los yacimientos de arenisca, formación de porosidad secundaria, precipitación de arcillas y cementación de cuarzo, como en acuíferos superficiales, provocando la mejora o el retardo de la permeabilidad por precipitación en los espacios porosos de aluminosilicatos como las arcillas (Blake y Walter, 1996).

En la literatura son reportados estudios sobre el efecto de los ácidos orgánicos en la disolución mineral, estos trabajos han sido enfocados principalmente en las reacciones con feldespatos, debido a que representa el grupo mineral de mayor abundancia dentro de la corteza terrestre; por lo tanto, el entendimiento de la magnitud de la solubilidad de estos minerales y el efecto de la composición del fluido en contacto con ellos, es de interés para comprender los procesos que ocurren durante la interacción de las aguas de formación y de las rocas que contienen tales minerales (Blake y Walter, 1996).

Investigaciones previas realizadas en Venezuela por Angulo (2015) en el área de FRAMOLAC que incluye Franquera, Moporo y la Ceiba, permitieron identificar la presencia del anión acetato en concentraciones que oscilaron entre 174 mg/L a 1243 mg/L, en pozos de aguas asociadas a hidrocarburos en yacimientos de la Formación Misoa en el Estado Trujillo, que litológicamente está constituida por rocas tipo arcosa, subarcosa y cuarzoareniscas. Este hecho junto a otros resultados obtenidos, sugieren que la forma ácida de esta especie podría estar causando la disolución del feldespato-K, y por consiguiente, un aumento de la porosidad secundaria de la roca yacimiento.

Otra especie química de interés en este estudio es el sulfuro de hidrógeno (H_2S), gas conocido por su corrosividad en metales, su elevada toxicidad y su olor característico. Este fluido frecuentemente presente en los yacimientos petroleros, es asociado a la transformación de materia orgánica a querógeno, a procesos de sulfato-reducción bacteriana, entre otros (Tissot y Welte,

1984; Batiz, 2014). Altas concentraciones del mismo en estos sistemas pueden conllevar a una disminución en la calidad del hidrocarburo, además de causar problemas ambientales por la liberación de este al ambiente al momento de la extracción, por lo cual se han propuesto métodos que permitan transformar esta especie química en otra menos contaminante y perjudicial para el ecosistema.

Dentro de esta perspectiva, la investigación propone no sólo evaluar el papel del ácido acético en la disolución de feldespatos cuyos resultados puedan aportar información que permita dar respuesta a la hipótesis señalada por Angulo (2015), sino también evaluar el efecto de los ácidos orgánicos sobre el H₂S en condiciones de altas presiones (1200 psi) y temperaturas (90°C), información de gran utilidad para comprender la posibilidad de secuestro de H₂S en yacimientos agotados.

Palabras claves: *aguas de formación, ácido acético, feldespato potásico, sulfuro de hidrógeno.*

2. OBJETIVOS

Objetivo general

Evaluar la influencia del ácido acético y del H₂S en los procesos de diagénesis del feldespato potásico, simulando las condiciones de presión y temperatura de yacimientos profundos.

Objetivos específicos

1. Caracterizar química y mineralógicamente la muestra de roca.
2. Caracterizar el agua antes y después de los ensayos con el reactor a 1200 psi y 90°C, mediante la determinación de las especies Na⁺, Mg²⁺, K⁺, Ca²⁺, CH₃COO⁻, Al³⁺, sílice disuelta (SiO₂), S_{total}, SO₄²⁻ y Fe_{total}.
3. Observar por microscopía electrónica de barrido, las variaciones morfológicas en la superficie del mineral antes y después de los ensayos con el reactor.
4. Determinar el grado de disolución del feldespato potásico con ácido acético y H₂S después de los ensayos de laboratorio.

3. MARCO TEÓRICO

En este apartado se expone el fundamento teórico que sustenta esta investigación, así como los antecedentes y su importancia. Iniciando con una breve descripción del concepto de un sistema petrolero, haciendo énfasis en las interacciones fluido-roca y algunas de sus consecuencias.

Sistema petrolífero es definido por Magoon y Dow (1994) como un sistema natural complejo constituido por los siguientes elementos: una o más rocas madres que pueden estar activas o que lo estuvieron en el tiempo geológico, una roca yacimiento la cual debe presentar una permeabilidad y porosidad adecuados para permitir la acumulación de fluidos (crudo y agua) y una roca sello de baja permeabilidad y porosidad para impedir el paso de los fluidos a través de ella (figura 1). Incluyendo además todos los procesos geológicos esenciales que permiten la existencia de una acumulación de hidrocarburos, como la formación de una trampa, generación, migración y acumulación de crudo y finalmente la preservación del petróleo.

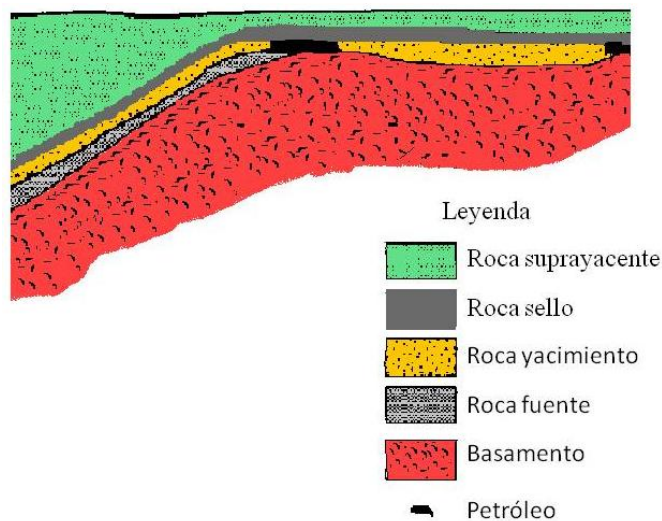


Figura 1. Sistema petrolífero (Modificado de Magoon y Dow, 1994).

En un yacimiento petrolero se pueden encontrar dos tipos de fluidos, el petróleo que incluye al crudo y al gas, y el agua intersticial presente en los espacios porosos del yacimiento conocido como aguas de formación.

El primero de estos es generado por una serie de procesos que van transformando la materia orgánica depositada en los sedimentos, en una sustancia cada vez más compleja que si se preserva en el tiempo geológico, permitirá la acumulación de petróleo. El segundo fluido presente

se refiere al agua subterránea presente en los poros y fracturas de la roca yacimiento excepto en aquellos que contienen crudo y gas. Este fluido es producto del agua que permanece atrapada en los espacios porosos de la roca durante el soterramiento de los sedimentos, de la deshidratación de algunos minerales como las arcillas y de aguas meteóricas que pueden percolar en el yacimiento (Hunt, 1979; Tissot y Welte, 1984; Hyne, 2001; Kharaka y Harnor, 2014). La ubicación de estos fluidos en el ambiente bajo estudio se presenta en la figura 2.

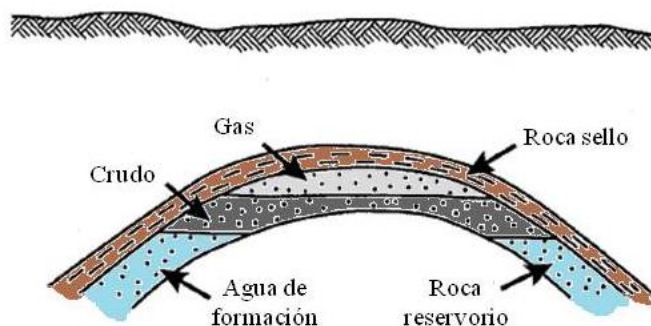


Figura 2. Ubicación de los fluidos en el yacimiento (Modificado de Hyne, 2001).

Los fluidos antes descritos están en constante relación lo que promueve las interacciones orgánicas-inorgánicas favoreciendo las modificaciones en el sistema que podrían mejorar o disminuir la calidad del yacimiento (Tissot y Welte, 1984; Sandoval, 2000).

Cabe considerar por otra parte, que un sistema petrolífero está sujeto constantemente a modificaciones en cuanto a la formación y distribución de sus porosidades y permeabilidades, que en gran medida gobiernan la acumulación, extracción y recuperación de los hidrocarburos. Estas variaciones son controladas principalmente por la acción de los procesos y factores diagenéticos en el subsuelo a medida que aumenta el soterramiento del sistema (Sandoval, 2000).

De acuerdo a Sandoval (2000) la diagénesis no es más que el conjunto de cambios físicos que incluyen la compactación de los sedimentos, reducción de la porosidad, entre otros; las modificaciones de las condiciones fisicoquímicas en variables como el Eh, pH y temperatura, entre otros, y transformaciones minerales por procesos de disolución y formación de arcillas, que le ocurren a los sedimentos inmediatamente después que son depositados en la cuenca sedimentaria. Las temperaturas y presiones implicadas en el mismo comprenden valores menores a los 200°C y entre 1-2000 bars respectivamente siendo estas últimas equivalentes a

profundidades de 0-10 Km. Es importante destacar que estas condiciones de presión y temperatura son una generalidad, ya que las mismas pueden variar dependiendo del ambiente tectónico donde se desarrolla la cuenca sedimentaria, espesor de la corteza y conductividad térmica de las rocas, entre otros.

Los procesos que actúan en la diagénesis son la compactación, cementación, disolución, reemplazo, alteración, recristalización y la presión solución. Estos procesos pueden afectar la composición y textura de los sedimentos favoreciendo por ejemplo la formación de minerales autigénicos por precipitación de las soluciones intersticiales y por creación de porosidad secundaria, entre otros. Estos cambios se generan de forma continua a medida que los factores o condiciones como la presión, temperatura, potencial de hidrógeno (pH), potencial de óxido-reducción (Eh) y la composición de los fluidos de poro, entre otros parámetros varían. El producto final de la diagénesis obedecerá a una serie de factores y procesos que dependen de las características intrínsecas al material sedimentario, su historia geológica post-depositacional y al tiempo en el cual operaron los distintos procesos diagenéticos (Sandoval, 2000).

A medida que avanza el soterramiento, no sólo se promueven variaciones en los sedimentos sino también en la materia orgánica que pueda estar contenida en ellos, la cual con el aumento de la profundidad y temperatura va madurando, trayendo en consecuencia la formación de una serie de ácidos orgánicos y otros fluidos, dependiendo de las características del material de partida. Estas sustancias a medida que son generadas van provocando variaciones en las condiciones fisicoquímicas del sistema que pueden ser o no favorables (Sandoval, 2000).

Puede resumirse a continuación que estudiar y comprender los procesos y factores diagenéticos, permitirá reconstruir la historia de formación de la cuenca sedimentaria; así como también inferir la manera en como puede verse afectada la calidad del yacimiento durante el soterramiento del mismo o por la inyección de los diferentes agentes químicos o físicos, que promueven la estimulación del yacimiento para la recuperación mejorada de hidrocarburos (Sandoval, 2000).

Cabe considerar por otra parte, que de los diferentes factores que promueven el proceso diagénético, las variaciones generadas por la interacción fluido de poro-roca son el punto de interés de este trabajo. El mismo hace referencia a los fluidos asociados a los sedimentos recién depositados; por ello comprender las transformaciones de la composición inicial de estos a

medida que avanza la diagénesis es de interés, debido a que permitirán a través del tiempo entender los cambios en el equilibrio químico entre los constituyentes de la roca y el mismo fluido, que podrían favorecer la disolución, alteración y precipitación de minerales, hecho que modifica la distribución de las porosidades en el subsuelo.

Aclarado este punto, logra entenderse que para obtener una descripción completa de un yacimiento petrolífero, es necesario considerar la información sobre las propiedades de las rocas del sistema y de los fluidos contenidos en él; así como, las diferentes interacciones que en dicho ambiente puedan presentarse, ya sean de tipo fluido-fluido o fluido-roca, así como las posibles consecuencias que los mismo conllevan como los procesos de disolución de la roca yacimiento, precipitación de arcillas, recristalización de minerales y el deterioro de la estabilidad de las paredes del pozo, entre otros, son de relevancia debido a que de estas depende el entendimiento del sistema para lograr una correcta caracterización, que permita predecir ciertos comportamientos que conduzcan a una mejora o disminución de la calidad del yacimiento (Araujo y Araujo, 2000; Sandoval, 2000).

En este sentido, en el contexto de los estudios que han sido realizados con tal fin, se ha hecho énfasis en aquellos que involucran las interacciones fluido-roca, debido a que la misma permite predecir entre otros aspectos, la generación de espacios porosos por procesos posteriores a la depositación de los sedimentos, conocida como porosidad secundaria, principalmente en los yacimientos de areniscas. Este hecho es de importancia significativa, porque un aumento en la porosidad del medio permite un mejor almacenamiento del crudo y una mejora en la fluidez del hidrocarburo al momento de la extracción. Sin embargo, ha sido observado que la formación de porosidad secundaria puede conllevar a la disminución de la permeabilidad por precipitación de arcillas, consecuencia que podría disminuir la eficacia del yacimiento.

Es importante indicar, que la disolución de feldespatos es ampliamente conocida como un proceso importante para la producción de porosidad secundaria en algunos yacimientos de areniscas, en especial en aquellos con una baja porosidad intergranular primaria y un alto contenido en feldespatos. Se debe destacar que la magnitud de la disolución del feldespato y por lo tanto de formación de arcillas, dependerá de las características del yacimiento (Pittman y Lewan, 1994; Sandoval, 2000).

Es importante mencionar que estos sistemas complejos no se han estudiado en su totalidad, por ello la comprensión de la interacción de cada componente simulando condiciones como presión, temperatura y concentración de especies químicas, entre otros, es de interés para lograr un buen entendimiento del ambiente que se evalúa.

Por tal motivo, el punto de interés de este trabajo se enfoca en el efecto que presentan el ácido acético (CH_3COOH) y el sulfuro de hidrógeno (H_2S), en la disolución del feldespato potásico, simulando condiciones de presión y temperatura de yacimientos profundos, resultando de este modo la importancia de conocer el origen y comportamiento de cada una de estas sustancias en el sistema.

3.1. Aguas de formación

La corteza terrestre está constituida por una variedad de materiales tales como suelos, rocas o sedimentos no consolidados, que presentan espacios porosos o se encuentran fracturados permitiendo la acumulación y almacenamiento de las aguas. El agua presente en el subsuelo debajo del nivel freático específicamente en la zona de saturación se conoce como agua subterránea (figura 3).

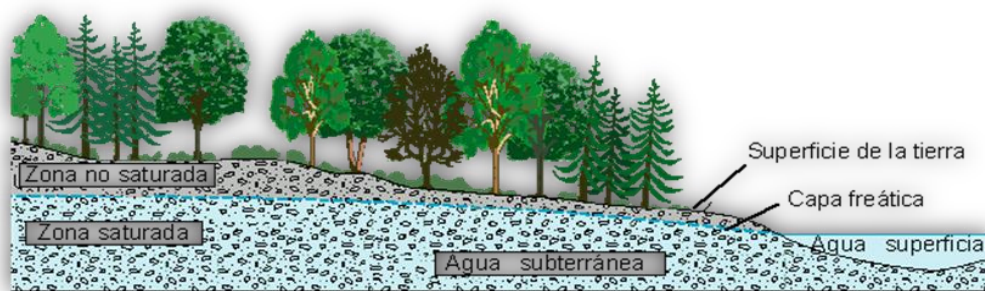


Figura 3. Ubicación del agua subterránea (United States Geological Survey, 2013).

Cuando las aguas subterráneas se producen conjuntamente con los hidrocarburos como gas o crudo en el yacimiento petrolífero, reciben el nombre de aguas de formación. Término petrolero que hace referencia a un tipo de agua subterránea presente en los poros y fracturas de la roca yacimiento, justo antes de que el mismo sea penetrado por el tubo de perforación (Kharaka y Harnor, 2014). Estas aguas son ricas en información referente a la roca en la que reside; por lo que puede proporcionar datos importantes en todas las fases de la vida productiva de un yacimiento. Por tal motivo, es recomendable recolectar y analizar dichas aguas a medida que

cambian las condiciones del entorno (Abdou *et al.*, 2011). Tal es el caso, que antes de seleccionar el material para la tubería de producción, es vital evaluar no solo la corrosividad del gas y el crudo presente, sino también el agua a producir pues de lo contrario podrían generarse problemas que dañarían la maquinaria y el yacimiento, lo que podría pronosticarse mediante un completo y correcto conocimiento de la composición química del agua de formación (Abdou *et al.*, 2011).

3.1.1. Composición química de las aguas de formación

En las aguas subterráneas la mayoría de las sustancias disueltas se encuentran en forma iónica, algunas de los cuales, al estar presentes constantemente en las aguas y ser especies mayoritarias con concentraciones > 1% del contenido iónico total, permite representar casi la totalidad de los iones en solución (tabla 1). Es importante destacar que la abundancia de estos iones en dicho sistema hídrico dependerá, del tiempo de la interacción agua-roca y del ambiente depositacional (Sánchez, 2012).

Tabla 1. Cationes y aniones mayoritarios presentes en las aguas subterráneas.

Cationes	Aniones
Sodio (Na^+)	Cloruro (Cl^-)
Calcio (Ca^{2+})	Bicarbonato (HCO_3^-)
Magnesio (Mg^{2+})	Sulfato (SO_4^{2-})

Es frecuente que algunos iones minoritarios cuyas concentraciones se encuentran entre 0,1 – 1%, como el carbonato (CO_3^{2-}), potasio (K^+) y nitrato (NO_3^-), sean considerados dentro de los iones fundamentales aún cuando su proporción sea pequeña dentro de las aguas (De Sousa, 2006). Cabe destacar que en estos sistemas, también están presentes especies consideradas traza debido a que su concentración es < 0,1%, entre ellos destacan bromuro (Br^-), yoduro (I^-), manganeso (Mn^{2+}), aluminio (Al^{3+}) y bario (Ba^{2+}), entre otros, cuya presencia en solución está relacionada con el comportamiento geoquímico de los mismos (Vásquez, 1998; Abdou *et al.*, 2011).

Las aguas de formación también pueden contener gases disueltos como el dióxido de carbono (CO_2), el oxígeno (O_2), el ácido sulfhídrico (H_2S); así como sales disueltas, sólidos suspendidos y traza de compuestos de hidrocarburos. Dentro de los componentes orgánicos más importantes resaltan los ácidos húmicos y fúlvicos, carbohidratos, alquiflenoles, ligninas, aminoácidos,

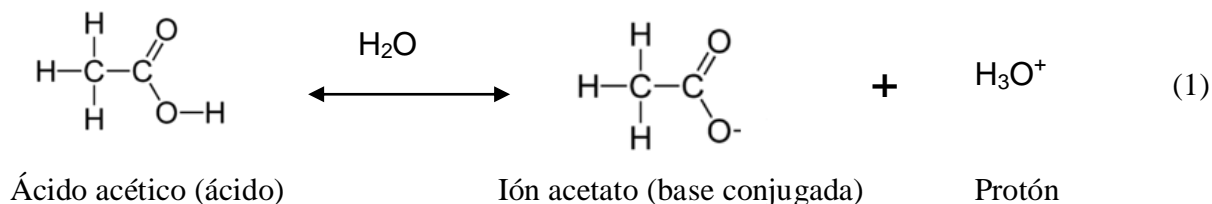
hidrocarburos y taninos, considerados componentes orgánicos de poca profundidad; mientras que el acetato, propionato, butirato, oxalato, succinato y malonato, son considerados como componentes orgánicos profundos (Collins, 1975).

De todos estos componentes destacan para este estudio el ácido acético (CH_3COOH), por su abundancia en las aguas de formación y el importante rol que desempeña en los yacimientos petroleros; así como también, el sulfuro de hidrógeno conocido ampliamente por su toxicidad y su corrosividad sobre los materiales. A pesar que el CO_2 es más abundante que el H_2S en los yacimientos la comprensión de este último es de interés, ya que se ha convertido en un problema para la industria por los riesgos que este acarrea tanto para la infraestructura de los pozos y líneas de producción, así como la salud de los empleados y el medio ambiente. Por lo tanto se ha hecho importante empezar a entender la interacción que tienen estas sustancias entre sí y con la litología circundante en miras de disminuir posibles eventualidades. Por consiguiente, serán explicados a continuación su origen y comportamiento dentro del sistema petrolífero.

3.2. Ácido acético

El ácido acético ($\text{CH}_3\text{-COOH}$) es un ácido carboxílico, conocido también como ácido metilcarboxílico o ácido etanóico. Esta sustancia se encuentra en el vinagre y es el responsable del sabor y el olor agrio del mismo.

Está presente en la naturaleza como el ión acetato (CH_3COO^-) debido a que en solución acuosa este ácido cede un protón; es decir, se ioniza mediante la ruptura heterolítica del enlace O-H del grupo carboxílico, dando lugar a un protón y a un ión carboxilato, ión acetato, base conjugada del ácido acético, como se observa en la ecuación 1 (Wade, 2004; Chang, 2007).



Algunas de las propiedades fisicoquímicas del ácido acético, se presentan en la tabla 2.

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas del ácido acético (Lide, 2005).

Propiedades	Datos
Punto de ebullición	117,9°C
Punto de fusión	16,64°C
Densidad relativa en agua	1,0446 g/cm ³ a 25°C
Solubilidad	Miscible en agua, etanol, acetona, benceno, dietil éter; soluble en cloroformo y CS ₂
Constante de acidez (Ka)	1,75x10 ⁻⁵
Temperatura crítica	231,6°C
Presión crítica	56,45 atm

3.2.1. Origen y comportamiento del ácido acético en yacimientos petrolíferos

En las aguas de formación, el ácido acético (CH₃COOH) es el ácido carboxílico de mayor abundancia; por tanto, el entendimiento de su origen y su interacción con el entorno, es de interés para una descripción y comprensión más completa del campo petrolífero (Yang, *et al.*, 2013).

El origen del ácido acético en los yacimientos de hidrocarburos no es claro; sin embargo, se han propuesto dos posibles explicaciones para indicar su presencia en las aguas de formación; a saber: durante la maduración térmica de la materia orgánica y por acción bacteriana.

El primer caso considerado el mecanismo principal, ocurre antes de la etapa de máxima generación de petróleo o diagénesis, durante la maduración térmica de la materia orgánica, donde además de formarse un material complejo conocido como geopolímero (precursor del querógeno) y gases como el CO₂, se originan una serie de ácidos orgánicos como ácidos de cadenas cortas tales como ácido acético, oxálico y propiónico, los cuales pueden contribuir entre un 50% y 100% de la alcalinidad total de las aguas de formación (figura 4). Este hecho es importante, debido a que los aniones de ácidos carboxílicos pueden incrementar la solubilidad de los aluminosilicatos, promoviendo la generación de porosidad secundaria a través de la disolución de minerales como los feldespatos (Crossey *et al.*, 1984, tomado de Sandoval, 2000).

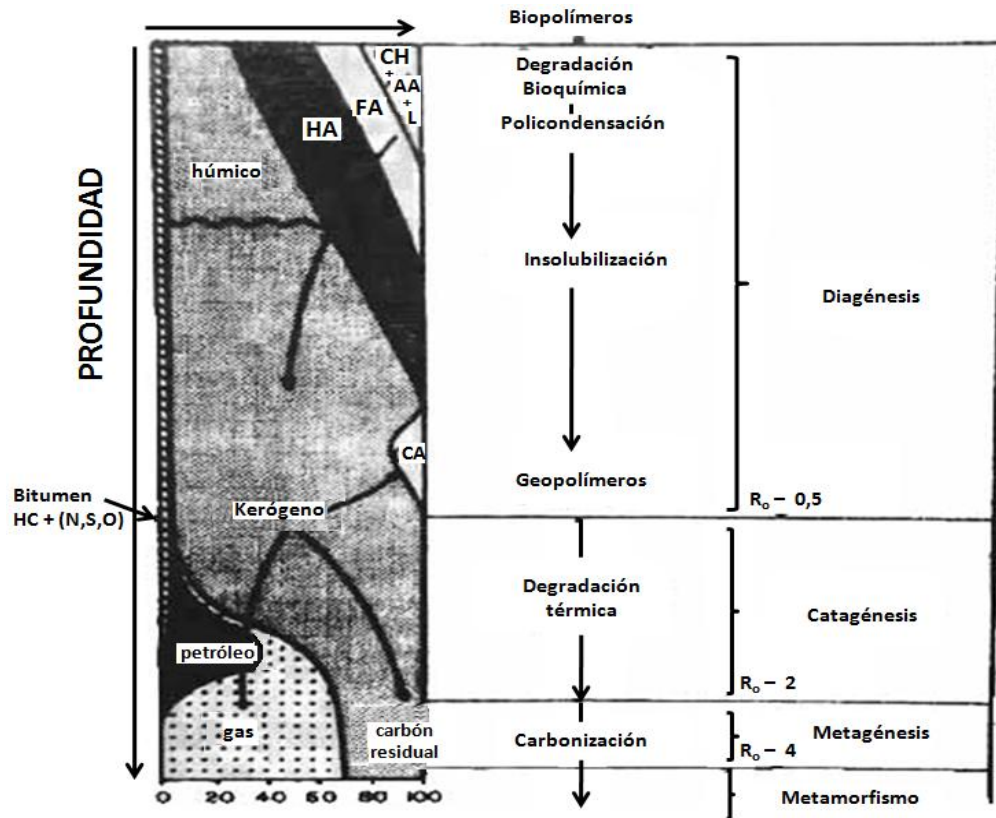


Figura 4. Composición de la materia orgánica con el avance de la madurez. (CH) carbohidratos, (AA) aminoácidos, (FA) ácidos fúlvicos, (HA) ácidos húmicos, (L) lípidos, (HC) hidrocarburos, (N, S, O) compuestos no hidrocarburos, (CA) ácido carboxílico. (Sandoval, 2000 modificado de Crossey *et al.*, 1984).

El segundo origen es atribuido a la acción bacteriana por medio de un proceso conocido como fermentación o proceso de degradación anaeróbico, en el cual estas, emplean la forma oxidada de la materia orgánica principalmente los carbohidratos, como fuente de energía. Este proceso puede llevarse a cabo a través de la acción de bacterias acetogénicas y por acción de bacterias sulfato-reductoras, en ambos casos se promueve la generación de ácido acético. En la figura 5 se observan los productos de este proceso anaeróbico que incluyen también H₂, CO₂ y CH₄ (Tissot y Welte, 1984; Muyzer y Stams, 2008).

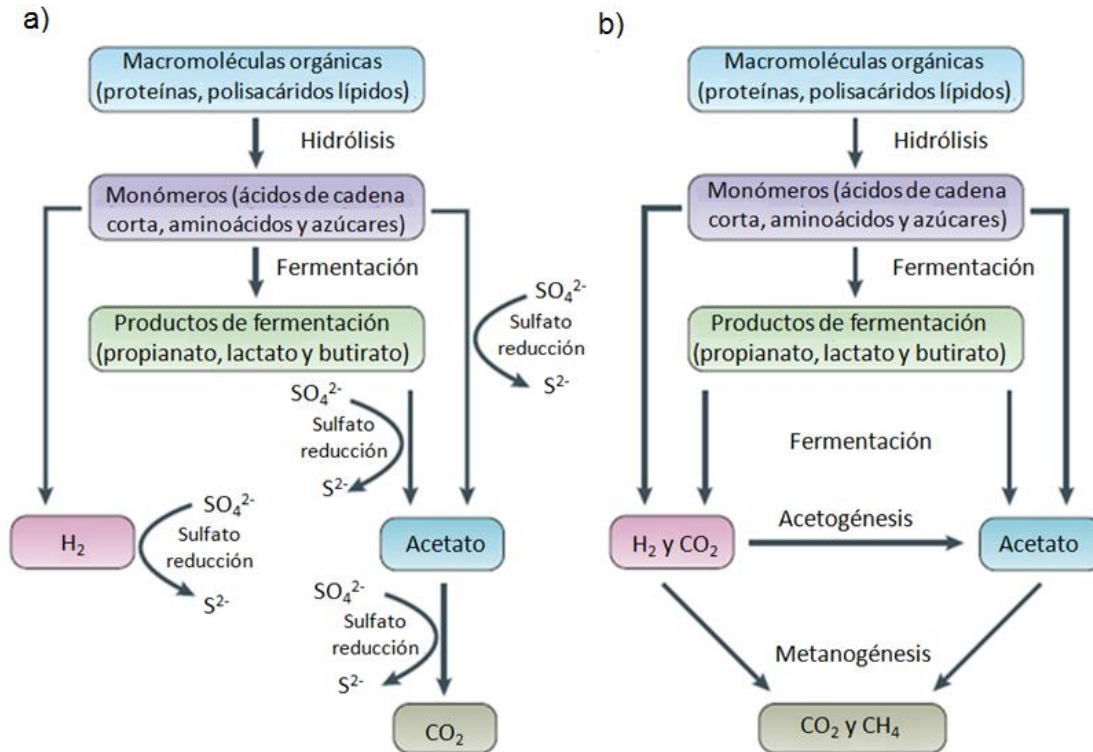


Figura 5. Esquema de la degradación microbiana de la materia orgánica en ambientes anóxicos en la presencia y ausencia de sulfato. Zona (a) ocurre como consecuencia de la presencia de bacterias sulfato reductoras y (b) a bacterias fermentativas o metanogénicas (Modificado de Muyzer y Stams, 2008).

Por otra parte cabe considerar, que la presencia y concentración de los ácidos carboxílicos en las aguas de formación, es controlada principalmente por la temperatura. Estudios previos realizados por McGowan *et al.* (1990), Stoessell y Pittman (1990) y Kharaka y Hanor (2014) han sugerido que a temperaturas por debajo de 80°C la concentración de los aniones de ácidos orgánicos es <500 mg/L, con predominio del propionato sobre el acetato. La baja concentración de estos aniones ácidos, es atribuida a la acción bacteriana que rápidamente transforman estos compuestos en metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) y otros ácidos carboxílicos. Es importante señalar, que en estas condiciones, la alcalinidad de las aguas de formación es controlada por el bicarbonato allí presente. A medida que aumenta la temperatura en los yacimientos, entre 80°C - 130°C aproximadamente, la acción bacteriana es inhibida permitiendo el aumento en la concentración de estas sustancias. Es de resaltar, que en esta zona se promueve la destrucción termal de los aniones ácidos dicarboxílicos y la formación de monocarboxílicos a expensas de los

primeros, siendo estos últimos más estables a las temperaturas mencionadas. De esta manera, el acetato se convierte en el anión más abundante, llegando a constituir más del 90% en concentración de estos fluidos, controlando la alcalinidad del sistema.

A valores de temperatura superiores a los 160 °C los aniones ácidos monocarboxílicos comienzan a ser inestables, descomponiéndose por descarboxilación y transformándose en CO₂ y gases hidrocarburos, lo que permite que la alcalinidad vuelva a ser controlada por el bicarbonato. En la figura 6 se grafica la temperatura en función de la concentración de los ácidos orgánicos, nótese la presencia de las tres zonas previamente indicadas.

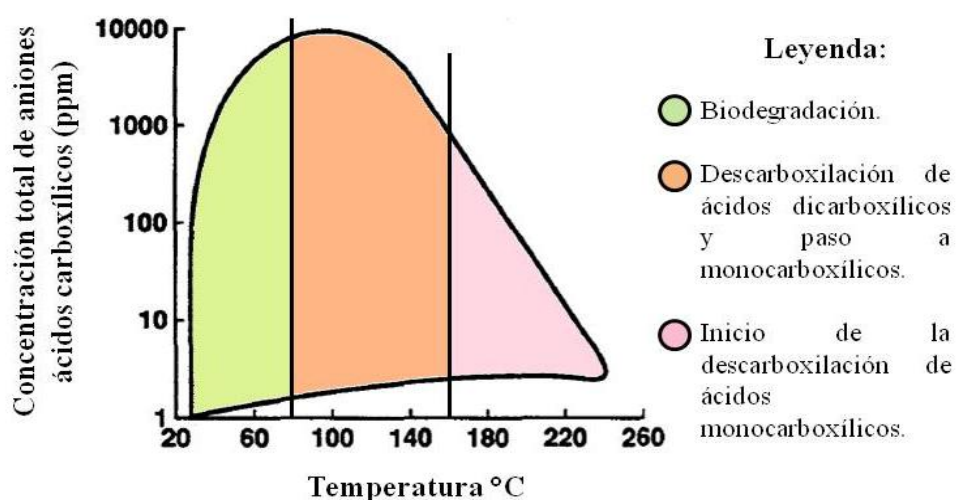
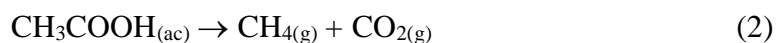


Figura 6. Desarrollo de la concentración de los ácidos carboxílicos en las aguas de formación en función de la temperatura (McGowan *et al.*, 1990).

En el mismo orden de ideas, debe mencionarse que el descenso en la concentración de los ácidos carboxílicos (RCOOH) en las aguas naturales, a temperaturas superiores a los 80°C, se debe a la descomposición de estas sustancias por medio de dos vías de reacción, que de acuerdo a McCollom y Seewald (2003) son la descarboxilación y la oxidación. Ambas vías de reacciones son descritas mediante las ecuaciones 2, 3 y 4:

La descarboxilación: promueve la generación de metano (CH₄) y dióxido de carbono (CO₂) por la pérdida de un grupo carboxílico.



La Oxidación: por su parte promueve la generación de dióxido de carbono y agua, en presencia de oxígeno como se resume en la ecuación 3. Sin embargo en acuíferos profundos, la disponibilidad de oxígeno es baja por lo que se presume que el agua en el medio es la encargada de aportar el oxígeno necesario para la realización de dicho proceso (ecuación 4).



3.2.2. Importancia del estudio del ácido acético en los yacimientos

Las investigaciones de las especies orgánicas de bajo peso molecular disueltas en las aguas de formación, comenzaron con un intenso estudio desde su primera descripción en el trabajo realizado por Carothers y Kharaka (1978) sobre las aguas de formación del campo del Valle de San Joaquín en California y en las áreas de Houston y Corpus Christi en Texas titulado “Aniones ácidos alifáticos en aguas de formación-implicaciones para el origen del gas natural”. Su investigación reportó altas concentraciones de aniones de ácidos orgánicos superiores a 10000 mg/L tanto de aniones monocarboxílicos como el acetato, propionato y butirato; así como también de aniones dicarboxílicos fundamentalmente oxalato, malonato y succinato, cuyos valores de concentración estuvieron alrededor de los 2500 mg/L.

A raíz de este descubrimiento, muchos trabajos posteriores se enfocaron en entender el comportamiento de dichos compuestos en los yacimientos, debido a su influencia en los procesos de meteorización y diagénesis que conllevan a la alteración del material original.

En este sentido, resulta claro el interés geoquímico de estas sustancias orgánicas el cual radica fundamentalmente en su rol sobre la diagénesis mineral. Los mismos pueden actuar como fuente de protones a profundidad y de esta manera controlar de forma directa o indirecta, el pH y la capacidad buffer de las aguas de formación; además, su comportamiento como agente reductor controla el estado de oxidación (Eh) de las especies metálicas contenidas en esas aguas y por tanto, la concentración de elementos multivalentes como el hierro (Fe) pueden ser descarboxilados por acción térmica o por acción bacteriana produciendo dióxido de carbono y gases hidrocarburos, por lo que pueden actuar como posible fuente de gas natural. Finalmente,

pueden formar complejos solubles con metales y con otras especies inorgánicas como Fe, Ca, Al, Pb y Zn provocando no solo un incremento en la solubilidad de los aluminosilicatos, sino también un mejoramiento de la porosidad secundaria en yacimientos de hidrocarburos como una de sus consecuencias (Kharaka, *et al.*, 1986; Stoessell y Pittman, 1990; Huang y Longo, 1992; Kharaka, *et al.*, 1993; Kharaka y Hanor, 2014).

Como ha sido mencionado en varias ocasiones, los ácidos orgánicos pueden acelerar el proceso de meteorización de minerales silicatados, para ello se ha propuesto como mecanismo la adsorción de dichos ácidos en la superficie mineral cuyo proceso puede ocurrir por varios mecanismos, como son: puente de hidrógeno, atracción electrostática, enlaces de coordinación o enlaces covalentes dativos con un grupo donador individual y por quelatación, mecanismos que son ilustrados en la figura 7. De estos las interacciones más fuertes se presentan en los últimos dos mecanismos, por lo que se espera que estas sean las formas predominantes que permitan la asociación con los iones metálicos (Pittman y Lewan, 1994).

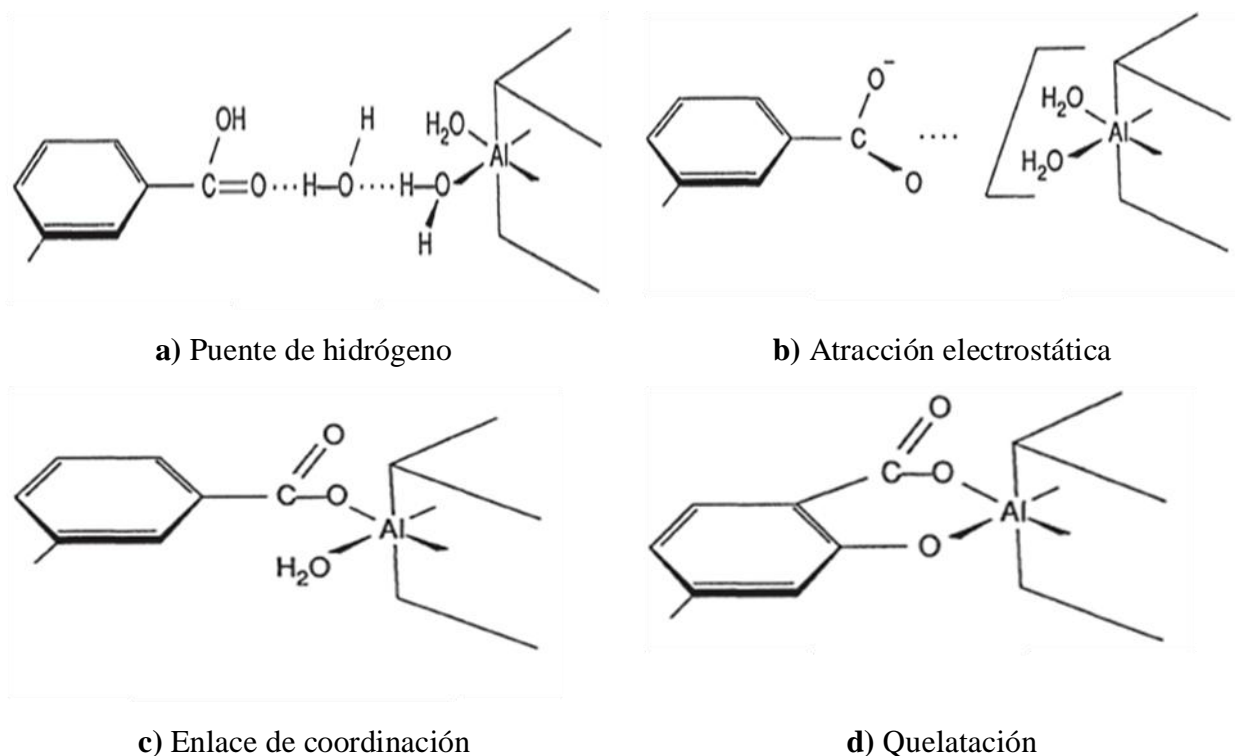


Figura 7. Mecanismos que promueven la adsorción de los compuestos orgánicos en la superficie mineral.

Se debe destacar que la formación del complejo metálico depende del pH, presencia de sales o electrolitos, grado de saturación de los sitios de enlace orgánico, la concentración y fuente de materia orgánica (Pittman y Lewan, 1994).

En otro orden de ideas, es importante señalar que Surdam y sus estudiantes fueron los primeros en darse cuenta que los ácidos orgánicos, generados por la maduración térmica de la materia orgánica, tienen el potencial de disolver los minerales incluyendo a los aluminosilicatos y crear porosidad secundaria en el subsuelo (Stoessell y Pittman, 1990; Pittman y Lewan, 1994). Antes de la publicación de este trabajo, se creía que la porosidad secundaria en los yacimientos era producida principalmente por la acción del dióxido de carbono (CO₂), considerada la forma acuosa, ácido carbónico (H₂CO₃), responsable de la promoción de la disolución de cemento carbonático, feldespatos y fragmentos de roca. Ya que al ser un ácido débil se disocia en agua liberando un protón (ecuación 5) que disminuye el pH del medio dando lugar a una solución ácida, facilitando la disolución de los minerales (Sandoval, 2000).



Esta hipótesis fue sostenida por muchos años debido a que trabajos experimentales indicaban que el CO₂ en los yacimientos podía generarse a partir de muchas fuentes entre las que se destacan la maduración térmica de la materia orgánica, la descomposición de los ácidos orgánicos, la generación biogénica del gas, la biodegradación del crudo, la actividad ígnea, reacciones metamórficas y diagénicas (Al-Shaieb y Shelton, 1981; Stoessell y Pittman, 1990). Sin embargo, estudios posteriores indicaron que la materia orgánica no contiene suficiente oxígeno para generar los grandes volúmenes de CO₂ que serían necesarios para producir la cantidad de porosidad secundaria observada en muchas cuencas de areniscas, por lo que la aparición de porosidad secundaria fue atribuida a otras sustancias como los ácidos carboxílicos, los cuales son agentes más ácidos que el ácido carbónico; además, su anión tiene la capacidad de formar complejos con los metales de los aluminosilicatos, favoreciendo aun más su disolución (Bjørlykke, 1984; Stoessell y Pittman, 1990).

El primer reporte realizado en Venezuela sobre la presencia del ácido acético en yacimientos de hidrocarburos, fue realizado por Angulo (2015) en su trabajo sobre el “Origen y evolución de aguas subterráneas profundas asociadas a yacimientos petroleros en la subcuenca suroriental del

Lago Maracaibo” en el área FRAMOLAC, cuyos núcleos han sido litológicamente reportados como arcósicos. En dicha investigación la autora muestreó 15 pozos de agua de los cuales reporta entre otros resultados, la presencia de los iones K^+ , CH_3COO^- y HCO_3^- en un intervalo de concentraciones que oscilaron entre 38 mg/L y 194 mg/L para el K^+ , entre 78 mg/L y 1748 mg/L para el HCO_3^- y entre 174 mg/L y 1243 mg/L para el caso del anión CH_3COO^- . Con estos valores fue realizado un gráfico de correlación, donde se observó una tendencia lineal para la relación K^+ - CH_3COO^- que no fue apreciada en el caso K^+ - HCO_3^- (figura 8), por lo cual Angulo (2015) concluyó que la presencia de K^+ en las aguas estudiadas es debido a la disolución del feldespató preferencialmente por la presencia de CH_3COOH , hecho que permitió inferir un proceso de generación de porosidad secundaria en el yacimiento por disolución del feldespató, como consecuencia de las interacciones fluido-roca evidenciadas en su trabajo.

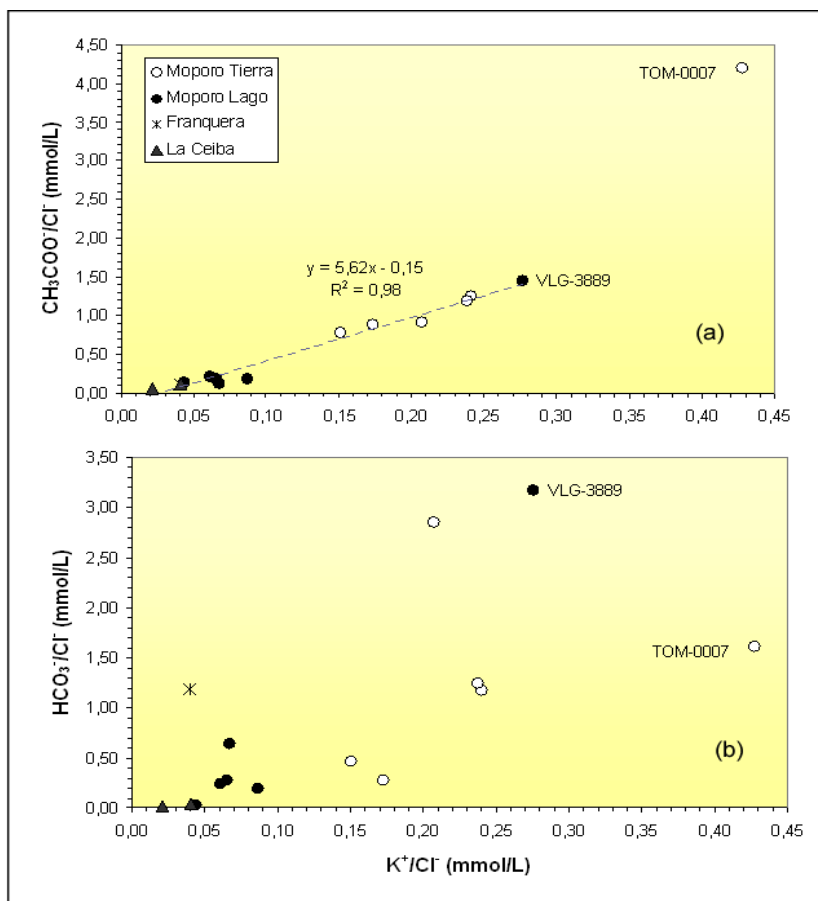


Figura 8. Relación del (a) acetato (CH_3COO^-) y (b) bicarbonato (HCO_3^-) frente al K^+ , normalizados respecto a Cl^- (Angulo, 2015).

Por último, es importante acotar, que debido a que en las aguas de formación el ácido acético es el ácido orgánico más abundante, la mayoría de los estudios experimentales se han centrado en el comportamiento del mismo y como pueden afectar la diagénesis de los minerales (Sandoval, 2000).

En la actualidad, los trabajos referentes a este tema se han centrado en comprender el proceso de disolución de los feldespatos tanto como un mineral individual que como en una roca consolidada, en contacto con soluciones de ácidos orgánicos comunes presentes en las aguas de formación, para así comprender los factores que influyen en la disolución del mineral y contribuyen al desarrollo y evolución de la porosidad secundaria, entre los que se incluyen la temperatura, el pH y la composición de la solución en contacto con dicho material (Yang *et al.*, 2015). Algunos ejemplos son el trabajos de Yang *et al.* (2013) sobre “Interacción estructural-dependiente entre feldespato alcalino y compuestos orgánicos: Implicaciones para las reacciones en el secuestro geológico del carbón” donde se evaluó el efecto del acetato y el oxalato bajo condiciones de secuestro de carbono geológico (100 atm de CO₂ y 90°C) en la disolución mineral; encontrando que el oxalato mejora la disolución del feldespato y que el grado de orden del enlace Al-Si puede afectar la disolución del feldespato. Y el trabajo de Yang *et al.* (2015) sobre “Disolución de la arcosa en una solución de ácido acético diluido bajo condiciones relevantes a la diagénesis profunda” en el cual se apreció la disolución de la arcosa en contacto con una solución de ácido acético, variando condiciones como temperatura, pH, relación masa de roca-agua, y tamaño de grano, encontrando diferencias en el grado de liberación de algunos de los elementos mayoritarios constituyentes del mineral cuando son modificadas algunas de estas condiciones.

3.3. Sulfuro de hidrógeno

El sulfuro de hidrógeno (H₂S) es un hidrácido unido de manera covalente por fuerzas de van der Waals tipo dipolo-dipolo; conocido también como ácido sulfhídrico, gas sulfhídrico o hidrógeno sulfurado. Este gas es más pesado que el aire, inflamable, incoloro, tóxico, con un límite de tolerancia de 20 ppm, causante de daños importantes sobre las tuberías e instalaciones mecánicas de los pozos por corrosión de las mismas si no se toman las medidas adecuadas; además, es

reconocido fácilmente por su olor desagradable típico de la materia orgánica en descomposición (López y Alberdi, 1997; Brown *et al.*, 2004; Batiz, 2014).

Algunas de las propiedades fisicoquímicas del sulfuro de hidrógeno pueden ser observadas en la tabla 3.

Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas del ácido sulfhídrico (Brown, 2004; Lide, 2005).

Propiedades	Datos
Punto de ebullición	-59,55°C
Punto de fusión	-85, 5 °C
Densidad relativa en agua	1,393 g/L
Solubilidad	Soluble en agua
Constante de acidez (Ka ₁ - Ka ₂)	9,6 x 10 ⁻⁸ – 1,3 x 10 ⁻¹⁴
Temperatura crítica	100,35°C (Brown)
Presión crítica	-184,25°C (Brown)

En el ambiente natural el H₂S puede provenir de los yacimientos petroleros, gas natural, gases volcánicos y aguas termales; así como también como uno de los productos de la descomposición bacteriana de la materia orgánica con compuestos azufrados, en ambientes ausentes de oxígeno. Se debe destacar, que este gas tiene la capacidad de reaccionar con los cationes metálicos, principalmente los metales de transición insolubles en agua, para generar sus correspondientes sulfuros (Barrios, 2009).

Por otra parte, es de interés conocer que en los yacimientos de hidrocarburos el sulfuro de hidrógeno puede estar presente en forma gaseosa libre, como gases ácidos o sulfurosos o puede hallarse disuelto en los crudos y/o aguas de formación; además suele estar asociado al gas seco principalmente metano y a otra serie de gases minoritarios como el dióxido de carbono (CO₂) y el nitrógeno (N₂) (López y Alberdi, 1997). Frecuentemente puede clasificarse junto con el CO₂, N₂, He y vapor de agua, entre otros, como un gas no hidrocarburo (McCain, 1990; Batiz, 2014). En la tabla 4 se aprecia la abundancia relativa de algunas de estas especies gaseosas en dicho sistema.

Tabla 4. Abundancia relativa de CO₂, N₂ y H₂S en yacimientos petroleros (Hyne, 2001).

Gases no hidrocarburos	Rango de concentración
Nitrógeno (N ₂)	Traza – 15%
Dióxido de carbono (CO ₂)	Traza – 5%
Sulfuro de hidrógeno (H ₂ S)	Traza – 3%

Nota: el CO₂ y el H₂S, son los gases de origen natural típicos encontrados en los yacimientos petroleros (McCain, 1990).

Por su parte, este gas puede ser generado y ser liberado al ambiente natural a través de reacciones químicas como aquellas promovidas en los procesos industriales para la fabricación de curtido y manufactura de pieles, producción y refinación de petróleo, fabricación de pasta de papel, celofán, fibras sintéticas y fieltros, entre otras, por lo que es importante controlar su emisión (Hyne, 2001).

3.3.1. Origen y comportamiento del H₂S en la industria petrolera

Diversos autores como Talukdar *et al.* (1989) y López y Alberdi (1997) consideran tres mecanismos principales para la generación de H₂S de manera natural en los yacimientos petroleros, estos son: 1) reducción microbial del sulfato; 2) descomposición térmica de los compuestos orgánicos con azufre; y 3) reducción termoquímica del sulfato.

1. *Reducción microbial del sulfato:* este mecanismo es promovido por la acción de bacterias sulfato-reductoras (*desulfovibrios*) las cuales utilizan el oxígeno del sulfato (SO₄²⁻) y reducen el azufre a S²⁻ bajo condiciones anaeróbicas (Tissot y Welte, 1984). Este proceso que produce menos del 5% del gas en los yacimientos, suele ocurrir bajo la interface agua sedimento. La reducción microbial del sulfato es favorecida a temperaturas bajas menores a los 80°C permitiendo esto el desarrollo bacteriano; así como también por la disponibilidad de sulfato en el medio y de las bacterias reductoras del mismo, disponibilidad tanto de materia orgánica como de nutrientes inorgánicos; finalmente, por condiciones anaeróbicas en el ambiente de sedimentación (Tissot y Welte, 1984; López y Alberdi 1997).

Dentro de este orden de ideas es importante mencionar que la mayor parte de H₂S generado por la reducción microbiana del sulfato durante el tiempo de depositación de los sedimentos y/o durante un estado diagenético muy temprano; es convertido rápidamente en otras formas azufradas, ya sea por reacción con la materia orgánica o con metales para la formación de sulfuros, como la pirita (FeS₂); siendo este último aspecto mucho más efectivo en rocas siliciclásticas que en yacimientos carbonáticos, debido a la presencia de elementos calcófilos como el hierro (Talukdar *et al.*, 1989; López y Alberdi 1997; López, 2013).

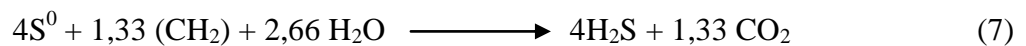
2. *Descomposición termoquímica de compuestos orgánicos con azufre*: el H₂S en este mecanismo puede generarse como consecuencia del craqueo térmico de los compuestos orgánicos de azufre, presentes en la roca fuente o el craqueo térmico del petróleo. Es importante mencionar que la cantidad de H₂S que pueda generarse por esta vía, la cual no suele sobrepasar el 5%, dependerá de la cantidad de azufre inicial que contenga la materia orgánica de origen. Por otra parte, la descomposición termoquímica de compuestos orgánicos con azufre depende de la temperatura del yacimiento y el tiempo que se mantengan estas temperaturas en el yacimiento (Talukdar *et al.*, 1989, López y Alberdi 1997). Se debe mencionar, que esta reacción ocurre en yacimientos profundos evaporíticos o carbonáticos, lo que puede llevar a la destrucción completa del petróleo (Zhu *et al.*, 2010).
3. *Reducción termoquímica del sulfato*: este mecanismo involucra la reducción de sulfatos a altas temperaturas para obtener H₂S y CO₂. Este sulfato puede estar contenido en las aguas de formación y en los crudos, aunque suele hallarse como anhidrita (CaSO₄) que precipita como yeso que con el soterramiento sufre deshidratación. Es importante mencionar que esta es la vía de reacción que contribuye con la mayor generación de H₂S en los yacimientos, siendo esta mayor al 10%, debido a que las capas de anhidrita son grandes depósitos del reactivo limitante (SO₄²⁻). Por otra parte, la reducción termoquímica del sulfato depende de la temperatura que de acuerdo a Zhu *et al.* (2010) debe oscilar entre 120°C – 200°C, por lo cual en yacimientos con temperaturas inferiores la presencia de este gas puede ser atribuida a la migración del mismo desde yacimientos más profundos; así como también son necesarios la presencia de abundante SO₄²⁻ proveniente

ya sea de la litología del yacimiento o contenida en las aguas de formación, y traza de H₂S proveniente de otras fuentes (López y Alberdi, 1997).

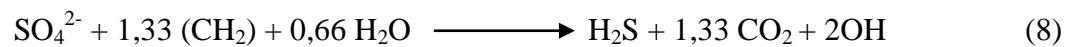
El mecanismo de generación de H₂S por esta vía de acuerdo Talukdar *et al.*, (1989) sigue las reacciones 6, 7 y 8.



Reacción de sulfuro de hidrógeno con sulfato



Oxidación de los hidrocarburos por el azufre elemental



Reacción neta

Es importante señalar que la materia orgánica sola en ausencia de H₂S no produce la reducción del sulfato a menos que existan temperaturas extremadamente altas.

3.3.2. Importancia del estudio del H₂S en los yacimientos

Muchas veces la presión natural del yacimiento no es suficiente para permitir la extracción total del petróleo, por lo cual son empleados otros mecanismos para su obtención. Estos métodos de recuperación permiten la extracción de hidrocarburos en aquellos yacimientos que han agotado su energía para la producción natural, los mismos se dividen en primarios, secundarios y terciarios. Dependiendo de cuales sean las características del yacimiento se procederá a aplicar uno u otro método.

Dentro de estos procesos de recuperación la inyección de vapor, uno de los métodos de recuperación terciaria, favorece la generación de sulfuro de hidrógeno, especialmente en yacimientos de crudos pesados y extrapesados ya que se induce una reacción química conocida como acuatermolisis, por la inyección de vapor de agua a altas presiones. La ocurrencia de este gas se ha convertido en un problema para la industria petrolera debido a que su presencia

incrementa los riesgos en la producción debido a su toxicidad, corrosividad y al daño ambiental que puede generar su liberación en superficie; por lo tanto, se ha hecho importante entender el origen del H₂S en los yacimientos, principalmente a causa del citado proceso y como podría disminuirse su generación (Zhu *et al.*, 2010; Moreno, 2012).

De este modo, trabajos como los de Zhu *et al.* (2010) han evaluado la generación de H₂S por inyección de vapor, en crudos pesados de la cuenca Liaohe en China a 100 metros de profundidad en un área piloto, con un contenido inicial aproximado de 0,31% de azufre y un intervalo de temperatura de 36,0°C a 43,6°C. En esta investigación los autores que trabajan a temperaturas de 300°C por 25 horas, encuentran que la inyección de vapor favorece la generación del gas por reducción termoquímica del sulfato más que por la descomposición de compuestos organosulfurados, encontrando después de los días de trabajo, una alta concentración de dicho gas ácido (más del 3% se produjo como gas asociado).

Por su parte, Venezuela representa el país con la mayor cantidad de reservas de hidrocarburos probadas a nivel mundial siendo en su mayoría crudos pesados y extrapesados, por lo que la extracción del mismo representa un reto debido a su alta viscosidad, evidenciando la necesidad de la aplicación de métodos alternativos para su obtención, entre los que destacan los métodos de recuperación mejorada. De estos, la inyección de vapor es uno de los más utilizados, sin embargo este proceso ha comenzado a ser poco rentable entre otros aspectos porque tiene como efecto secundario, la generación de sulfuro de hidrógeno; por ello se ha hecho necesaria la búsqueda de fluidos alternativos que permitan alcanzar los mismos niveles de producción a un costo ambiental y económico menor (Moreno, 2012).

Trabajos como los de Moreno (2012) han evaluado la factibilidad de la inyección de nitrógeno, sobrecalentado como mecanismo para la recuperación térmica de crudos pesados. Para evaluar este punto, esta autora empleó un simulador digital para predecir cómo se vería afectado el sistema por un proceso de inyección continua, encontrando de manera general que el nitrógeno es capaz de otorgar la energía suficiente para calentar el crudo y disminuir su viscosidad.

En otro orden de ideas, es conveniente indicar en este punto, que una de las especies químicas minerales a emplear en este proyecto es el feldespató el cual forma parte de la roca reservorio descrita como arcósica y subarcósica de la Formación Misoa (Laya, 2012), por lo tanto a

continuación se explicará su origen y algunas alteraciones dentro del sistema que se ha ido mencionando.

3.4. Feldespatos

La corteza terrestre está constituida por un conjunto de elementos bajo condiciones físico-químicas particulares de pH, Eh, presión, temperatura, profundidad, concentración de oxígeno presente, entre otros que se unen en diferentes proporciones, facilitando la existencia de una amplia gama de minerales; estos a su vez bajo condiciones apropiadas, se unen para formar la variedad de rocas existentes en dicha corteza terrestre.

Estos grupos de minerales se ordenan dentro de un sistema de clasificación conocido como “Sistema de Clasificación de Strunz”, el cual fue creado por el mineralogista alemán Karl Hugo Strunz en 1938. Este sistema ha sido modificado a lo largo de los años, cuya última versión fue realizada por la Asociación Mineralógica Internacional (IMA) en el 2004 (International Mineralogical Association, sf; Mills *et al.*, 2009; Barthelmy, 1997-2014; Nickel y Nichols, 2009). Dicho sistema distingue diez clases de minerales, de acuerdo a la composición química y estructura cristalina de los mismos, a saber: elementos, sulfuros y sulfosales, haluros, óxidos e hidróxidos, carbonatos y nitratos, boratos, sulfatos, fosfatos, silicatos y compuestos orgánicos.

- I. *Elementos*: se incluyen metales nativos, aleación de metales, metaloides, metales no puros, carburos, siliciuros, nitruros y fosfuros.
- II. *Sulfuros y sulfosales*: se incluyen minerales con el ión sulfuro (S^{2-}), seleniuros, telurios, arseniuros, antimoniuros, bismutiuros, sulfoarseniuros y sulfosales.
- III. *Haluros*: incluye los halogenuros simples y complejos, con o sin H_2O , derivados oxihaluros, hidroxihaluros y haluros con doble enlace.
- IV. *Óxidos e hidróxidos*: representados por óxidos, hidróxidos, vanadatos, arsenitos, antimonitos, bismutitos, sulfitos, selenitos, telurios y yodatos.
- V. *Carbonatos y nitratos*: constituidos por carbonatos, uranilo-carbonatos y nitratos.
- VI. *Boratos*: Constituido por minerales que presenten al ión borato (BO_3^{3-}) en su estructura. Representado por boratos, boratos hidroxilados y haluro-boratos.
- VII. *Sulfatos*: Incluye a los sulfatos, selenatos, teluratos, cromatos, molibdatos y wolframatos

- VIII. *Fosfatos*: Constituido por fosfatos, arseniatos y vanadatos.
- IX. *Silicatos*: Representan la clase mineral más importante de la corteza terrestre, cerca del 90% de esta se encuentra constituida por silicatos. Estos se subdividen de acuerdo a la estructura cristalina adoptada en nesosilicatos, sorosilicatos, ciclosilicatos, inosilicatos, filosilicatos, tectosilicatos, silicatos no clasificados y germanatos.
- X. *Compuestos orgánicos*: Comprenden las sales y los ácidos orgánicos que se encuentren presentes en las minas y los hidrocarburos.

Con base en la clasificación anterior, los feldespatos considerados la especie mineral de interés para este trabajo, se ubican dentro de la clase de los silicatos y la subclase tectosilicatos. Esta subclase comprende cerca de las tres cuartas partes de la corteza terrestre, debido a que están presentes tanto en rocas ígneas, como metamórficas y sedimentarias. Los mismos, están constituidos por una armazón tridimensional de tetraedros SiO_2 enlazados entre sí a una relación Si:O de 1:2 (figura 9).

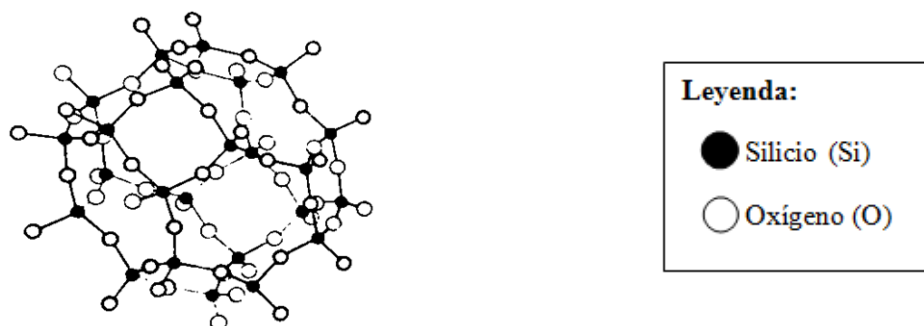


Figura 9. Armazón tridimensional de un tectosilicato (Dana y Hurlbut, 1960).

Este armazón puede variar en cuanto a la presencia del silicio en la estructura, debido a que el ión Si^{4+} puede ser reemplazado por Al^{3+} , ocasionado por la similitud de sus radios iónicos ($0,50\text{\AA}$ aluminio $0,041\text{\AA}$ silicio) y sus cargas (+4 silicio y +3 aluminio). Este ión también puede ser reemplazado en ocasiones por Fe^{3+} , Ti^{3+} y B^{3+} . Al producirse el reemplazo, la estructura cristalina genera un déficit de carga que se compensa con la entrada de cationes como K^+ , Na^+ , y Ca^{2+} y menos común Ba^{2+} , Sr^{2+} , Rb^+ y Cs^+ (Dana y Hurlbut, 1960; Hurlbut y Klein, 1977).

Dentro de la subclase de los tectosilicatos, los feldespatos se encuentran dentro del grupo de los feldespatos, los cuales a su vez se subdividen, según Dana y Hurlbut (1960) en dos series: Serie de los feldespatos potásicos, que incluye al microclino $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$, la ortosa $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ y la

sanidina $K Na(AlSi_3O_8)$; mientras que la serie de los feldespatos calco-sódico está conformada por las plagioclasas, que abarca desde la anortita ($Ca (Al_2Si_2O_8)$) hasta la albita ($Na (AlSi_3O_8)$), y por la danburita $Ca (B_2Si_2O_8)$

En el presente estudio, la serie de interés es la de los feldespatos lo que justifica la importancia de entender su comportamiento en el ambiente exógeno.

3.4.1. Comportamiento del feldespato potásico en el ambiente exógeno

De acuerdo a la Serie de reacción de Bowen mostrada en la figura 10, el grupo de los feldespatos se presenta a lo largo de toda la serie, pudiendo estar presente tanto en magmas poco diferenciados, específicamente los ultramáficos, como en magmas con un alto grado de diferenciación, es decir del tipo félsico.

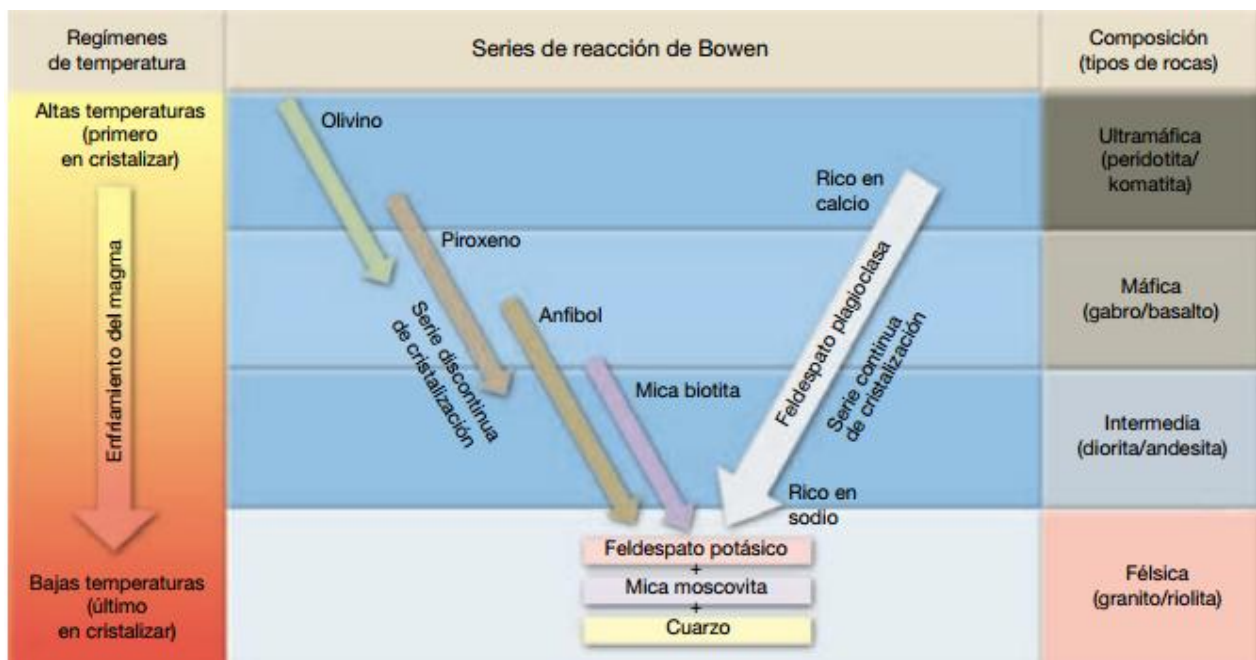


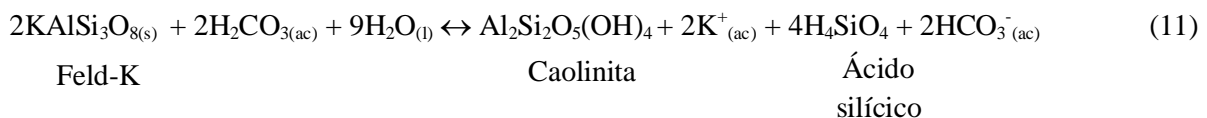
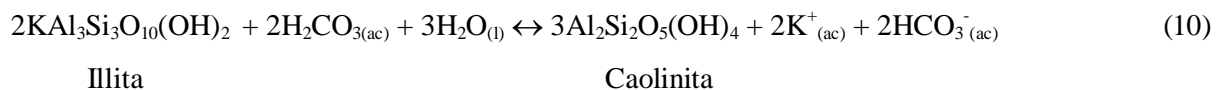
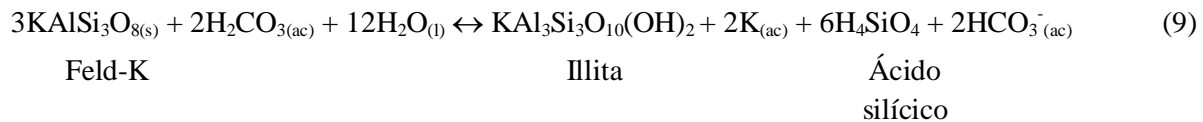
Figura 10. Serie de Reacción de Bowen (Tarbuk y Lutgens, 2009).

En el ambiente exógeno la alteración de los minerales se lleva a cabo dependiendo de la estabilidad que presenten en el medio; de esta manera, se tiene que aquellos minerales desarrollados a inicio de la Serie de Reacción de Bowen, serán alterados con mayor facilidad que aquellos ubicados en los últimos estadios de la misma, debido a que las condiciones de presión y temperatura en el ambiente superficial, son diferentes a aquellas que prevalecieron durante su

desarrollo; por tanto, es de esperar que la serie de los feldespatos calco-sódico (plagioclasas) sea menos estable que la serie de los feldespatos potásicos en el ambiente superficial. Adicionalmente, la serie de los feldespatos potásicos también será alterada debido a que estos minerales son inestables física y químicamente en el ambiente exógeno, pero en menor medida que las plagioclasas, por tanto tienden a hidrolizarse y ser transformados a minerales secundarios tipo arcillas, para alcanzar nuevamente un estado de equilibrio bajo las nuevas condiciones fisicoquímicas del ambiente superficial.

Por otra parte, es posible encontrar granos de feldespatos sin alterar en el ambiente exógeno, para ello se necesita que las condiciones imperantes sean de rápida erosión y depositación, corta distancia de transporte, entre otros aspectos; es decir, que la meteorización física predomine sobre la meteorización química, situación que ocurre en zonas de subducción y colisión entre placas litosféricas (Sandoval, 2000).

Como fue mencionado con anterioridad, la hidrólisis del feldespato potásico promueve la formación de minerales secundarios como arcillas tipo caolinita e illita, bajo condiciones de acidez y valores bajos de sólidos disueltos, así como la puesta en solución de K^+ y H_4SiO_4 . Este proceso fue descrito por Sandoval (2000) a través de las reacciones 9, 10 y 11.

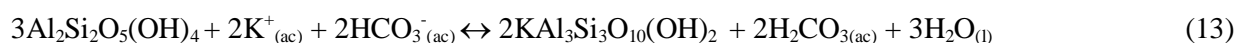


Bjørlykke (1998) y Franks y Zwingmann (2010) señalan que la diagénesis del feldespato potásico en los yacimientos de arenisca causada por el aumento de la temperatura por soterramiento, promueve un proceso conocido como illitización, en el cual dicho mineral es transformado en caolinita y luego a illita, siendo la primera arcilla un producto inestable formado durante la diagénesis temprana, que será convertido posteriormente en illita, la cual es más estable

térmicamente que la caolinita. Estos autores, describen el proceso anterior mediante las ecuaciones 12 y 13, e indican que estas reacciones se favorecen en los yacimientos de areniscas a profundidades cercanas a los 4 Km correspondientes a un intervalo de temperatura entre 120-140°C.



Feld-K	Illita	Ácido silícico
--------	--------	-------------------



Caolinita	Illita
-----------	--------

Sandoval (2000) indica que durante el proceso de alteración de los feldespatos potásicos conocido como disolución incongruente, también se favorece la generación de arcillas de tipo esmectita ($\text{KNaCa}_2\text{Mg}_4\text{Fe}_4\text{Al}_{14}\text{Si}_{18}\text{O}_{100}(\text{OH})_{20} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), la cual es un grupo de minerales de arcilla que se caracterizan por tener una estructura cristalina (2:1), donde una lámina con coordinación octaédrica de Al^{3+} , se encuentra entre dos láminas de coordinación tetraédrica de Si^{+4} . En estas pueden ocurrir sustituciones del Al^{3+} por el Fe^{2+} , Mg^{2+} o Zn^{2+} , resultando esto en una carga negativa que se balancea con otros cationes como Na^+ , K^+ y Ca^{2+} dando lugar a la formación de una amplia variedad de minerales. Este grupo está representado por especies minerales como la montmorillonita, beidelita, nontronita, hectorita, saponita, estevensita y vermiculita; de estos, el tipo de arcilla más común es la montmorillonita $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Durante el proceso de diagénesis y con el incremento del soterramiento, la temperatura y la presencia de cationes de K^+ en el fluido de poro, los minerales del grupo de la esmectita tienden a desaparecer gradualmente. Esta desaparición da lugar a la formación de arcillas de capas mixtas de tipo illita/esmectita o clorita/esmectita (Sandoval, 2000).

La formación de arcillas debido a la hidrólisis del feldespato potásico, es de interés para la industria petrolera debido a que estos aluminosilicatos influyen de manera significativa en la calidad del yacimiento, ya que es una de las primeras causas de la formación de porosidad secundaria por disolución y disminución de la permeabilidad por la posterior precipitación de minerales de arcillas y sílice amorfa; por lo que pueden afectar la acumulación de crudo en el yacimiento y el proceso de extracción del petróleo.

3.4.2. Importancia del estudio del feldespato en yacimientos petroleros

En la literatura han sido reportados estudios sobre la disolución de los feldespatos, particularmente enfocados en la importancia que presenta este proceso en cuanto a la generación de porosidad secundaria en yacimientos de hidrocarburos.

Los yacimientos de origen siliciclástico, litológicamente formados por areniscas que contienen cuarzo y feldespato representan aproximadamente el 60% de los yacimientos a nivel mundial; mientras que el restante 40%, está dividido en un 30% representados por los carbonatos y el 10% de los reservorios de crudo han sido identificados en fracturas de esquistos, rocas ígneas, y metamórficas. Por ello el conocimiento sobre la destrucción, formación, naturaleza y distribución de las porosidades y permeabilidades de estos yacimientos, es de utilidad para comprender la acumulación, extracción y recuperación de los hidrocarburos, incluyendo a aquellos agentes de recuperación adecuados para estimular la obtención del crudo (Sandoval, 2000; Tissot y Welte, 1984).

Estudios previos sobre la formación de porosidad secundaria, solían enfocarse en la disolución de minerales carbonáticos que forman parte de la roca, ya sea como cemento, matriz y/o granos del esqueleto, debido a que se consideraba que la contribución de los feldespatos en la generación de porosidad secundaria no era significativa (Schmidt y McDonald, 1977 tomado de Wilkinson *et al.*, 2001). Sin embargo, investigaciones realizadas en las últimas décadas han indicado que la disolución de los feldespatos, puede dominar volumétricamente debido a la composición mineralógica de la roca yacimiento (Harris, 1992).

En ese sentido, trabajos recientes se han enfocado en comprender el proceso de disolución del feldespato, por ejemplo en contacto con ácidos orgánicos tanto monocarboxílicos como dicarboxílicos, debido a que se ha demostrado que a mayor número de grupos funcionales tipo carboxílicos incrementa la disolución mineral (Blake y Walter, 1996; Yang *et al.*, 2013). Adicionalmente, en estos estudios también se ha tomado en consideración la cinética de la reacción que depende en gran medida del orden de la estructura mineral, teniéndose una mayor disolución cuando el arreglo mineral es bajo, ya que a menor orden la alteración del mineral ocurre más rápidamente; esto es debido a la mayor reactividad de los enlaces Al-O-Si y Al-Si para el caso de los aluminosilicatos (Yang *et al.*, 2013).

Por otra parte, el estudio de la disolución del feldespato potásico constituyente mayoritario de las areniscas tipo arcosa de la zona Suroriental de la Formación Misoa, Estado Trujillo, en el Campo Moporo Tierra, producto de la interacción con las especies químicas disueltas presentes en las aguas de formación no ha sido estudiado. Esto evidencia la necesidad de evaluar el sistema de reacción, simulando condiciones como la temperatura y presión características de los yacimientos petroleros de esta zona, adicionando un mineral de feldespato potásico, ácido acético (CH_3COOH) y sulfuro de hidrógeno (H_2S), con el objetivo de comprender el proceso de disolución en un sistema monomineralógico.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Con el propósito de alcanzar los objetivos propuestos, seguidamente se describe la secuencia de pasos realizadas para el desarrollo de la metodología experimental. Esta sección fue dividida en 3 etapas; a saber: etapa de documentación, referida a la recopilación de información sobre las técnicas y los experimentos previos realizados sobre el tema bajo estudio; selección de la muestra a estudiar y la etapa de laboratorio, donde se indica todo lo asociado a la metodología y a las técnicas seguidas para el desarrollo del presente trabajo de investigación.

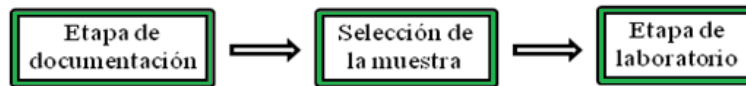


Figura 11. Esquema general de la metodología experimental

4.1. Etapa de documentación

Esta etapa consistió en la recopilación de la información necesaria, sobre el tema de estudio, así como a la preparación del diseño experimental, que incluyó los materiales y reactivos necesarios para llevar a cabo los ensayos de laboratorio.

4.2. Selección de la muestra a estudiar

La muestra de feldespato potásico empleada para realizar los ensayos de laboratorio, provino de la selección manual de dichos cristales a partir de la roca, por medio de un proceso conocido como picking. Dicha roca es descrita como félsica plutónica, con un grado de cristalinidad tipo holocristalina, de textura fanerítica, granítica y pegmatítica ya que posee granos grandes mayores a 1cm, inequigranular, con cristales subhedrales e hipidiomórficos (figura 12), obtenida de una empresa granitera ubicada en la urbanización Industrial Kerch, en San Antonio de Los Altos, Estado Miranda



Figura 12. Muestra de roca félsica para los análisis

Esta especie mineral fue escogida debido a que el sistema bajo análisis (área de FRAMOLAC, de la Formación Misoa), esta litológicamente constituido por rocas sedimentarias tipo arcosa, subarcosa y cuarzoareniscas (Laya, 2012), caracterizadas en su mayoría por estar constituidas en más de un 50% de feldespatos; por tal motivo y debido a que el sistema bajo consideración no ha sido estudiado se propuso antes de evaluar un ambiente más complejo, conocer el comportamiento en un sistema monomineralógico, simulando algunas condiciones de yacimiento; esto justifica el propósito de trabajar con el mineral.

4.3. Etapa de laboratorio

En esta etapa fueron establecidos los pasos a seguir en la preparación de las muestras, así como la metodología para la identificación de la fase acuosa y la fase mineral. La figura 13 muestra el esquema general seguido en la investigación.

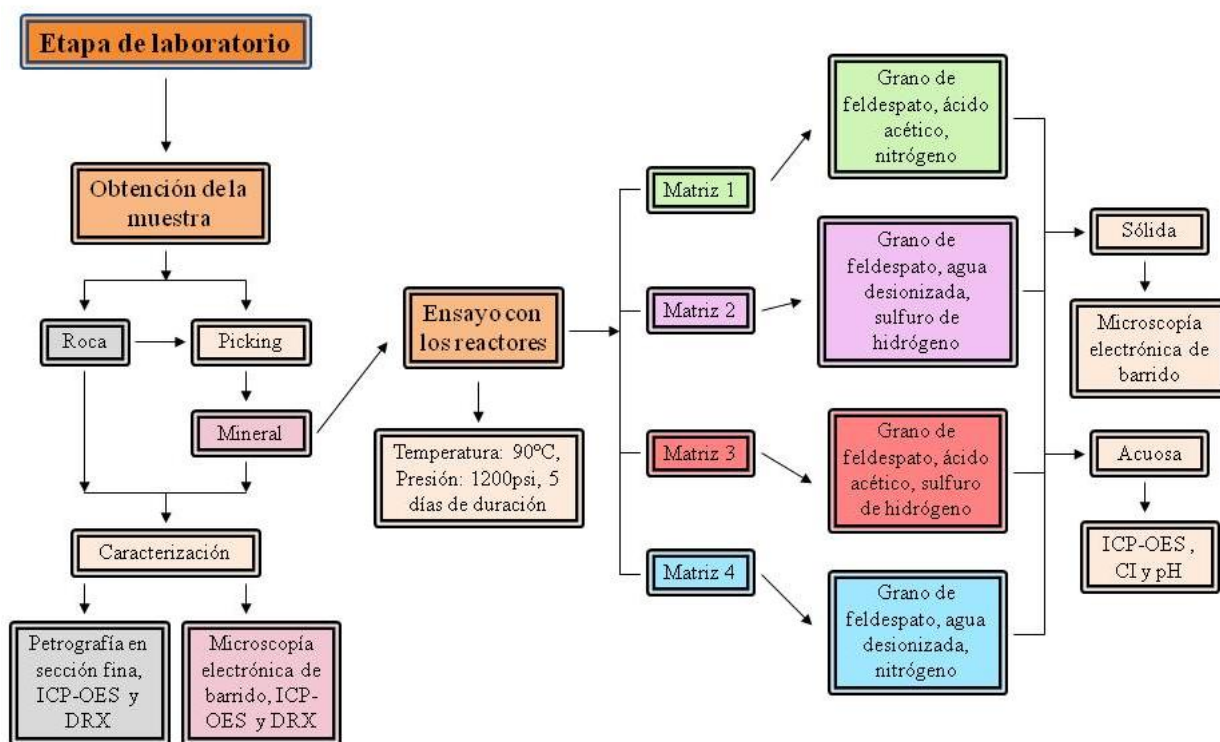


Figura 13. Esquema general de los pasos de la etapa de laboratorio

4.3.1. Obtención de la muestra

Antes de proceder a la ejecución del trabajo fue realizada una caracterización del material de partida, siguiendo el esquema de la figura 14. Obsérvese que para describir la roca fueron empleadas técnicas como petrografía en sección fina, ICP-OES para la descripción química y DRX para identificar las facies minerales presentes; mientras el mineral obtenido del picking, fue descrito empleando ICP-OES, DRX y microscopía electrónica de barrido, esto para observar cambios en la morfología del mineral una vez finalizados los ensayos de laboratorio.

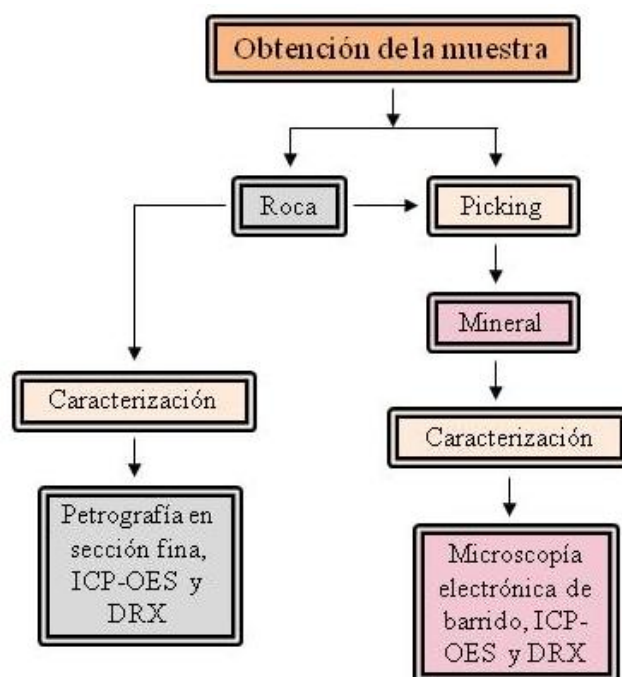


Figura 14. Esquema de los pasos para la obtención de la muestra.

4.3.1.1. Análisis de la roca

Como fue previamente indicado, se emplearon diferentes técnicas para describir el material de partida, por lo cual se ha hecho pertinente subdividir esta sección de acuerdo a las técnicas que se implementaron para ello.

4.3.1.1.1. Petrografía en sección fina

El reconocimiento de los minerales formadores de roca en muestras de mano permite de manera general caracterizar una roca, esta descripción mejora cuando se realiza una sección fina de la

roca de interés y mediante un microscopio se confirma o revisa la identificación preliminar, esto como consecuencia del mayor detalle que se alcanza con el aumento que presenta cada objetivo del microscopio. Para dicho estudio se emplea un microscopio petrográfico, el cual utiliza luz polarizada (plana y con planos cruzados) para examinar granos minerales transparentes en sección fina haciendo énfasis en las propiedades ópticas propias de cada uno de ellos. El desarrollo de esta técnica ha permitido a lo largo de los años, no solo una mejor caracterización de los tres tipos de roca, entiéndase ígneas, metamórficas y sedimentarias, sino también, entre otros parámetros reconocer aspectos texturales y diagenéticos de las mismas (Hibbard, 1995; Kerr, 1965).

En el mismo orden de ideas, el análisis petrográfico en sección fina de la roca bajo estudio, se realizó con el propósito de identificar los minerales formadores que la constituyen, así como su textura, esto permitió reconocer el tipo y génesis de la roca.

En primer lugar se realizó una observación completa de la sección fina con el objetivo de 2,5X, para tener una idea general de los minerales presentes y de las posibles texturas; posteriormente, se procedió a su identificación y se tomaron fotografías de algunos de ellos tanto con nicoles cruzados como en paralelo, dichas imágenes se encuentran en el apéndice A1.

Para llevar a cabo este análisis, se empleó un microscopio de luz polarizada marca Zeiss modelo ax10skop40 ubicado en el Laboratorio de Petrografía, Sala de Microscopios “Dr. Max Furrer” de Intevep, filial de PDVSA, S.A (figura15).



Figura 15. Microscopio de luz polarizada

Las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo el análisis de la sección fina se especifican en el apéndice A1.

4.3.1.1.2. Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES)

La espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado o ICP-OES por sus siglas en inglés, es una técnica espectrométrica destructiva, la cual se emplea para la identificación de alrededor 60 elementos de la tabla periódica en concentraciones hasta ppb (partes por billón). Esta técnica permite identificar cualitativa y cuantitativamente las especies químicas o iones presentes en muestras disueltas o en suspensión en solventes acuosos u orgánicos, debido a la excitación de estos a un estado electrónico superior por absorción de energía. Cuando estas especies excitadas regresan a su estado basal (donde son más estables), emiten un fotón como resultado de la pérdida de dicha energía, cuya intensidad es equivalente al salto cuántico del electrón cuando fue excitado. La energía requerida para excitar un átomo o ión depende de sus características propias por lo que es posible identificarlo (Boss *et al.*, 2004; Skoog *et al.*, 2008).

En la investigación la técnica de ICP-OES se empleó para conocer la composición química de las muestra de roca en cuanto a la determinación de los elementos como Al, Si, Fe, Mg, Na, K, Ca y S se refiere. Esta determinación se llevo a cabo atendiendo a la norma ISO 11885 y usando un equipo de espectroscopía óptica con plasma inductivamente acoplado marca Varian modelo Vista-MPX, ubicado en el Laboratorio de Espectroscopía Atómica de Intevep, filial de PDVSA, S.A (figura 16).



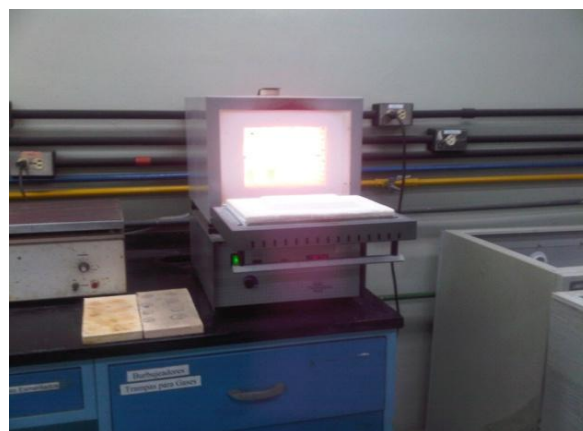
Figura 16. Equipo de ICP-OES

Las condiciones bajo las cuales se ejecutó el análisis de las muestras se especifican en el apéndice B1.

Para llevar a cabo la determinación de los elementos mencionados en la roca, fue necesario realizar una fusión alcalina para obtener en solución las especies químicas que componen a la muestra facilitando así su determinación a través de la técnica ICP-OES. Para ello, se siguió el método modificado de Liberatore (1993) ampliado en el apéndice C1, el cual se basa en la transformación de sólidos cristalinos a estructuras menos ordenadas que son fácilmente solubles en medio ácido y a altas temperaturas, con la ayuda de un fundente como metaborato de litio (LiBO_2). Para lograr fundir la muestra se empleó una mufla marca furnace 48000 observada en la figura 17.



a) Mufla cerrada



b) Mufla abierta a altas temperaturas

Figura 17. Mufla empleada en los ensayos

4.3.1.1.3. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica espectroscópica no destructiva, empleada para identificar las estructuras de productos naturales complejos como minerales, vitaminas y esteroides, entre otros. Este método analítico proporciona información tanto cualitativa como semicuantitativa sobre los compuestos presentes en una mezcla sólida, con base en la distribución y la separación de los átomos del material cristalino a ser analizado, esto debido a que cada sustancia cristalina presenta un patrón único de difracción (Skoog *et al.*, 2008).

En este sentido, la aplicación de la técnica de DRX usando el método del polvo cristalino, permitió identificar las fases minerales presentes. Para llevar a cabo este análisis se utilizó el

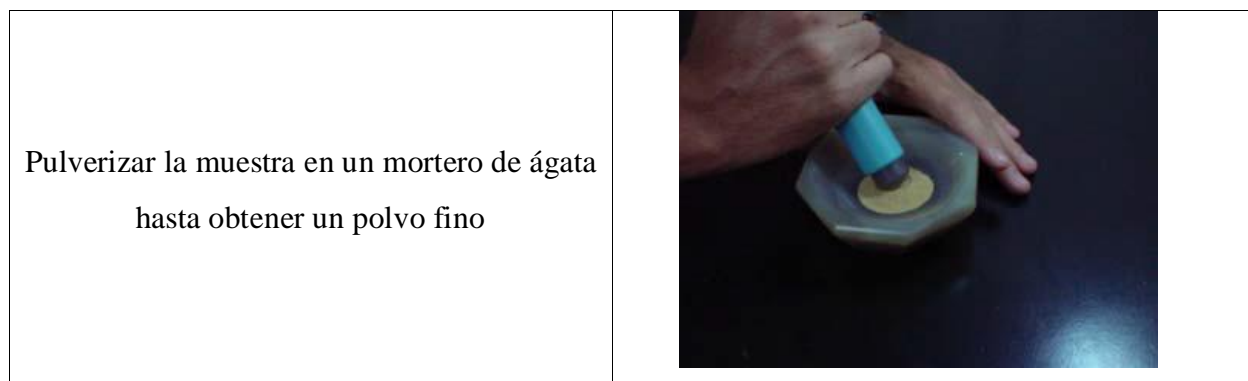
equipo de difracción marca PANALytical modelo X Pert Pro (figura 18), ubicado en el Laboratorio de Difracción de Rayos X de Intevep, filial de PDVSA, S.A.



Figura 18. Equipo de difracción de rayos x

Para realizar el análisis de dichas fases, la muestra a introducir en el equipo fue previamente pulverizada hasta obtener un polvo fino y homogéneo, esto con el propósito de que los numerosos cristales estuviesen orientados en todas las direcciones posibles evitando así orientaciones preferenciales.

La preparación de la muestra para su posterior análisis por DRX consistió en pulverizar y colocar en láminas el polvo obtenido. La figura 19 (Arias, 2004) muestra los pasos seguidos para colocar el polvo en las placas de difracción.





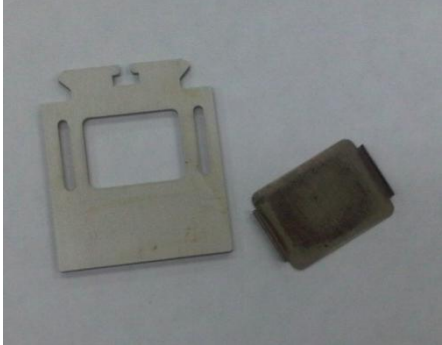

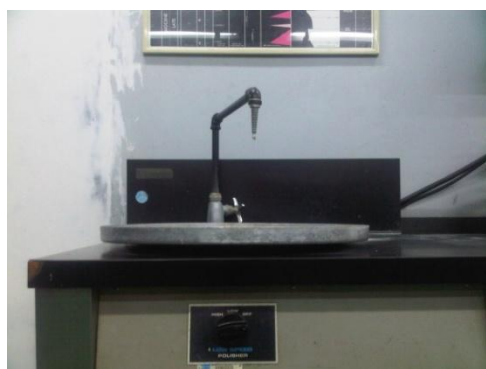
<p>Colocar un vidrio esmerilado a una placa de difracción por uno de los lados. Posteriormente ajustar la placa con una cinta plástica.</p>	
<p>Del lado opuesto donde está el vidrio esmerilado, añadir con una espátula el polvo de la muestra a analizar y homogeneizarlo con la misma.</p>	
<p>Fijar a la lámina de difracción una segunda placa del lado donde se colocó previamente la muestra finamente pulverizada.</p>	
<p>Voltear el conjunto y retirar el vidrio esmerilado y la cinta con cuidado.</p>	

Figura 19. Metodología para la pulverización y posterior análisis de la muestra por DRX

Finalmente, es importante mencionar que las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo el análisis de las muestras se especifican en el apéndice D1.

4.3.1.2. Análisis del mineral

Es importante indicar que para la ejecución de los ensayos de laboratorio, fue necesaria la selección del feldespatos rosado y la extracción del mismo de la roca, actividad conocida como picking, debido a que dicha fracción fue la empleada para el estudio y a que el color ayudaba a una mejor visualización al momento de la selección. Es de destacar, que para realizar la experiencia, el tamaño de los cristales osciló entre 1mm a 3mm, debido a que trabajos anteriores como el de Yang *et al.* (2015) demostraron que bajo este intervalo de tamaño de grano la reacción procede más rápidamente que a un tamaño mayor. El picking fue realizado en dos fases, la primera de ellas se fundamentó en triturar la muestra original a un tamaño adecuado para posteriormente eliminar la pulitura que presentaba la misma, empleando para ello una lijadora eléctrica marca Polisher con una lija de 180 cribas (figura 20).



a) Vista frontal de la lijadora



b) Vista superior de la lijadora



c) Proceso de eliminación de la pulitura del granito

Figura 20. Lijadora eléctrica Polisher

La segunda fase consistió en triturar nuevamente las fracciones obtenidas en el paso anterior a un tamaño menor para lograr separar el feldespato de color rosado. En este paso se logró alcanzar el tamaño de grano deseado entre 1 a 3 mm como se observa en la figura 21.



1) Muestra original



2) Fracciones luego de triturar la muestra, primera fase



3) Fracciones luego de triturar la muestra, segunda fase



4) Realización del picking



5) Tamaño alcanzado en el proceso de picking



6) Fragmentos de mineral

Figura 21. Etapas del picking

Finalmente, se debe acotar que la fracción mineral obtenida del picking también fue caracterizada empleando las técnicas de ICP-OES y DRX por el método del polvo cristalino, por las razones indicadas anteriormente para la muestra de roca, además que fueron realizados los mismos procedimientos para su descripción.

4.3.1.2.1. Microscopía electrónica de barrido

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) proporciona imágenes de la morfología externa del material que se visualiza, la misma utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen amplia de la superficie de un objeto. Para obtener la imagen, se enfoca un haz de electrones muy fino sobre la superficie de la muestra sólida y se pasa por ella un barrido de trama mediante bobinas de barrido en varias direcciones, este proceso genera varios tipos de señales, las cuales se utilizan para reconstruir la imagen. Esta técnica permite con una escasa cantidad de muestra la caracterización y observación superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos (Skoog, 2008; Pineda, sf).

Para este análisis fue empleado un microscopio electrónico marca FEI 250 modelo Quanta FEG 250 (figura 22), ubicado en Intevep, filial de PDVSA, S.A.



Figura 22. Microscopio electrónico de barrido

Las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo el análisis de las muestras se especifican en el apéndice E.

4.3.2. Ensayos con los reactores

Una vez caracterizada y preparada la fase mineral, se procedió a iniciar los ensayos de laboratorio siguiendo el esquema planteado en la figura 23.

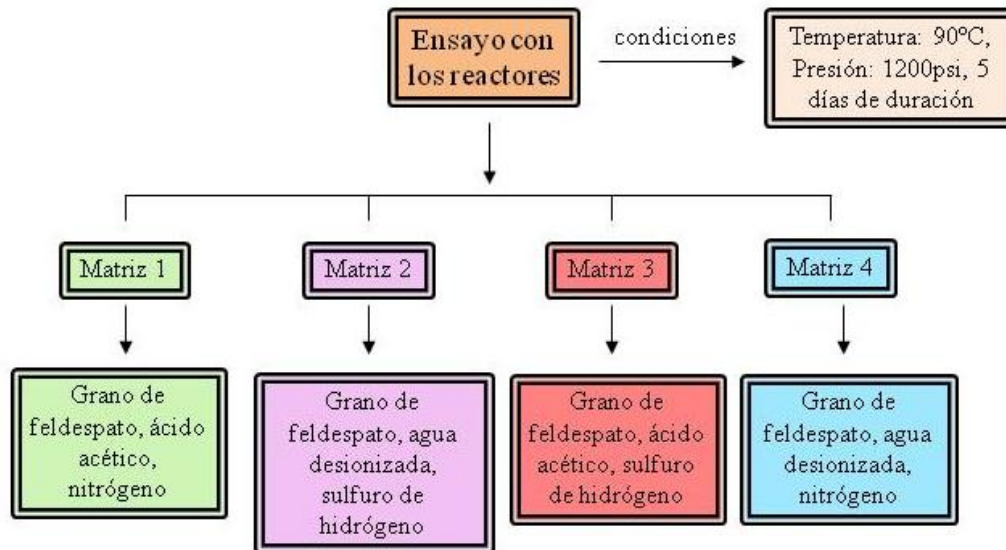


Figura 23. Esquema de los ensayos de laboratorio

Para llevar a cabo las simulaciones de las condiciones de presión y temperatura en yacimientos profundos, se empleó un sistema multireactor marca PARR modelo 5000, ubicado en el laboratorio de Investigación Estratégica en Exploración y Yacimientos de Intevep, filial de PDVSA, S.A. Este equipo consta de 6 reactores de acero inoxidable, tanto la tapa como la base, con un máximo de operación de 300 °C, 3000 psi y 75 mL de capacidad. Cada reactor cuenta con una válvula Shell que permite el paso del gas hacia los reactores de manera simultánea, un disco de ruptura (sello de seguridad), una termocupla que mide la temperatura dentro del reactor, dos llaves para la toma de muestras, una para aquellas en estado gaseoso y otra que permite recolectar la fase acuosa dentro del mismo. Además, posee un transductor de presión para el monitoreo de las condiciones del sistema a través del software SpecView.

Es necesario acotar, que con este equipo se pueden monitorear las presiones y temperaturas de cada reactor de manera individual. Las especificaciones de los reactores empleados en este proyecto se aprecian en el apéndice F1.

El montaje completo del equipo mencionado se muestra en la figura 24. Para esta investigación sólo fueron empleados dos de ellos.



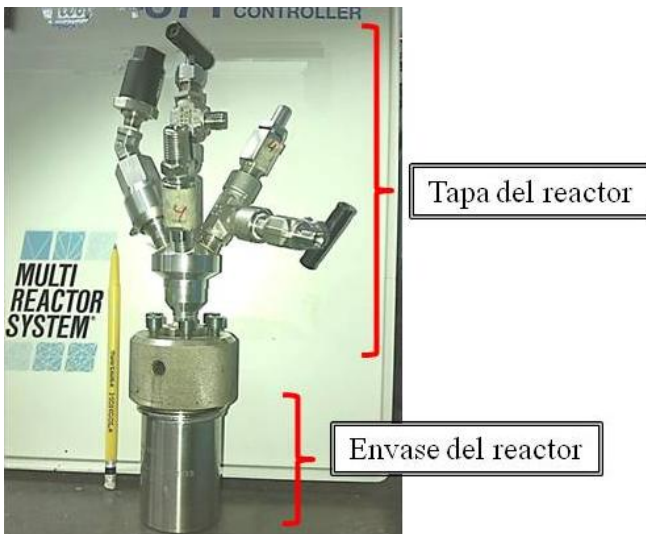
a) Reactores totales del equipo



b) Reactores usados en los ensayos

Figura 24. Montaje completo del equipo PARR 5000

De igual manera la vista del reactor y sus partes se aprecian en las figuras 25 y 26 respectivamente.



a) Vista frontal del reactor



b) Vista del cabezal del reactor abierto

Figura 25. Vistas del reactor

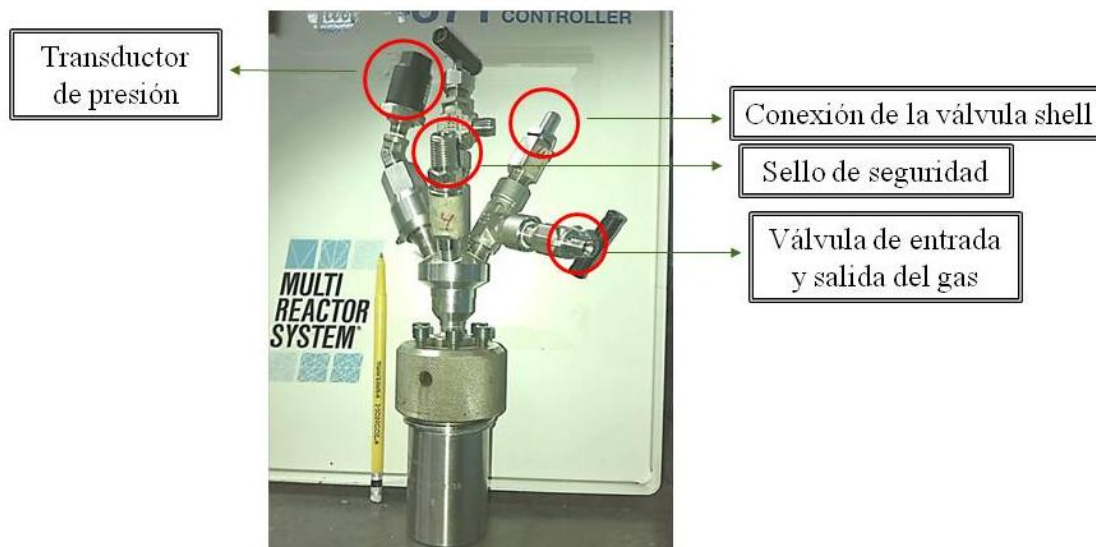


Figura 26. Partes del reactor.

Dentro de este marco, se debe mencionar que para llevar a cabo los ensayos de laboratorio se realizaron pruebas estáticas por triplicado de 5 días de duración cada uno (120 horas) a 90°C, entre 1150 psi y 1170 psi a un volumen de solución de 36 mL y una masa de muestra de aproximadamente 3,6 g; siguiendo las matrices de trabajo observadas en la tabla 5.

Tabla 5. Matrices de ensayo

Matrices	Contenido
Matriz 1	Feldespatos-K (3,6 g) + N ₂ + ácido acético (3,98 x 10 ⁻⁴ moles)
Blanco matriz 1	Ácido acético (3,98 x 10 ⁻⁴ moles) + N ₂
Matriz 2	Feldespatos-K (3,6g) + agua desionizada + H ₂ S (3,98 x 10 ⁻⁴ moles)
Blanco matriz 2	Agua desionizada + H ₂ S (3,98 x 10 ⁻⁴ moles)
Matriz 3	Feldespatos-K (3,4g) + agua desionizada + ácido acético (3,98 x 10 ⁻⁴ moles) + H ₂ S (3,98 x 10 ⁻⁴ moles)
Blanco matriz 3	Ácido acético (3,98 x 10 ⁻⁴ moles) + H ₂ S (3,98 x 10 ⁻⁴ moles)
Matriz 4	Feldespatos-K (3,6 g) + agua desionizada + N ₂
Blanco matriz 4	Agua desionizada + N ₂

El propósito de estas matrices fue conocer bajo que reactante ácido se favorecería el ataque mineral y si podría existir una reactivación del ácido acético en presencia del H₂S, el cual favorecería aun más el proceso de disolución del material.

Es importante mencionar que las condiciones de presión y temperatura a las cuales se trabajó, se escogieron debido a que en la literatura es reportado que alrededor de los 90°C los ácidos orgánicos empiezan a ser las sustancias más abundantes sobre los carbonatos, que controlan la alcalinidad de los yacimientos a profundidad (Pittman y Lewan, 1994; Kharaka y Hanor, 2014); por ello esta debería ser la temperatura a la cual existirá una mayor posibilidad de interacciones roca-ácidos orgánicos, favoreciendo la generación de porosidad secundaria en el yacimiento. Por su parte, la presión a la cual se trabajó osciló entre 1150 psi y 1170 psi, las mismas fueron las presiones más altas que pudieron simularse en el laboratorio, estando acorde con las presiones reportadas en el área de FRAMOLAC, fase II, de los yacimientos correspondientes a las areniscas de Misoa (intervalo productor B) reportados en el trabajo de Angulo (2015). Es válido mencionar que la presión no es un factor determinante ya que, varía a medida que se están produciendo los fluidos en el yacimiento; por lo tanto, no permanece constante en el tiempo. Finalmente, el ácido acético fue escogido como uno de los reactivos para este trabajo, debido a que es el ácido orgánico más abundante reportado dentro de las aguas de formación y la posible especie responsable de la generación de porosidad secundaria en el área de FRAMOLAC.

La concentración del ácido a preparar fue seleccionada de acuerdo a los valores de pH evaluados en el trabajo de Yang *et al.* (2015) de 2,5- 4,0- 5,5. En este artículo los autores encuentran que el pH más ácido favorece el ataque mineral. Bajo esta premisa se procedió a preparar una solución de ácido acético de pH 2,5.

Por su parte, la concentración de sulfuro de hidrógeno se escogió a partir de los moles del ácido acético a emplear, ya que se estableció trabajar con una relación de moles 1:1 para así garantizar una interacción igual de cada reactante.

En otro orden de ideas, debe indicarse que trabajos como el de Yang *et al.* (2015) evaluaron entre otros aspectos, la relación volumen de solución: masa de muestra, que favorecen una mejor interacción entre los reactivos, siendo 15:1 más efectivo que 10:1; sin embargo, fue realizado un ensayo previo empleando ambas relaciones durante 5 días y fue observado que para el caso bajo

estudio, la relación 10:1 favorecía la reacción, determinándose de manera general una mayor concentración de los elementos analizados luego del tiempo establecido, por lo cual se decidió en lo sucesivo emplearla (tabla 17 apéndice G1).

Debido a que la capacidad del envase es de 75 mL, se decidió trabajar cerca de la mitad de este valor (≈ 36 mL), con el fin de evitar posibles sobrepresiones que podrían romper el sello de seguridad del equipo. Con base en esto, se estableció la masa de muestra a emplear que osciló los 3,6 g.

Es importante mencionar que los cinco (5) días de ensayo por reactor, fueron escogidos debido a los resultados obtenidos en el trabajo de Yang *et al.* (2015), donde es observado que dos (2) días son suficientes para alcanzar el punto de máxima disolución del mineral, y que luego de este tiempo, no hay cambios significativos en la concentración de los elementos en la fase acuosa ni en el pH del medio; además, que a los dos días de trabajo los iones hidronio (o una gran parte de estos) fueron consumidos pasando de un pH ácido inicial de 2,5 a uno básico final $> 8,0$. Bajo esta premisa, se decidió trabajar a un tiempo mayor para exceder el plazo mínimo de reacción encontrado por dichos autores y así asegurar el ataque del mineral.

Por tal motivo, se realizó un ensayo preliminar de la matriz 1 a tres (3) días y a cinco (5) días, encontrándose para el último caso que la concentración de las especies evaluadas fue mayor (tablas 18 y 19 apéndice H1); por lo tanto, se determinó que un mayor tiempo de trabajo permite una mayor interacción.

Una vez definido el tiempo de reacción, fueron ejecutados cada uno de los ensayos planteados en la tabla 5. En primer lugar se procedió a lavar tanto la base como la tapa del reactor empleando un jabón biodegradable marca sparkleen, ya que el mismo no presenta los elementos que iban a ser analizados evitando causar alguna interferencia en los resultados. Seguidamente se enjuagaron, curaron con agua desionizada y se secaron con aire sintético para evitar la oxidación del envase por reacción con el agua, y además para evitar alguna posible dilución de los reactivos que iban a ser empleados. Una vez secos, fueron llenados con los reactantes correspondientes a la matriz a evaluar y posteriormente sellados.

Con la finalidad de verificar que todo el sistema se encontrara herméticamente sellado; los reactores fueron llenados con N_2 gaseoso hasta 500 psi, si la misma no se mantenía constante se

destacaba la presencia de una fuga. Posteriormente, fue desplazado el oxígeno presente en el sistema abriendo la válvula de salida y dejando entrar nitrógeno por un período de un (1) minuto aproximadamente.

Seguidamente, el sistema fue llenado con N_2 a la presión inicial de trabajo para la primera y cuarta matriz. Mientras para las matrices dos y tres fue necesaria la conexión extra de un cilindro con sulfuro de hidrógeno como se observa en la figura 27.



a) Cilindro con H_2S



b) Montaje del cilindro con el reactor

Figura 27. Montaje del cilindro de H_2S en el reactor

Para asegurar que en las matrices 2 y 3 el gas presente fuese el sulfuro de hidrógeno de la concentración preparada, fue necesario aplicarle vacío al sistema, empleando para ello una bomba marca Edwards tanto al reactor como a la línea que une la bombona con él (figura 28) hasta que se registrara en pantalla una presión de -2 psi. Finalizado este paso, se procedió a llenar el sistema con H_2S hasta la presión de trabajo.



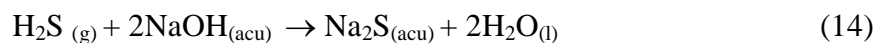
a) Bomba de vacío



b) Aplicación del vacío al reactor

Figura 28. Montaje de la bomba de vacío

Finalmente, es conveniente notar que una vez culminados los días de ensayo, la despresurización del sistema se realizó dependiendo igualmente de la matriz de trabajo. Para el caso de las matrices 1 y 4, debido a que el gas empleado fue nitrógeno, sólo hizo falta liberarlo abriendo las llaves del reactor y dejando que fluyera hacia la campana. Por su parte, el gas remanente de las matrices 2 y 3 fue burbujeado en hidróxido de sodio (NaOH) para así neutralizar el gas y evitar su liberación al ambiente de acuerdo a la ecuación 14.



4.3.3. Análisis luego de los ensayos con el reactor

Una vez culminados los días de ensayo, se procedió a analizar la fase acuosa y mineral para apreciar cambios que indicaran indicios de una reacción química a las condiciones que se evaluaron, para esto se siguieron los pasos presentados en el esquema de la figura 29.

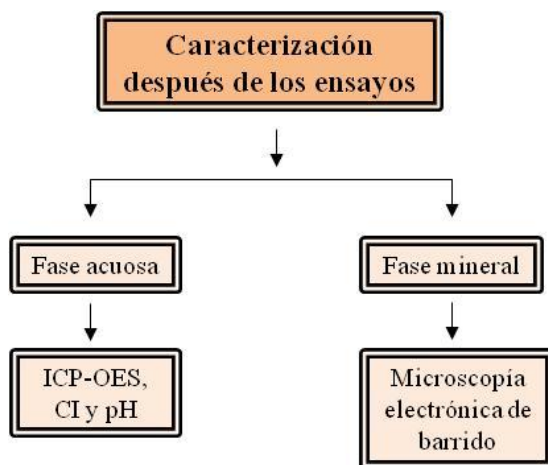


Figura 29. Esquema de los análisis después de los ensayos

4.3.3.1. Análisis de la fase acuosa

Para el caso de la fase acuosa fueron empleadas las técnicas de ICP-OES, cromatografía iónica (CI) y determinación de pH.

La cromatografía por intercambio iónico, es un método que se basa en los equilibrios de intercambio entre los iones de una solución (analitos en la fase móvil) y los iones del mismo signo que están en la superficie de un sólido de elevada masa molecular y esencialmente insoluble (resina de intercambio-fase estacionaria) (Martínez y Csáky, 2001; Skoog *et al.*, 2008).

Dicho método fue empleado para analizar en solución los iones acetato (CH_3COO^-), oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), formiato (CHOO^-) y sulfato (SO_4^{2-}). Para realizarlo fue empleado un cromatógrafo iónico marca Dionex ICS-3000 (figura 30), ubicado en Intevep, filial de PDVSA, S.A.



Figura 30. Cromatógrafo iónico Dionex

Las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo el análisis de las muestras se especifican en el apéndice II.

Por su parte, la técnica de ICP-OES se empleó para conocer la composición química de la fase acuosa en cuanto a la concentración de las especies químicas como Al, Si, Fe, Mg, Na, K, Ca y S. Para llevar a cabo este análisis se empleó el equipo de espectroscopía óptica indicado en la sección 4.3.1.1.2.

Conocer el pH permitió saber variaciones en la presencia de iones hidronio (H_3O^+) en el medio luego del tiempo de reacción, para ello se empleó una sonda multiparamétrica medidor de pH marca HACH modelo HQ40d multi (figura 31), mientras que para su calibración fueron empleados unos patrones marca Oakton de pH 4,01 – 7,00 y 10,01.



Figura 31. Medidor de pH y patrones oakton

4.3.3.2. Análisis de la fase sólida

Para el caso de la fase sólida se empleó la técnica de microscopía electrónica de barrido, lo que permitió evaluar cambios en la superficie del mineral. Con el propósito de ejecutar este análisis se empleó el equipo descrito en la sección 4.3.1.2.1. Es de destacar que la DRX por el método del polvo cristalino no fue aplicada en este caso, debido a la poca cantidad de arcilla generada $< 1\%$, la cual no es suficiente, ya que el análisis requiere que el porcentaje del mineral en la muestra sea mayor al 1% para ser detectado (Pérez, 2001).

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se describen e interpretan los resultados obtenidos en cada una de las etapas de la metodología experimental previamente descrita. Para una mejor comprensión, la discusión fue dividida en tres partes: la primera, se refiere a la caracterización de las muestras; la segunda, trata sobre el ensayo con los reactores; y la tercera, desarrolla el tratamiento estadístico de los datos (figura 32).

Es importante aclarar que la caracterización de las muestras se refiere a los resultados obtenidos durante la descripción de la roca y el mineral antes de los ensayos; así como a los resultados químicos obtenidos; mientras que la sección “Ensayo con los reactores” se refiere a las descripciones tanto de la fase mineral como la acuosa una vez finalizados los días de reacción.

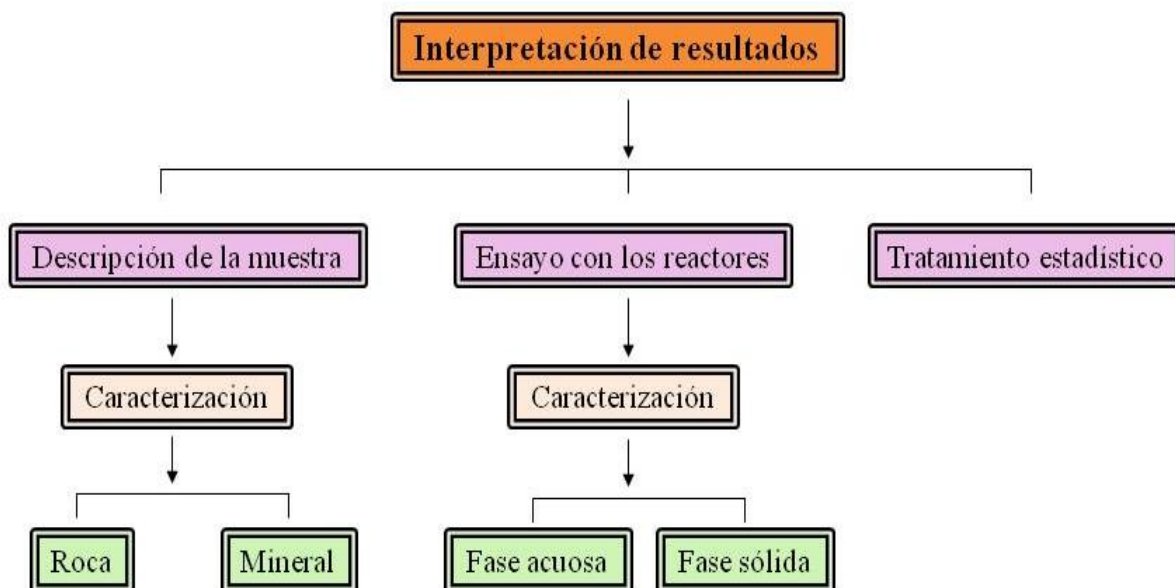


Figura 32. Esquema general de la interpretación de los resultados

5.1. Caracterización química y mineralógica de la roca y del mineral

Para la caracterización de la roca y el mineral, fueron utilizadas diferentes técnicas de análisis como muestra la figura 33; por lo cual fue pertinente subdividir esta sección de acuerdo al tipo de muestra a interpretar.

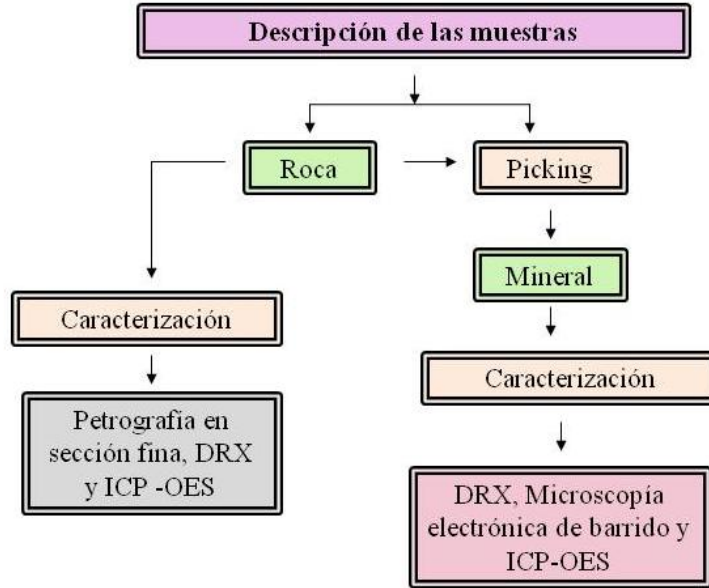


Figura 33. Esquema de la descripción de la muestra antes de los ensayos

5.1.1. Caracterización mineralógica de la roca

La caracterización consistió en la descripción de la roca la cual se realizó para conocer el material de partida en este trabajo, empleando petrografía en sección fina y DRX para percibir las facies minerales predominantes e ICP-OES para su caracterización química.

5.1.1.1. Descripción de los minerales de la roca

Petrografía en sección fina

Esta técnica se empleó para identificar los minerales constituyentes del material original, así como para establecer el tipo de roca. El estudio de la sección fina al microscopio permitió determinar la presencia mayoritaria de minerales leucocráticos (colores claros), lo que admite señalar que es de origen félsico. Los minerales constituyentes son principalmente feldespatos, de los cuales el microclino es el que está presente en mayor proporción, representado por granos de gran tamaño (fenocristales) de color rosado claro, seguido de cuarzo, plagioclasa y en último lugar de abundancia la biotita, también se observó zircón como mineral accesorio.

Por otra parte, destaca la presencia de una textura micropertítica observada en los fenocristales de microclino (figura 34); este es un término referido a la presencia de granos de feldespato sódico embebidos en una matriz de feldespato potásico distinguible sólo al microscopio. De manera

general, este tipo de textura se origina debido a la separación en estado sólido de una fase que deja de ser miscible con la fase en la que está contenida al descender la temperatura (Méndez, 2006).

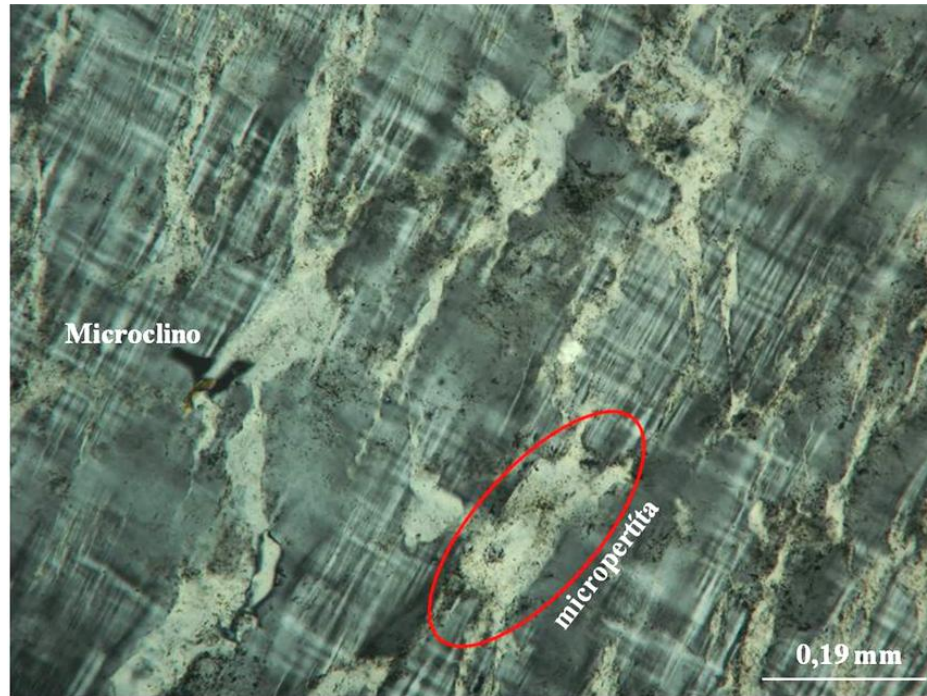


Figura 34. Cristal de microclino visto con nicoles cruzados y un objetivo de 10X donde se observan la microperthitas

Para el caso de los feldespatos alcalinos que contienen entre 25% - 95% de albita, estos no son estables a temperaturas por debajo de la línea *solvus* (figura 35). Esta es una curva limite que separa el campo de estabilidad de un feldespato alcalino homogéneo a altas temperaturas del campo de bajas temperaturas; en ese sentido dos feldespatos alcalinos son generados por exsolución, resultando en la textura mencionada (Hibbard, 1995).

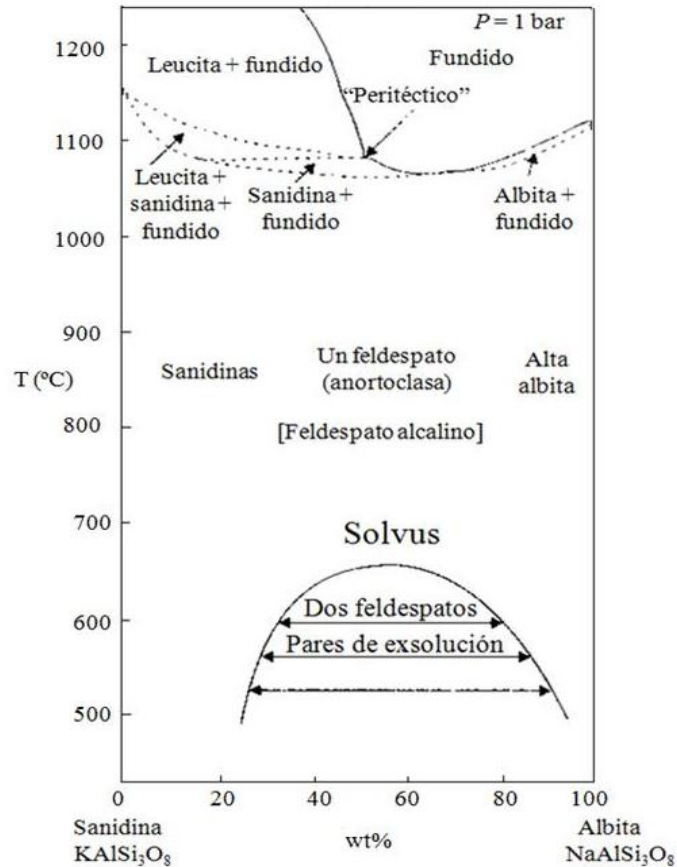


Figura 35. Serie de feldespato alcalino a 1 bar (Modificado de Hibbard, 1995)

A pesar de que el feldespato alcalino homogéneo es inestable bajo la línea solvus, el mismo puede permanecer metaestable si ocurre un rápido enfriamiento del magma. La inestabilidad de este tipo de feldespatos debajo de dicha línea, se debe principalmente a la diferencia de tamaño iónico del potasio ($K^+ = 1,33\text{\AA}$) en comparación con el ión sodio ($Na^+ = 0,95\text{\AA}$) que es mucho menor. Ambos iones tratan de encajar en el mismo sitio dentro de la red cristalina del mineral, donde el exceso de esfuerzo en la estructura interna del feldespato se libera por la migración de iones, lo que lleva a la aparición de una fase mineral separada (Hibbard, 1995).

Por otro lado, las pertitas son características de granitos feldespáticos y sienitas, donde el enfriamiento lento en el ambiente plutónico permite que la exsolución tenga lugar (Hibbard, 1995).

En este contexto, debe indicarse que en este estudio, el tipo de roca fue determinada empleando el triángulo APQ (A=feldespato alcalino, P=plagioclasa y Q=cuarzo) de Streckeisen para rocas

ígneas plutónicas, modificado por Méndez (2006). Para ello, la sección fina aleatoriamente se subdividió en 6 partes lo que permitió determinar el porcentaje aproximado que cada mineral representa en dichas separaciones, la tendencia indica una roca granítica enriquecida en feldespato potásico más parecida a una roca tipo sienogranito (figura 36).

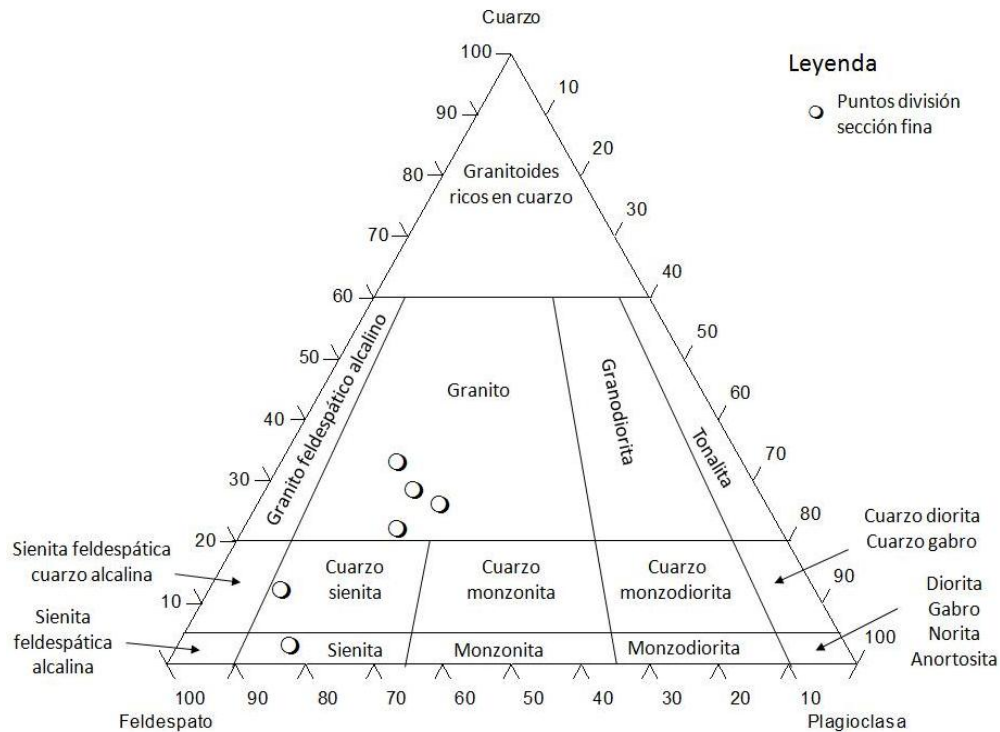


Figura 36. Triángulo APQ de Streckeisen (Méndez, 2006)

Análisis por DRX

Esta técnica semicuantitativa permitió tener una idea general de las facies minerales y de las cantidades aproximadas de las mismas contenidas en la roca antes del picking, encontrándose que cerca de un 73% de la roca está conformado por feldespatos con predominio del microclino (figura 37). Esto concuerda con las conclusiones alcanzadas durante el estudio de la sección fina, cuyo resultado arrojó la presencia de una roca con alto porcentaje en dicho mineral. Así mismo, la alta concentración de albita, corrobora la presencia de la textura micropertítica descrita anteriormente.

Por otra parte, se observó la presencia de ortosa, uno de los polimorfos del feldespato potásico característico de rocas intrusivas formadas a temperaturas intermedias, indicando que no todo el

feldespato potásico provino del microclino. El difractograma con las facies minerales identificadas se muestra en el apéndice D1.

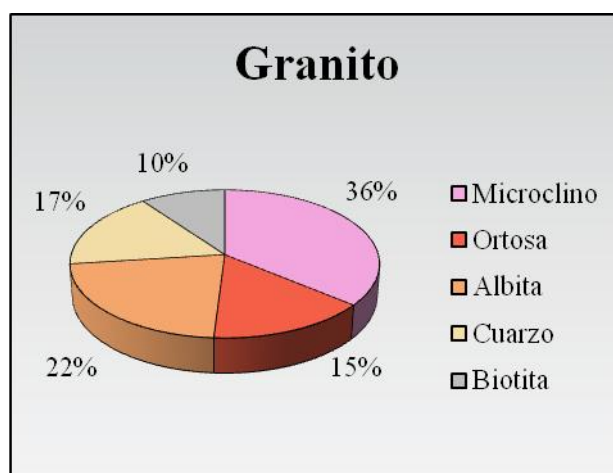


Figura 37. Composición mineral de la roca por DRX

5.1.1.2. Caracterización química de la roca

La composición química de la roca fue determinada por ICP-OES, los resultados obtenidos indicaron que los valores son similares a los esperados para una roca considerada félsica (tabla 6) y parecidos a los determinados para una sección del granito de Parguaza (tabla 7).

Tabla 6. Óxidos mayoritarios de las rocas ígneas (Méndez, 2006).

% de óxidos en una roca félsica		% de óxidos en la muestra de roca bajo estudio	
SiO ₂	72,04	SiO ₂	70,9
Al ₂ O ₃	14,42	Al ₂ O ₃	12,4
Fe ₂ O ₃	1,68	Fe ₂ O ₃	2,64
MgO	0,71	MgO	0,231
Na ₂ O	3,69	Na ₂ O	2,77
K ₂ O	4,12	K ₂ O	5,32
CaO	1,82	CaO	1,06

Tabla 7. Componentes químicos de una sección del granito de Parguaza, área del río Suapure, Noreste del Escudo de Guayana, Venezuela (González *et al.*, 1980).

% de óxidos evaluados en una sección del granito del Parguaza		% de óxidos en la muestra de roca bajo estudio	
SiO ₂	67,0	SiO ₂	70,9
Al ₂ O ₃	13,9	Al ₂ O ₃	12,4
Fe ₂ O ₃	2,39	Fe ₂ O ₃	2,64
MgO	0,57	MgO	0,231
Na ₂ O	0,60	Na ₂ O	2,77
K ₂ O	4,56	K ₂ O	5,32
CaO	2,28	CaO	1,06

Así mismo, se debe mencionar que a pesar que no se observaron facies minerales que aportaran calcio (Ca) al sistema por DRX, la baja concentración de este en la muestra permite inferir la presencia de plagioclasa cálcica dentro del mineral, probablemente asociada a la albita no totalmente sódica, por lo que podría contener trazas de oligoclasa.

5.1.2. Descripción del mineral

La descripción del mineral se realizó empleando DRX y microscopia electrónica de barrido para identificar las facies minerales e ICP-OES para su caracterización química.

5.1.2.1. Caracterización del contenido mineral

Análisis por DRX

Los resultados obtenidos por DRX para el mineral seleccionado a través del picking, muestran que aproximadamente un 99% de él está conformado por feldespato, con predominio del microclino (figura 38). La alta concentración de albita corrobora la presencia de las micropertitas observadas en petrografía; además, el elevado porcentaje de esta serie mineral, indica un buen proceso de separación de la roca, a pesar del 1% correspondiente a la biotita. El difractograma con las facies minerales identificadas se muestran en el apéndice D1.

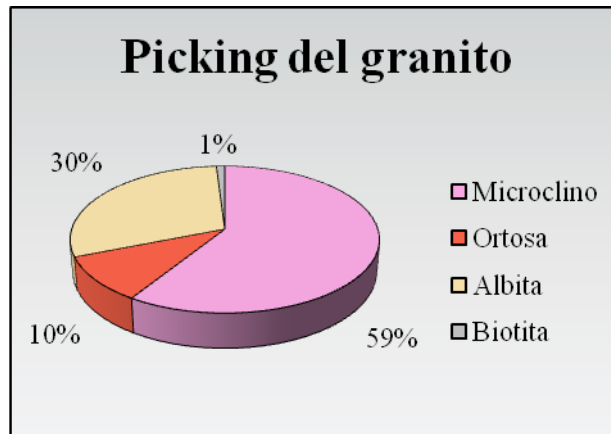


Figura 38. Composición mineral del picking por DRX

Análisis por microscopía electrónica de barrido

Esta técnica fue empleada para conocer la morfología de la fase mineral antes de los ensayos en el laboratorio. Para ello, fue realizada una primera visualización en el modo de electrones secundarios, obteniéndose una micrografía que permitió observar una superficie lisa, con caras definidas y una mineralogía homogénea que fue inferida, ya que toda la superficie del cristal lucía similar; además, de la ausencia de fisuras en la superficie del mismo (figura 39 y 40).

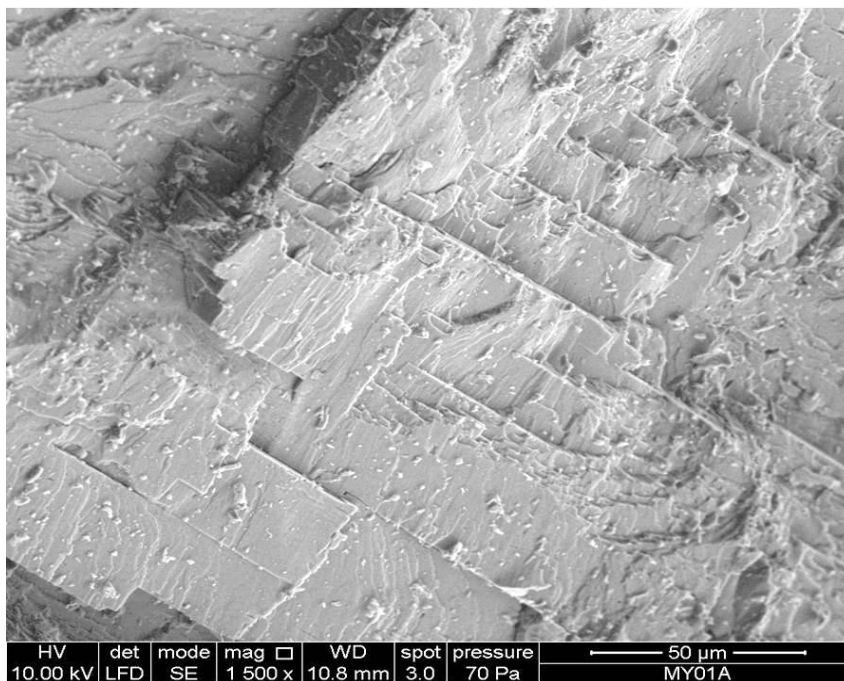


Figura 39. Micrografías de la superficie del mineral antes de los ensayos de laboratorio a 50 micrómetros

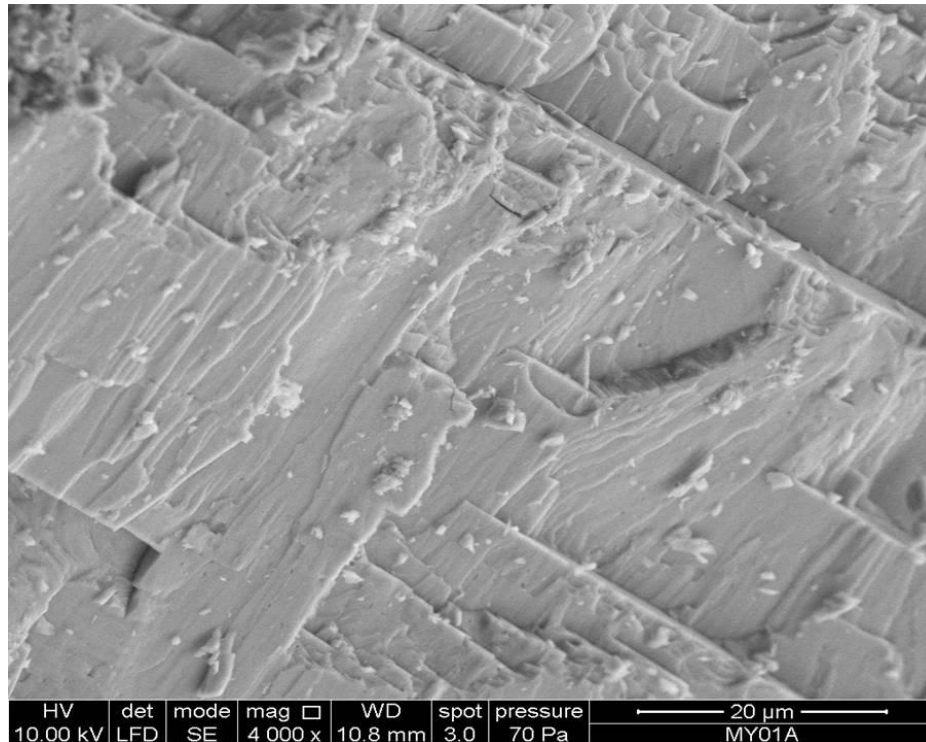
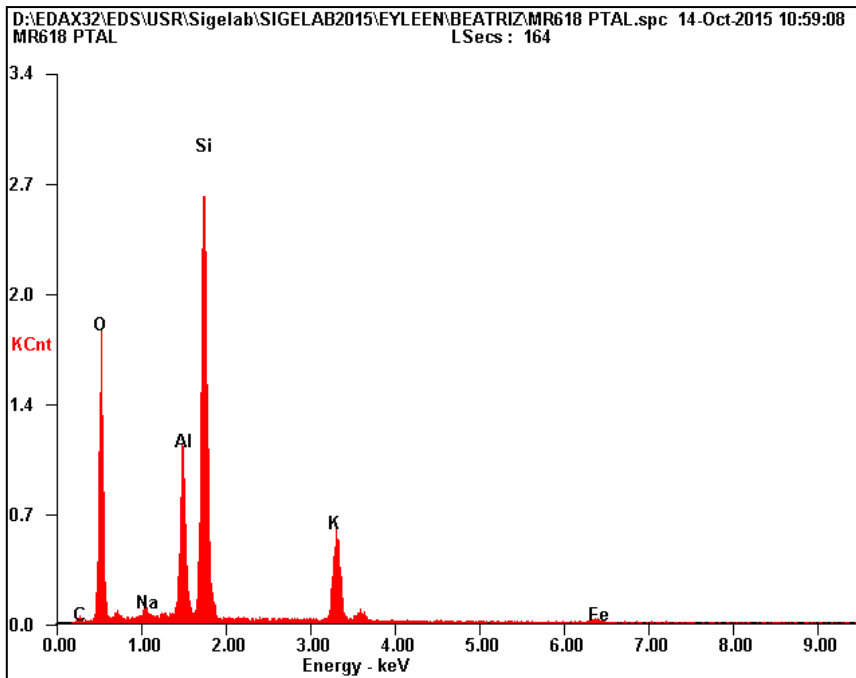


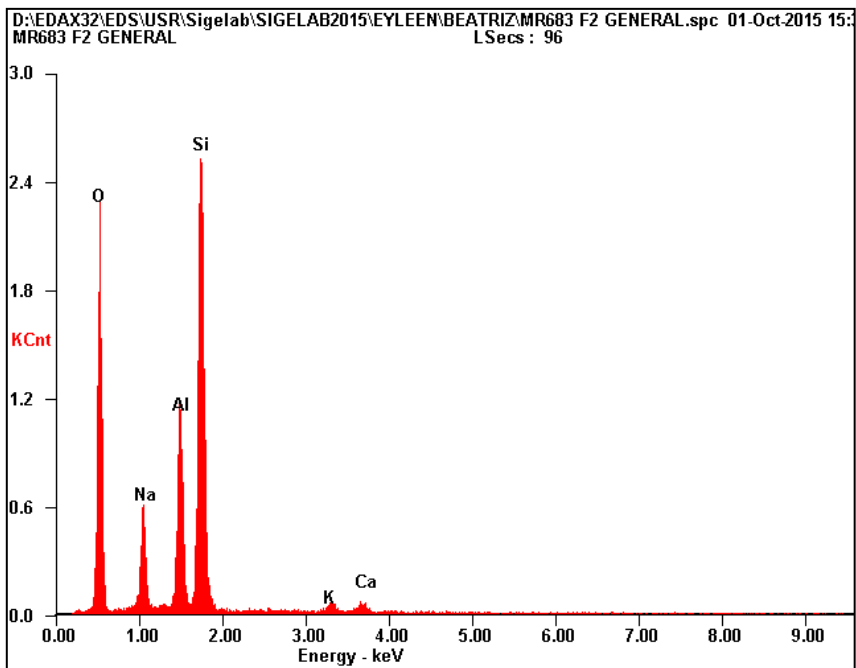
Figura 40. Micrografías de la superficie del mineral antes de los ensayos de laboratorio a 20 micrómetros

Adicionalmente, también fue empleado el modo backscattering, con el cual se lograron apreciar en la superficie, zonas de colores más claros, lo que permite señalar la existencia de una composición química no homogénea en el mineral. Al aplicarle un *EDX* (energy dispersive X ray spectroscopy) a varias zonas del cristal, se distinguieron áreas con un alto porcentaje en sodio (Na) y otras con un alto porcentaje en potasio (K) dentro del mismo, como se observa en las figuras 41 y 42. Este hecho corrobora la presencia de las micropertitas observadas en petrografía y la existencia del mineral albita identificado por DRX.



Elemento	wt%
O <i>k</i>	36,52
Na <i>k</i>	00,73
Al <i>k</i>	10,99
Si <i>k</i>	34,23
K <i>k</i>	13,37
Fe <i>k</i>	02,36
C <i>k</i>	01,79

Figura 41. EDX de una sección del cristal con mayor cantidad de K que de Na



Elemento	wt%
O <i>k</i>	44,60
Na <i>k</i>	08,24
Al <i>k</i>	12,26
Si <i>k</i>	32,68
K <i>k</i>	01,03
Ca <i>k</i>	01,18

Figura 42. EDX de una sección del cristal con mayor cantidad de Na que de K

5.1.2.2. Caracterización química del contenido mineral

En general se observó que luego del proceso de separación de los cristales de feldespato potásico de la roca, las proporciones de los óxidos de los elementos en este mineral se mantuvieron similares a las reportadas para la roca, menos para el K y el Al que relativamente incrementaron, debido a la selección de los cristales cuya estructura mineral presenta estos elementos (apéndice J1).

5.2. Ensayo con los reactores

Seguidamente son descritos los resultados obtenidos a partir de las diferentes matrices evaluadas, tanto para la fase acuosa como para la fase sólida, con el propósito de apreciar variaciones en ellas una vez transcurridos los días de ensayo, con el fin de identificar las evidencias de posibles reacciones químicas; para ello, fue seguido el esquema mostrado en la figura 43. Esta evaluación involucró la aplicación de la técnica de microscopía electrónica de barrido a la fase sólida y de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado, cromatografía iónica y medición del pH para la fase acuosa, antes y después de los ensayos.

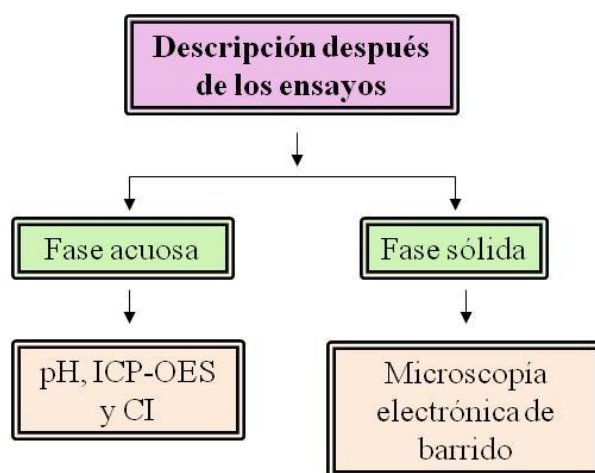


Figura 43. Esquema de la descripción de las fases sólida y acuosa después de los ensayos

5.2.1. Caracterización de la fase acuosa

La fase acuosa fue caracterizada mediante la determinación de Na, Mg, K, Ca, Al, Si, S, Fe, CH_3COO^- y SO_4^{2-} , empleando las técnicas de espectroscopía de emisión atómica con una fuente de plasma inductivamente acoplado, cromatografía iónica y determinando el pH, observándose

cambios importantes en la misma después de los ensayos, lo que evidencia que ocurrió una reacción química.

Debe ser mencionado que las muestras luego del tiempo de trabajo, fueron filtradas a través de una membrana de 0,45 μm , en los cuales no se apreció ningún precipitado. No obstante, apesar que la reacción química favorece la formación de minerales secundarios. Los resultados obtenidos permiten identificar que su cantidad y tamaño no fueron suficientes para ser perceptible a simple vista o ser retenida en el filtro.

5.2.1.1. Determinación de pH

Una de las primeras medidas realizadas a la fase acuosa fue la determinación del pH antes y después de cada ensayo, apreciándose de manera general que luego de los 5 días de trabajo este valor aumentó haciéndose ligeramente más básico en aproximadamente 1 unidad mayor, indicando que los protones del medio fueron consumidos para favorecer la reacción en todas las matrices que fueron evaluadas como se muestra en la tabla 8.

Tabla 8. Valores de pH para cada matriz de ensayo evaluada

Matriz 1 pH			Matriz 2 pH		
Réplicas	Antes	Después	Réplicas	Antes	Después
1	3,42 \pm 0,02	4,11 \pm 0,02	1	6,62 \pm 0,02	7,86 \pm 0,02
2	3,34 \pm 0,02	4,04 \pm 0,02	2	6,63 \pm 0,02	7,85 \pm 0,02
3	3,42 \pm 0,02	4,12 \pm 0,02	3	6,87 \pm 0,02	8,02 \pm 0,02
Matriz 3 pH			Matriz 4 pH		
Réplicas	Antes	Después	Réplicas	Antes	Después
1	3,33 \pm 0,02	4,05 \pm 0,02	1	6,46 \pm 0,02	6,60 \pm 0,02
2	3,21 \pm 0,02	3,93 \pm 0,02	2	6,87 \pm 0,02	6,97 \pm 0,02
3	3,40 \pm 0,02	4,16 \pm 0,02	3	6,17 \pm 0,02	6,26 \pm 0,02

Sin embargo, las variaciones en el pH por cada matriz no fueron homogéneas, lo cual se debe a los constituyentes de cada matriz y a la mayor o menor capacidad de donar protones que presentan los reactantes evaluados. De esta manera, se tiene que la primera matriz de ensayo

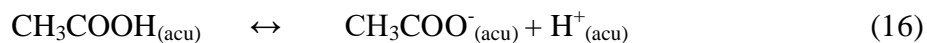
constituida por feldespato-K y ácido acético, presentó un pH dominado por la constante de acidez del ácido ($1,75 \times 10^{-5}$), debido a que esta es mayor que la del agua ($1,0 \times 10^{-14}$); por ello, es de esperar que el primero aporte una mayor cantidad de protones al medio, los cuales se estima fueron empleados para llevar a cabo la reacción química.

Por su parte, la segunda matriz constituida por feldespato-K, agua desionizada y H_2S , presentó un pH dominado por la constante de acidez del H_2S ($9,6 \times 10^{-8}$) que al igual al caso anterior, es mayor que la del agua, por lo que donará los protones con mayor facilidad que esta última.

Mientras que para la matriz 3 conformada por feldespato-K, agua desionizada, ácido acético y H_2S , sus resultados evidencian el mayor aporte del ácido acético al medio, debido a la similitud de los valores de pH de esta matriz con la primera, esto es de esperarse debido a que la constante de disociación de este es mayor.

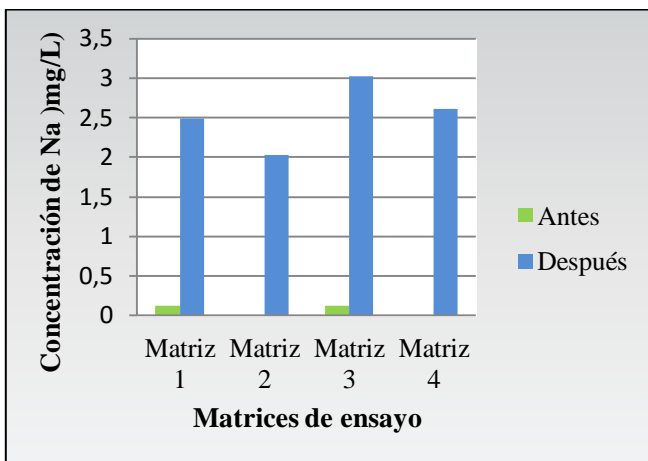
Finalmente, la cuarta matriz conformada por feldespato-K y agua desionizada, presentó un pH dominado por la autoionización del agua. Debido a que este fluido presenta poca capacidad para donar protones en comparación con los ácidos anteriormente mencionados, es de esperar que la variación de pH fuese menor en este caso en contraste con los previamente descritos.

En general, se observó que la mayor variación del pH se apreció en la segunda matriz, se infiere que se debe a que el ácido acético, a pesar de ser el más fuerte de los ácidos utilizados, tiene comprometido al ión hidronio como consecuencia del equilibrio que se establece con su base conjugada (ecuación 16), por lo que no los donará tan fácilmente manteniendo de esta manera un pH ácido.



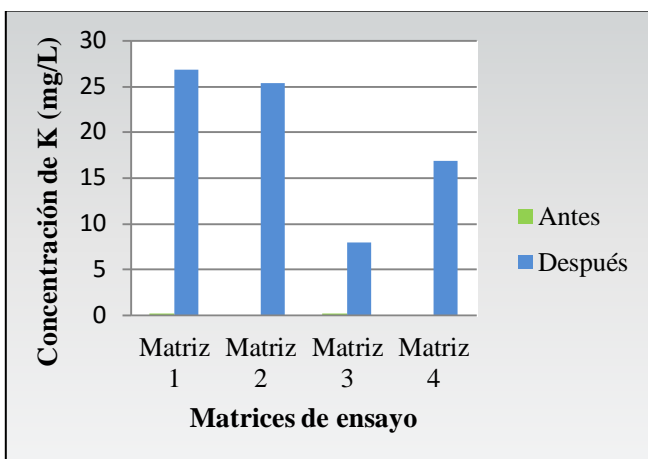
5.2.1.2. Determinación por ICP-OES y CI

Como fue expuesto en la metodología, las técnicas de análisis de ICP-OES y CI se emplearon para determinar la concentración de Na, Mg, K, Ca, Al, Si, S, Fe, CH_3COO^- y SO_4^{2-} una vez finalizados los días de ensayo. De manera general, se observó un aumento en la concentración de dichas especies en la fase acuosa después de los días de trabajo, como se aprecia en las gráficas de las figuras desde la 44 a la 49. Esto corrobora el ataque químico que se ha ido describiendo.



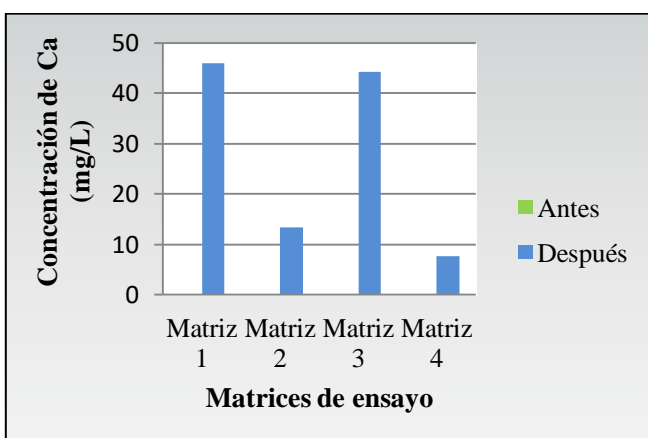
Sodio		
	Antes (mg/L)	Después (mg/L)
Matriz 1	0,12	2,5
Matriz 2	< 0,10	2,0
Matriz 3	0,12	3,0
Matriz 4	< 0,10	2,6

Figura 44. Variaciones de la concentración de sodio antes y después de los ensayos



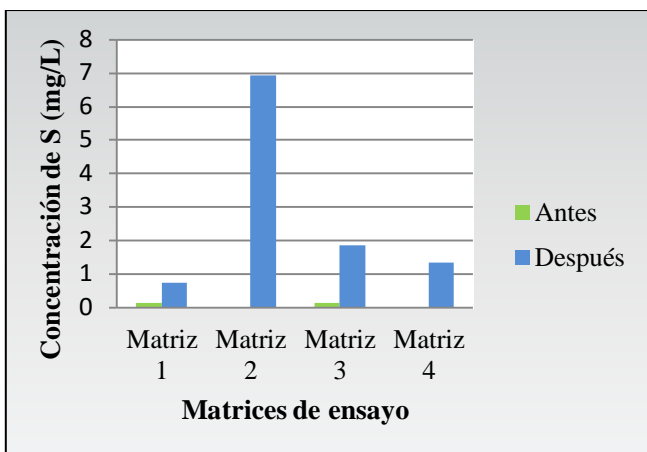
Potasio		
	Antes (mg/L)	Después (mg/L)
Matriz 1	0,17	27
Matriz 2	< 0,10	25
Matriz 3	0,17	8
Matriz 4	< 0,10	17

Figura 45. Variaciones de la concentración de potasio antes y después de los ensayos



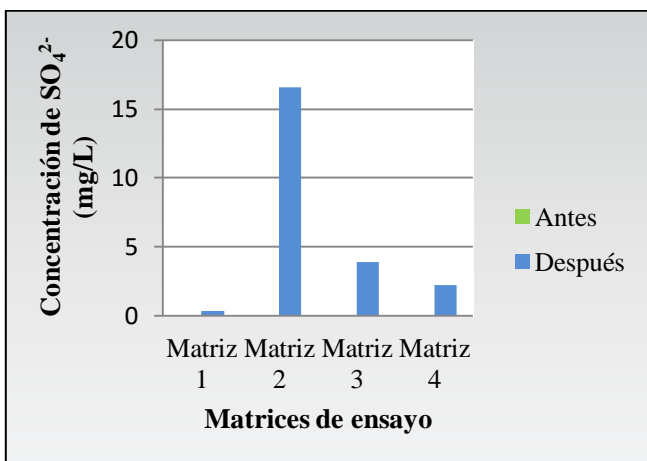
Calcio		
	Antes (mg/L)	Después (mg/L)
Matriz 1	< 0,10	46
Matriz 2	< 0,10	13
Matriz 3	< 0,10	44
Matriz 4	< 0,10	7,6

Figura 46. Variaciones de la concentración de calcio antes y después de los ensayos



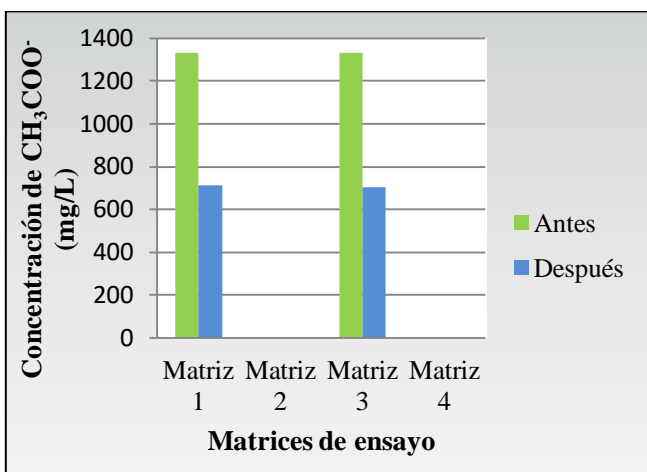
Azufre		
	Antes (mg/L)	Después (mg/L)
Matriz 1	0,13	0,7
Matriz 2	< 0,10	7
Matriz 3	0,13	1,9
Matriz 4	< 0,10	1,4

Figura 47. Variaciones de la concentración de azufre antes y después de los ensayos



Sulfato		
	Antes (mg/L)	Después (mg/L)
Matriz 1	< 1	0,37
Matriz 2	< 1	17
Matriz 3	< 1	3,9
Matriz 4	< 1	2,26

Figura 48. Variaciones de la concentración de sulfato antes y después de los ensayos



Acetato		
	Antes (mg/L)	Después (mg/L)
Matriz 1	1130	711
Matriz 2	< 1	< 1
Matriz 3	1130	706
Matriz 4	< 1	< 1

Figura 49. Variaciones de la concentración de acetato antes y después de los ensayos

Por otra parte, la presencia de azufre y sulfato es atribuida al sulfuro de hidrógeno inyectado y a su posterior oxidación; mientras que la presencia de acetato, es consecuencia de la disociación de su ácido correspondiente. Es importante mencionar, que la disminución de este compuesto es atribuida a la posible formación de complejos organometálicos con el Fe, Al o Si que pudieran estar en fase acuosa como se ha indicado en los trabajos de Pittman y Lewan (1994), Yang *et al.* (2013) y Kharaka y Hanor (2014) por citar algunos investigadores. Por su parte, la concentración de los metales alcalinos y alcalinotérreos, es atribuida a las facies minerales que constituyen a la muestra bajo estudio (tabla 10), ya que aparte de estas fuentes no hubo otra que aportara dichas especies.

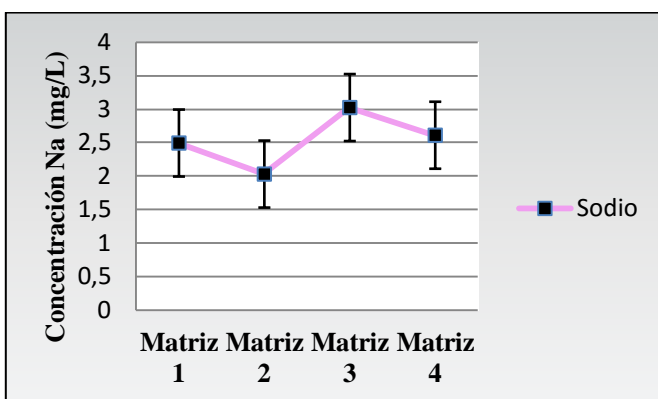
Tabla 9. Minerales portadores de Na, K y Ca en la muestra analizada.

Elemento	Mineral	Fórmula
Na	Albita	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
	Oligoclasa	$(\text{Na, Ca})(\text{Si, Al})_4\text{O}_8$
K	Microclino	KAlSi_3O_8
	Ortosa	KAlSi_3O_8
	Biotita	$\text{K}(\text{Mg,Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2$
Ca	Oligoclasa	$(\text{Na, Ca})(\text{Si, Al})_4\text{O}_8$

Se estima que la presencia y concentración de estas sustancias en solución dependen no solo del orden de la estructura interna del cristal, sino también de la abundancia del mineral que los contienen. Por ello, es de esperar de manera general, que las mayores concentraciones sean las de potasio debido a que el microclino es el cristal dominante. Sin embargo, se evidenció que el calcio presentó la mayor abundancia en todos los casos, causado a la probable presencia de este elemento en la oligoclasa, un tipo de plagioclasa sódica-cálcica que es menos estable a las nuevas condiciones físicoquímicas a la cual fue sometido; por lo tanto, este mineral es menos resistente, presentando una mayor alteración que el microclino. Esto es explicado por medio de la serie de Reacción de Bowen, en la cual se indica que aquellos minerales desarrollados a inicios de la misma serán alterados con mayor facilidad que aquellos ubicados en los últimos estadios de esta.

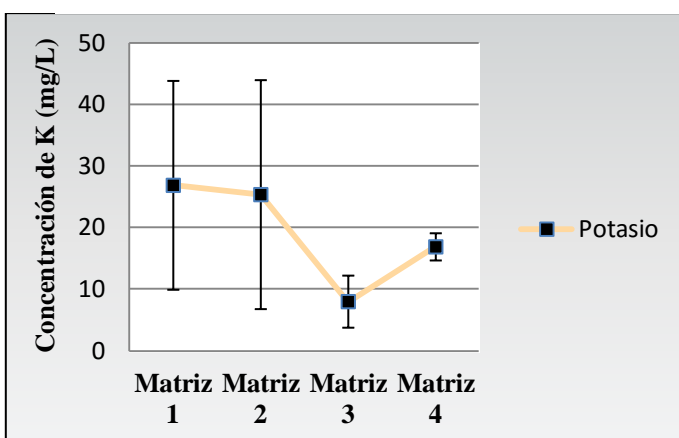
Se debe destacar que las variaciones del Mg, Al y Fe fueron muy pequeñas y cercanas al límite de cuantificación del equipo, por lo que sus valores presentan un mayor error asociado y por ende sus resultados no son confiables; mientras que la concentración de Si se ubicó por debajo del límite de cuantificación probablemente debido a que la poca cantidad del mismo que haya podido ser liberado, fue captado rápidamente para la formación de arcillas.

En otro orden de ideas, se logró apreciar que la tendencia de los elementos a ser lixiviados varió con el tipo de ácido que fue empleado. Así pues se observa de manera general, que las matrices 1 y 3 que contenían ácido acético promovieron una mayor disolución del feldespato que aquellas matrices con ausencia del mismo (2 y 4), esto parece indicar que mientras el medio de reacción sea más ácido se favorece la alteración mineral. En las figuras 50, 51, 52, 53 y 54 se aprecia gráficamente lo anteriormente descrito.



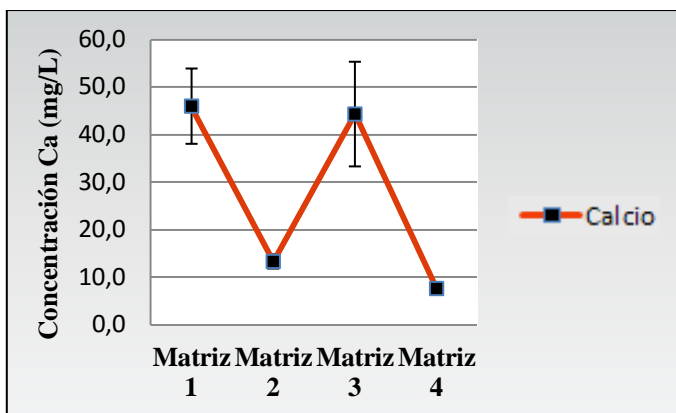
Matrices	Concentración (mg/L)
Matriz 1	2,5 ± 0,4
Matriz 2	2,0 ± 0,6
Matriz 3	3,0 ± 0,6
Matriz 4	2,6 ± 0,7

Figura 50. Promedio de la concentración de sodio por matriz de ensayo.



Matrices	Concentración (mg/L)
Matriz 1	267 ± 16
Matriz 2	25 ± 18
Matriz 3	8 ± 4
Matriz 4	17 ± 2

Figura 51. Promedio de la concentración de potasio variando la matriz de ensayo.



Matrices	Concentración (mg/L)
Matriz 1	46 ± 8
Matriz 2	13 ± 2
Matriz 3	44 ± 11
Matriz 4	7,6 ± 0,7

Figura 52. Promedio de la concentración de calcio variando la matriz de ensayo.

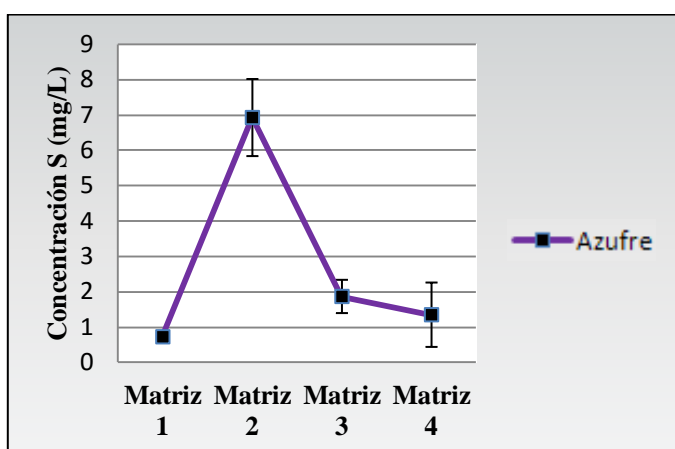
Para el caso de la matriz 1, se observa que la presencia del ácido acético favorece la disolución del feldespato permitiendo la puesta en solución de los elementos Na, K y Ca. La concentración de Ca fue la más alta, indicando que el mineral en el cual está contenido es más fácilmente hidrolizable y menos resistente a las condiciones físicoquímicas que fueron evaluadas. Con respecto a la segunda matriz, se evidencia que la presencia de H₂S no favorece la disolución del mineral como el caso anterior, lo que se atribuye a que el sulfuro de hidrógeno acuoso es un ácido que presenta poco carácter iónico, por lo cual no se disocia con tanta facilidad como el CH₃COOH, corroborado esto con las constantes de acidez de cada uno, siendo en el primer caso $9,6 \times 10^{-8}$ y para el segundo reactivo $1,75 \times 10^{-5}$. Debido a ello es de esperar que la sustancia con el mayor K_a sea más reactiva ya que se disocia con mayor facilidad aportando más iones hidronio que favorecen la reacción química.

Por su parte, en la matriz 3 se observa un pequeño aumento en la disolución de Na y Ca; mientras que la lixiviación de K al medio, se ve disminuida probablemente por la formación de algún tipo de arcilla enriquecida en potasio, pero que no pudo ser apreciada por microscopía electrónica de barrido en los cristales seleccionados. Finalmente, la matriz 4 también favoreció la alteración del mineral ya que el pH fue ácido, pero en menor grado, pues la constante de disociación del agua es la más pequeña de los reactantes empleados.

Estos resultados llevados a una escala mayor como la de un yacimiento petrolero, indican que el ácido acético favorece el proceso de disolución de los feldespatos; y por lo tanto, su presencia

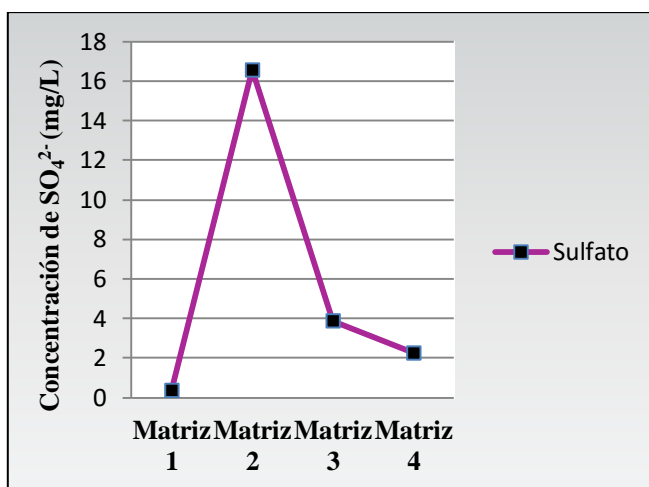
promovería la generación de porosidad secundaria por alteración de estos en yacimientos constituidos en gran medida por rocas ricas en feldespatos.

Para el caso de las especies azufradas, es conveniente notar que en aquellos casos donde no se inyectó H₂S la presencia de estos fue muy baja, mientras en los casos donde se introdujo el gas, las concentraciones fueron mayores (figura 53 y 54). Sin embargo, fue observado para el caso de la matriz 3 que la cantidad de azufre fue menor indicando que la presencia del ácido acético de alguna manera inhibe la difusión del gas a la fase acuosa y su posterior disociación a la especie iónica HS⁻, resultado que si es llevado a una escala mayor como la de un yacimiento, estaría indicando que no es favorable el secuestro de H₂S en yacimientos con cantidades importantes de ácido acético, ya que no favorece su paso a estado acuoso y en consecuencia tampoco su transformación a bisulfuro o sulfato que son especies químicas no dañinas al medio ambiente.



Matrices	Concentración (mg/L)
Matriz 1	0,7 ± 0,1
Matriz 2	7 ± 1
Matriz 3	1,9 ± 0,5
Matriz 4	1,4 ± 0,9

Figura 53. Promedio de la concentración de azufre variando la matriz de ensayo



Matrices	Concentración (mg/L)
Matriz 1	0,366
Matriz 2	17
Matriz 3	3,9
Matriz 4	2

Figura 54. Promedio de la concentración de sulfato variando la matriz de ensayo

Finalmente, es conveniente resaltar que en los gráficos del 55 al 57 de Na, Ca y K frente al acetato, mostraron claramente dos grupos, asociado esto a la presencia o ausencia de ácido acético en las muestras, observándose una disminución hacia la izquierda correspondiente a las matrices 2 y 4 que no lo contenían, indicando que el ácido acético en el fluido favorece la cinética de disolución del material de partida en mayor grado que los casos con sulfuro de hidrógeno o agua desionizada. En este sentido la disolución del feldespato potásico se favorece por la presencia de CH_3COOH en solución.

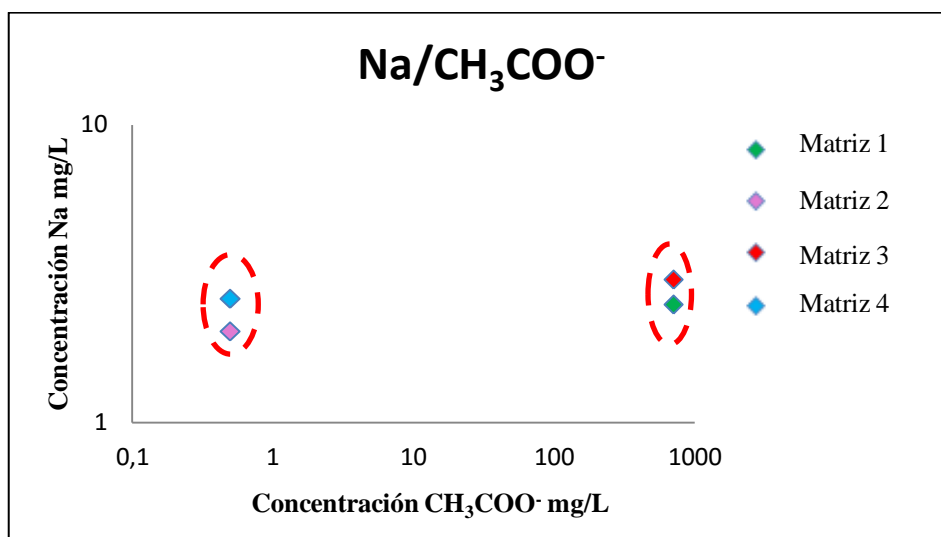


Figura 55. Relación $\text{Na}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ variando la matriz de ensayo.

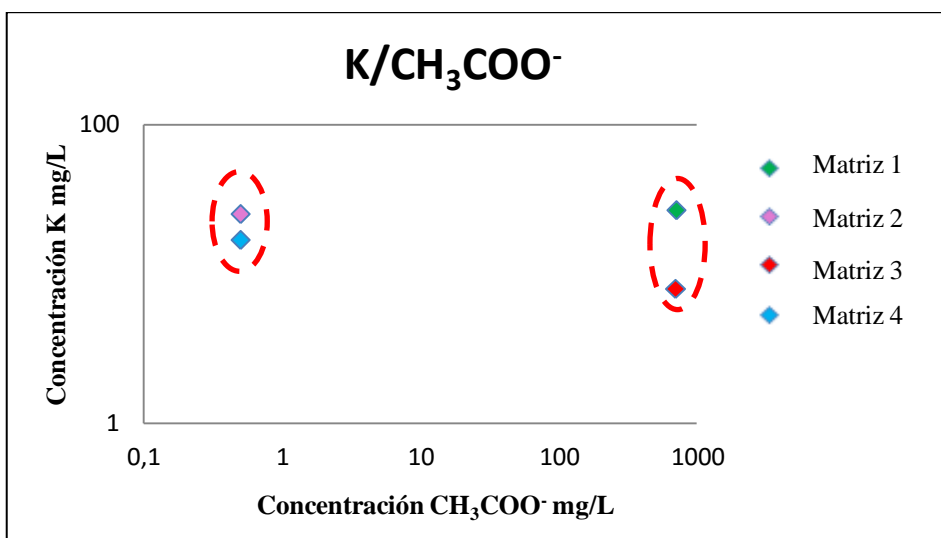


Figura 56. Relación $\text{K}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ variando la matriz de ensayo.

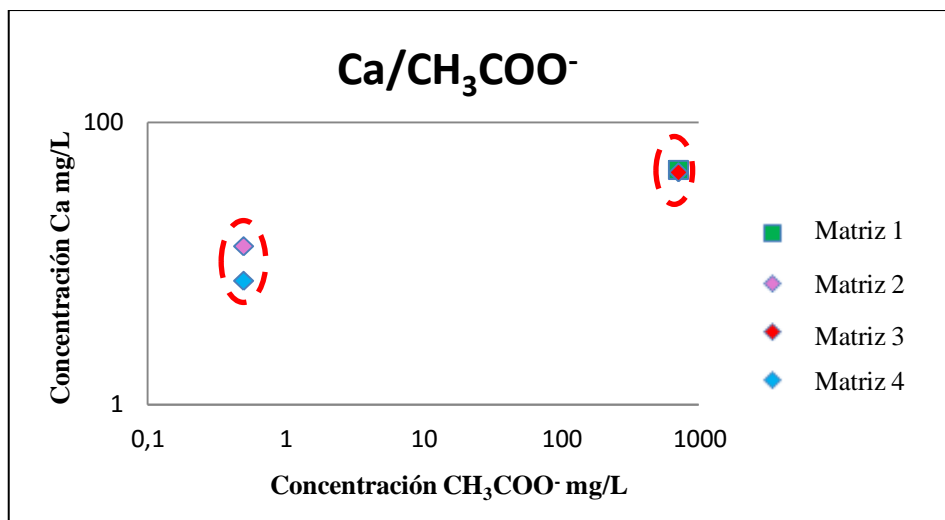


Figura 57. Relación Ca/CH₃COO⁻ variando la matriz de ensayo.

5.2.2. Análisis de la fase sólida

Esta fase fue descrita empleando microscopía electrónica de barrido, con el fin de apreciar variaciones en la morfología de la superficie del cristal; así como, para identificar los posibles tipos de arcillas que pudieran haberse generado, esto mediante los hábitos característicos presentados por cada mineral.

Debe señalarse que luego de haber transcurridos los 5 días del ensayo para cada matriz, fueron observadas evidencias de la interacción fluido-mineral. La primera de ellas fue la formación de varias fisuras en la superficie de los mismos, como se aprecia en la figura 58, no encontradas antes de los ensayos. La segunda evidencia del ataque sobre el mineral, fue la precipitación en parte de la superficie del feldespato de una arcilla de origen autigénico tipo esmectita, (KNaCa₂Mg₄Fe₄Al₁₄Si₁₈O₁₀₀(OH)₂₀.10H₂O) como se puede observar en la figura 59, no identificada antes de los ensayos.

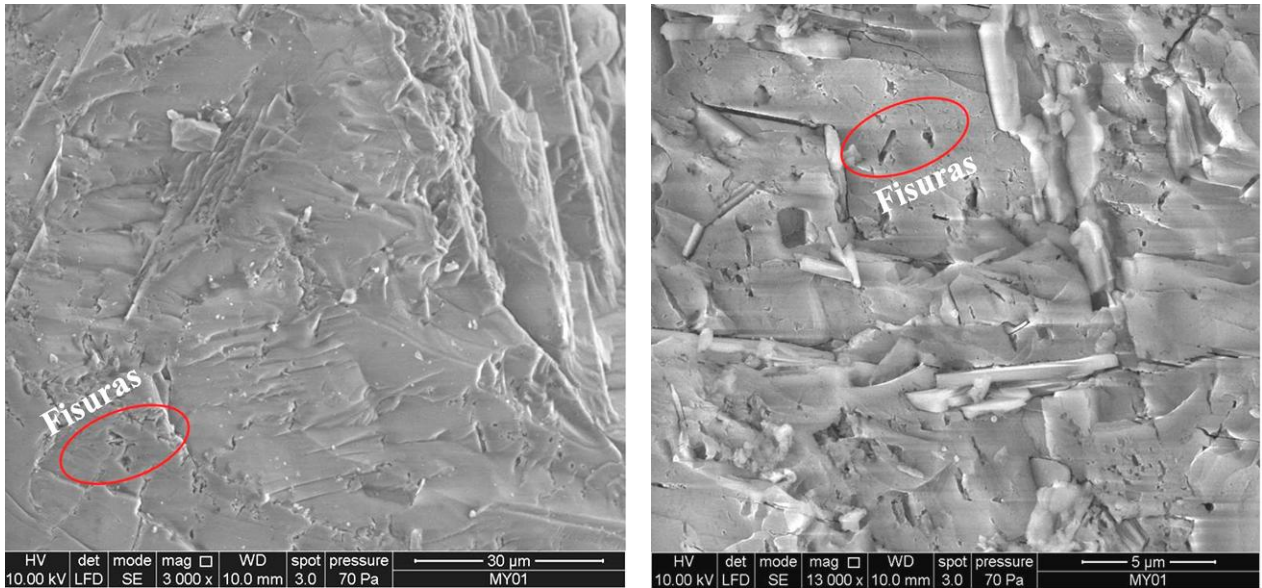


Figura 58. Fisuras en el microclino a 30 y 5 micrómetros respectivamente

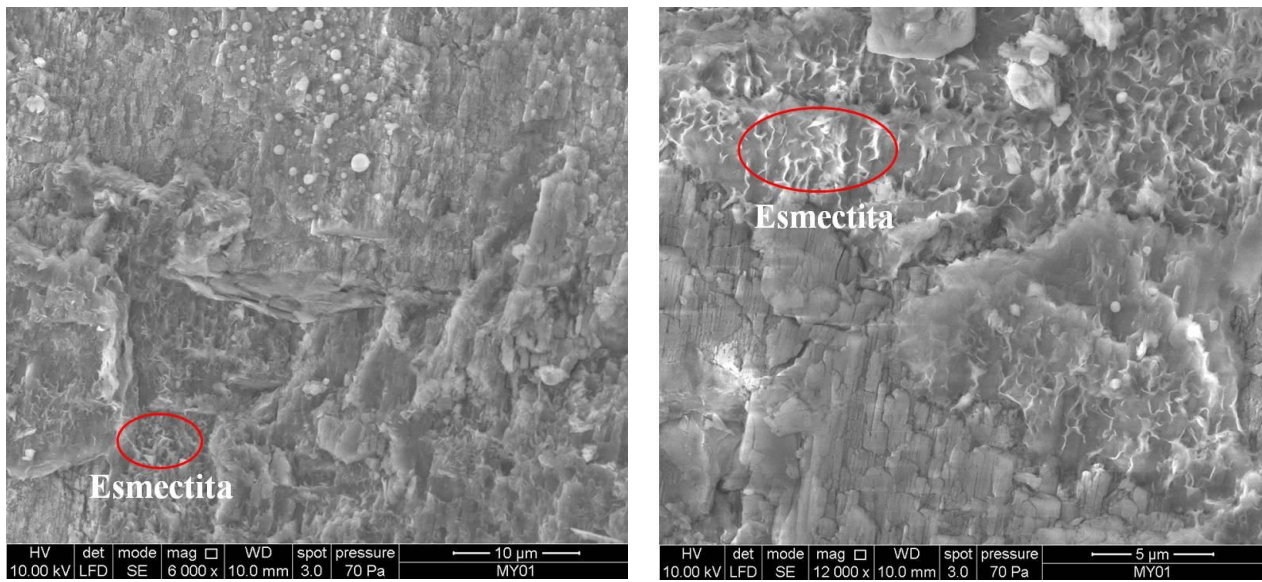
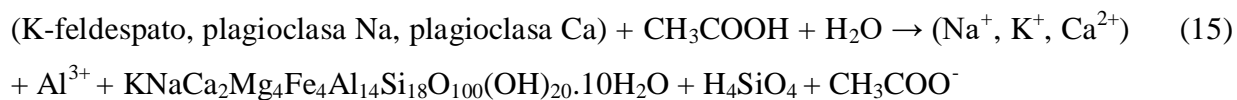


Figura 59. Formación de esmectita a 10 y 5 micrómetros respectivamente

Las evidencias visualizadas en la superficie del cristal, indican que se llevó a cabo una disolución incongruente del mineral, en la cual a partir de la reacción de hidrólisis del feldespato K, se promovió su descomposición, formándose una fase mineral distinta a la del reactante original; es decir, la neoformación de un filosilicato a partir de un tectosilicato, además de la liberación de algunas especies que permanecieron en solución como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Al^{3+} . Dicho proceso puede ser descrito a través de la ecuación 15.



Es importante indicar, que debido a que no fue conocida exactamente en qué proporciones se encuentran los distintos cationes dentro de la estructura del feldespato; se propuso la ecuación 15 antes descrita.

Por otra parte, no logró detectarse la arcilla caolinita, siendo este el filosilicato esperado de acuerdo a lo propuesto por Sandoval (2000) en la ecuación 11; a pesar que el valor calculado para la energía libre de Gibbs ($\Delta G = -424 \text{ KJ}$), indicara que la reacción es espontánea; esto para el caso de la matriz 1 que contenía únicamente ácido acético como reactante. Por lo que se presume la necesidad para futuros estudios, de un mayor tiempo de reacción para así favorecer la formación de dicho mineral.

Finalmente, se debe mencionar que si bien los reactivos de las matrices 2, 3 y 4 respectivamente correspondientes al H_2S , $\text{H}_2\text{S}-\text{CH}_3\text{COOH}$ y agua desionizada, mostraron evidencias de reacción, su interacción no favoreció la formación de esmectita como en el caso anterior; sino que promovió la generación de un mineral secundario amorfo menor a $1 \mu\text{m}$ en tamaño, con un hábito esférico (figura 60). No obstante, no fue posible identificarlo ni con una magnificación de 60000X debido a su pequeño tamaño, lo que hace presumir que se necesita un mayor tiempo de interacción agua-roca para que permita favorecer su formación en una mayor concentración y con ello, su identificación.

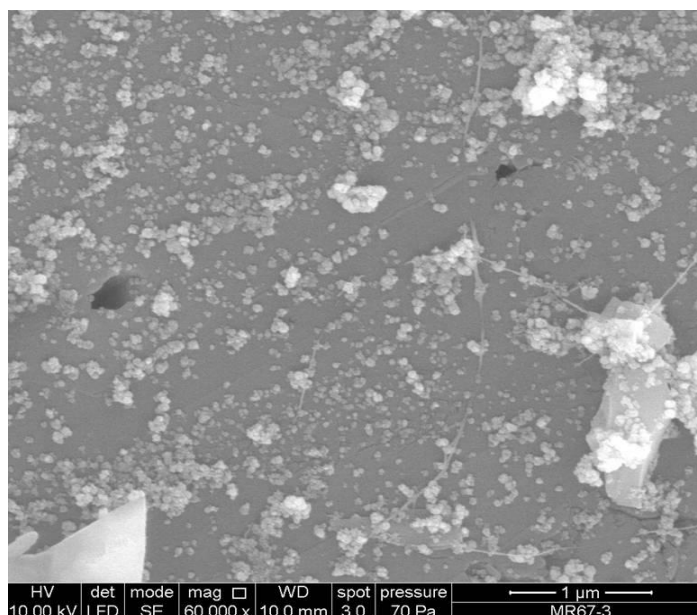


Figura 60. Micrografía del mineral amorfo a 1 micrómetro.

Es importante resaltar que los minerales fueron pesados antes y después de los 5 días de trabajo, encontrándose de manera general, la ocurrencia de una disminución en la masa de los cristales (tabla 10). Esto puede ser atribuido a procesos de lixiviación y neoformación de minerales que conllevaron a la pérdida de algunas especies químicas dentro de la estructura del mineral.

Tabla 10. Valores de las masas antes y después de los ensayos para cada matriz evaluada

Matriz 1			Matriz 2		
Réplicas	Antes (g)	Después (g)	Réplicas	Antes (g)	Después (g)
1	3,607 ± 0,001	3,604 ± 0,001	1	3,608 ± 0,001	3,606 ± 0,001
2	3,616 ± 0,001	3,611 ± 0,001	2	3,606 ± 0,001	3,601 ± 0,001
3	3,610 ± 0,001	3,604 ± 0,001	3	3,603 ± 0,001	3,599 ± 0,001
Matriz 3			Matriz 4		
Réplicas	Antes (g)	Después (g)	Réplicas	Antes (g)	Después (g)
1	3,607 ± 0,001	3,601 ± 0,001	1	3,612 ± 0,001	3,611 ± 0,001
2	3,602 ± 0,001	3,597 ± 0,001	2	3,603 ± 0,001	3,610 ± 0,001
3	3,606 ± 0,001	3,601 ± 0,001	3	3,606 ± 0,001	3,605 ± 0,001

5.3. Tratamiento estadístico

Con base al tratamiento estadístico de los resultados mostrados en el apéndice K1, se interpreta que los datos obtenidos para las especies químicas Na^+ , Ca^{2+} , S^{2-} , SO_4^{2-} y CH_3COO^- son precisos, lo que se establece por los bajos valores de la desviación estándar calculados; por lo tanto, se puede inferir que hay poca dispersión de los datos y por ende una buena reproducibilidad de los resultados, permitiendo señalar que por medio del ICP-OES y CI se obtienen resultados precisos, reproducibles, confiables y con poca dispersión para las especies en cuestión; mientras que los valores obtenidos para K^+ , presentan poca precisión ($> 50\%$ de error). En otras palabras, con base a la buena precisión obtenida para los casos mencionados y los errores experimentales, se interpreta que los errores indeterminados producto de fluctuaciones en un proceso de medida repetido para una misma muestra, fueron bajos ($< 20\%$ de error) sólo para Na^+ , Ca^{2+} , S^{2-} , SO_4^{2-} y CH_3COO^- .

6. CONCLUSIONES

En atención a los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación, se alcanzaron las siguientes conclusiones:

La muestra granito es un sienogranito con textura pertítica y fenocristales de microclino.

La cinética de disolución del feldespato incrementa con el ácido acético en comparación con lo observado para los casos con H₂S (matriz 2), H₂S-ácido acético (matriz 3) y agua desionizada (matriz 4) a 90°C y 1000psi de presión.

Los resultados obtenidos para las especies Na, Ca, CH₃COO⁻, S y SO₄²⁻ fueron precisos y reproducibles debido a la poca dispersión de los datos observados por medio de la desviación estándar de cada uno, mientras que para K no lo fueron.

Fueron apreciados cambios en la morfología de los cristales como consecuencia del proceso de interacción fluido-mineral; como la formación de fisuras y la precipitación de arcillas tipo esmectita en la superficie de los mismos.

Para la identificación de arcillas tipo caolinita por microscopía electrónica de barrido es necesario un mayor tiempo de reacción bajo las condiciones planteadas en este trabajo.

La presencia de ácido acético favorece la cinética de disolución de los feldespatos, por lo tanto, su existencia en los yacimientos permite no solo la generación de porosidad secundaria, sino también la neoformación de minerales de arcilla.

La presencia de ácido acético inhibe la difusión del sulfuro de hidrógeno a la fase acuosa; por lo tanto, no es favorable el secuestro de H₂S en yacimientos con cantidades importantes de ácido acético.

7. RECOMENDACIONES

Evitar secuestrar H_2S en yacimientos agotados, que presenten ácido acético en la aguas de formación.

Considerar que durante la inyección de ácido acético en los pozos para eliminar incrustaciones, puede promoverse la liberación de H_2S .

Realizar una mayor cantidad de ensayos por matriz a evaluar, con el propósito de obtener resultados más precisos y confiables.

Observar por microscopia electrónica de barrido una misma cara del mineral antes y después de los ensayos para apreciar variaciones en un mismo punto.

Aumentar el número de días de trabajo para apreciar cambios más notorios, tanto en la fase acuosa como en la fase mineral.

Llevar los cristales a una balanza microanalítica para percibir pequeños cambios en el peso de la muestra antes y después de los ensayos.

Evaluar este sistema de reacción con las condiciones presentadas en el yacimiento de la Formación Misoa, que incluyen un pH de 4, una roca yacimiento de composición arcósica y aguas de formación.

8. BIBLIOGRAFÍA

- Abdou, M., Carnegie, A., Mc Carthy, G., y O'keefe, M., Raghuraman, B., Wei, W., and Xian, C. (2011). Valor del agua de formación. *Oilfield review. Schlumberger*, 23(1), 26-39.
- Angulo, B. (2015). Origen y evolución de las aguas subterráneas profundas asociadas a yacimientos petroleros en la subcuenca suboriental del Lago Maracaibo (Tesis doctoral). Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.
- Al-Shaieb, Z., and Shelton, J. (1981). Migration of hydrocarbons and secondary porosity in sandstones. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 65(11), 2433-2436.
- Araujo, M. y Araujo, Y. (2000). Nuevas técnicas para caracterizar interacciones roca-fluido. *Visión Tecnológica*, 8(1). Tomado de Ramos, B. (2003). Estudios de la mojabilidad y ángulo de contacto en sistemas crudo/sólido/fluido (Tesis de pregrado). Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.
- Arias, I. (2004). Estudio de minerales de arcilla presentes en muestras de sedimentos superficiales y núcleos de la fachada Atlántica venezolana (Tesis de pregrado). Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.
- Barrios, J. (2009). Estimación de la formación de sulfuro de hidrógeno bajo condiciones de inyección de vapor para la Faja Petrolífera del Orinoco (Tesis de pregrado). Universidad de Oriente, Anzoátegui, Venezuela.
- Barthelmy, D. (1997-2014). Strunz Classification. Recuperado, de <http://webmineral.com/help/StrunzClass.shtml#.VLwNJuN5Pnh>. [Consulta: 2015, enero 18].
- Batiz, C. (2014). H₂S en la industria petrolera. *Petroquimex*. 69, 46-52.
- Bjørlykke, K. (1984). Formation of secondary porosity: How important is it?: Part 2. Aspects of porosity modification. *American Association of Petroleum Geologists Memoir*, 5, 277-286.
- Bjørlykke, K. (1998). Clay mineral diagenesis in sedimentary basins – a key to the prediction of rock properties. Examples from the North Sea Basin. *Clay Minerals*, 33, 15-34.

- Blake, R., and Walter, L. (1996). Effects of organic acids on the dissolution of orthoclase at 80°C and pH 6. *Chemical Geology*, 132, 91-102.
- Boss, C., and Fredeen, K. (2004). *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*. United State. Third edition. PerkinElmer precisely. 120pp.
- Brown, T., LeMay, H., Bursten, B., y Burdge, J. (2004). *Química la ciencia central*. Ciudad de México, México. Novena edición. Pearson Prentice Hall. 1155 pp
- Carothers, W., and Kharaka, Y. (1978). Aliphatic acid anions in oil-field waters-implications for origin of natural gas. *Boletín de American Association of Petroleum Geologists*. 62, 2441-2453.
- Chang, R. (2007). *Química*. Ciudad de México, México. Novena edición. Mc Graw Hill. 1160pp.
- Collins, A. (1975). *Geochemistry of oilfield waters*. Amsterdam, Netherlands. Elsevier Scientific Publishing Company. 496 pp.
- Crossey, L., Frost, B., and Surdam, R. (1984). Secondary porosity in laumontite-bearing sandstone. En: *Clastic sediments, part 2. American Association of Petroleum Geologists*., Men. (37), 225-237. Tomado de Sandoval, M. (2000). *Diagénesis de areniscas*. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela. 414pp.
- Dana, J., and Hurlbut, C. (1960). *Manual de Mineralogía*. Barcelona, España. Segunda edición Editorial Reverté. 600pp.
- De Sousa, F. (2006). Caracterización geoquímica de las aguas subterráneas de la Cuenca del Río Carapo, Estado Bolívar Venezuela. (Tesis de pregrado). Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.
- Franks, S., and Zwingmann, H. (2010). Origin and timing of late diagenetic illite in the Permian – Carboniferous Unayazh sandstone reservoirs of Saudi Arabia. *American Association of Petroleum Geologists*, 94(8), 1133-1159.

- González, C., Iturralde, J., y Picard, X. (1980). *Geología de Venezuela y de sus cuencas petrolíferas* Tomo I. Caracas, Venezuela. Primera edición. Ediciones Foninves. 1106pp.
- Harris, N. (1992). Burial diagenesis of Brent sandstones: a study of Statfjord, Hutton and Lyell field. *Geological Society Special Publication*. (61), 351-375.
- Huang, W., and Longo, J. (1992). The effect of organics on feldspar dissolution and the development of secondary porosity. *Chemical Geology*, 98, 271-292.
- Hibbard, M. (1995). *Petrography to petrogenesis*. New Jersey, United States. Prentice-Hall. 608pp
- Hunt, J. (1979). *Petroleum geochemistry and geology*. United States. Freeman and Company. 617pp.
- Hurlbut, C., and Klein, C. (1977). *Manual of mineralogy (after James D. Dana)*. New York, United States. 19th edición. John Wiley & Sons. 532pp.
- Hyne, N. (2001). *Nontechnical Guide to petroleum geology, exploration, drilling, and production*. Oklahoma, United States. Segunda edición. PewnWell. 598pp
- International Mineralogical Association. (s.f). Commission on new minerals, nomenclature and classification. Recuperado de, <http://nrmima.nrm.se/> [Consulta: 2015, enero 18].
- Kerr, P. (1965). *Mineralogía óptica*. United States. Tercera edición. MacGraw-Hill. 433pp
- Kharaka, Y., Low, L., Carothers, W., and Goerlitz, D. (1986). Role of organic species dissolved in formation waters from sedimentary basins in mineral diagenesis. *The Society of Economic Paleontologists and Mineralogists*, 38, 111-121.
- Kharaka, Y., Ambats, G., and Thordsen, J. (1993). Distribution and significance of dicarboxylic acid anions in oil field waters. *Chemical Geology*, 107, 499-501.
- Kharaka, Y., and Hanor, J. (2014). Deep fluids in the Continents: I.Sedimentary basins. *Treatise on Geochemistry*. 471-515.

- Laya, A. (2012). Estudio quimioestratigráfico de una sección eocenaárea de Franquera, región suroriental de la Cuenca de Maracaibo, Venezuela (Tesis de maestría). Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.
- Liberatore, P. A. (1993). Determination of majors in geological samples by ICP-AES. Varian Australia Pty Ltd. ICP-AES Instrument at work: 1-4.
- Lide, D. (Ed.). (2005). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. New York, United States. Editorial Advisory Board. 2661pp.
- López, L., y Alberdi, M. (1997). Origen de las acumulaciones de H₂S en yacimientos petrolíferos. *Revista de la Sociedad Venezolana de Química*, 20(3), 3-8
- López., L. (2013). *Biomarcadores: Aplicaciones en la geoquímica del petróleo*. Caracas, Venezuela. Ediciones D.E. 123 pp.
- Magoon, L., and Dow, W. (1994). *The Petroleum System - from Source top Trap*. United States. *American Association of Petroleum Geologists, Memoir 60*. 639pp
- Martínez, M., and Csáy, A. (2001). *Técnicas experimentales en síntesis orgánica*. Madrid, España. Editorial Síntesis. 223pp.
- McCain, W. (1990). *The properties of petroleum fluids*. Segunda edición. PennWell Books. Oklahoma United States. 548pp.
- McCollom, T., and Seewald, J. (2003). Experimental study of the hydrothermal reactivity of organic acids and acid anions: II. Acetic acid, acetate, and valeric acid. *Geochimica et Cosmochimic*, 67(19), 3645-3664. doi: 10.1016/S0016-7037(03)00135-2.
- McGowan, D., Surdam, R., and Ewing, R. (1990). The effect of carboxylic acid anions on the stability of framework mineral grains in petroleum reservoirs. *Society of Petroleum Engineers*. Formation evaluation. 161-166pp.
- Méndez, J. (2006). *Petrología*. Caracas, Venezuela. Universidad Central de Venezuela. 414pp.

- Mills, S., Hatert, F., Nickel, E., and Ferraris, G. (2009). The standardisation of mineral group hierarchies: application to recent nomenclature proposal. *European Journal of Mineralogy*, 21, 1073-1080. doi: 10. 1127/0935-1221/2009/0021-1994.
- Moreno, A. (2012). Estudio de la factibilidad técnica-económica de la inyección de nitrógeno sobrecalentado para la recuperación térmica de crudos extrapesados en la arena TL del yacimiento MFB-15, campo Bare (Tesis de pregrado). Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.
- Muyzer, G., and Stams, A. (2008). The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. *Nature Reviews Microbiology*, 6, 441-454.
- Nickel, E., and Nichols, M. (2009). IMA/CNMNC List of mineral names. Recuperado de <http://nrmima.nrm.se//IMA2009-01%20UPDATE%20160309.pdf>. [Consulta 2015, enero 18].
- Pérez, M. (2001). Radar de subsuelo. Evaluación para aplicaciones en arqueología y en patrimonio histórico-artístico. (Tesis doctoral). Universidad Politécnica de Catalunya, España.
- Pineda, N. (s.f). Microscopía electrónica de barrido. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C. Recuperado de <http://mty.cimav.edu.mx/sem/>. [Consultado 2015, agosto 14].
- Pittman, E., and Lewan, M. (Ed.). (1994). *Organic acids in geological processes*. United States. Primera edición. Editorial Springer-Verlag. 483pp.
- Sanchez, F. (2012). *Evolución geoquímica de las aguas subterráneas*. Departamento de geología, Universidad de Salamanca. España. 9 pp.
- Sandoval, M. (2000). *Diagénesis de areniscas*. Caracas, Venezuela. Universidad Central de Venezuela. 414pp
- Schmidt, V., and McDonald, D. (1997). The role of secondary porosity in the course of sandstone diagenesis. In: Scholle, P. A. & Schlunger, P. R. (eds) *Aspects of Diagenesis*. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists. Special Publications, 26, 209-226. Tomado de Wilkinson, M., Milliken, K., and Haszeldine, R. (2001). Systematic destruction of K-feldspar in deeply buried rift and passive margin sandstones. *Journal of the Geological Society*, 158, 675-683.

- Skoog, D., Holler, F., y Crouch, S. (2008). *Principios de análisis instrumental*. México Distrito Federal, México. Sexta edición. CENGAGE Learning. 1042pp.
- Stoessell, R., and Pittman, E. (1990). Secondary porosity revisited: the chemistry of feldspar dissolution by carboxylic acids and anions. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 74(12), 1795-1805.
- Talukdar, S., Gallango, O., y Vallejos, J. (1989). Origen y distribución del H₂S en el área Urdaneta Lago, Cuenca de Maracaibo. *Revista técnica INTEVEP*, filial de PDVASA. 9(1), 55-70.
- Tarbuck, E., y Lutgens, F. (2009). *Ciencias de la Tierra: una introducción a la geología física*. Madrid, España. Octava edición. Pearson Prentice Hall. 686pp.
- Tissot, B.P., and Welte, D. H. (1984). *Petroleum formation and occurrence*. New York , United States. Springer- Velarg. 720pp.
- United Stated Geological Survey (U.S.G.S). (2013). Ground Water. Recuperado de, <http://pubs.usgs.gov/gip/gw/>. [Consulta: 2014, diciembre 26].
- Vásquez, Y. (1998). Caracterización geoquímica aguas de formación del Domo Sur, Campo Motatán, Cuenca del Lago de Maracaibo. (Tesis de pregrado). Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.
- Wade, L. (2004). *Química Orgánica*. Madrid, España. Quinta edición. Pearson Prentice Hall. 1282pp.
- Yang, Y., Min, Y., and Jun, Y. (2013). Structure-dependent interactions between alkali feldspar and organic compounds: Implications for reactions in geologic carbon sequestration. *Enviromental Science & Tecnology*, 47, 150-158.
- Yang, L., Xu, T., Wei, M., Feng, G., Wang, F., and Wang, K. (2015). Dissolution of arkose in dilute acetic acid solution under conditions relevant to burial diagenesis. *Applied Geochemistry*, 54, 65-73.

Zhu, G., Zhang, S., Huang, H., Liu, Q., Yang, Z., Zhang, J., Wu, T., and Huang, Y. (2010). Induced H₂S formation during steam injection recovery process of heavy oil from the Liaohe Basin, NE China. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 71, 30-36.

9. APÉNDICES

A1. Condiciones para el análisis por petrografía en sección fina

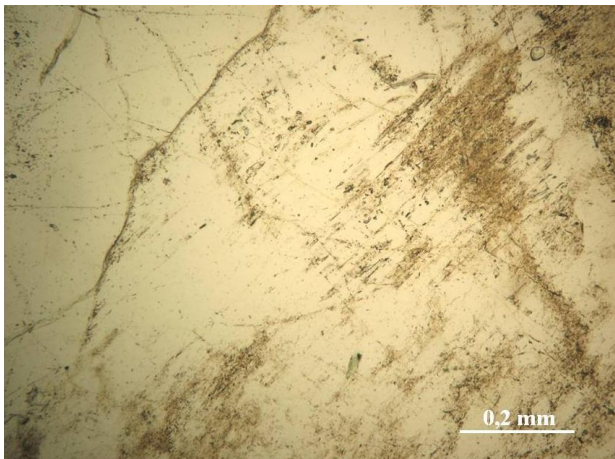
-Serial del microscopio: 200600497.

El microscopio esta acoplado a una cámara digital cuyas especificaciones se indican a continuación:

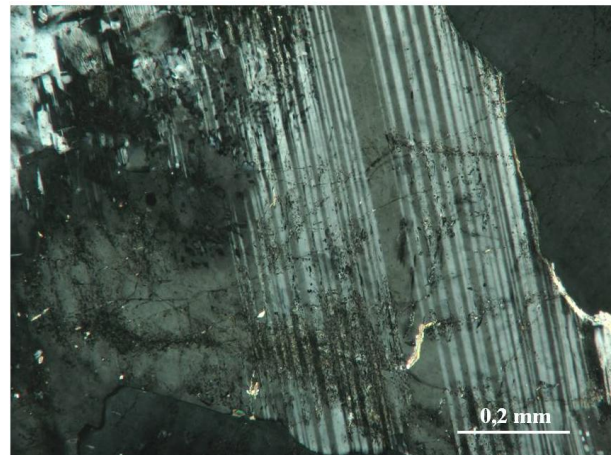
Tabla 11. Características de la cámara utilizada en petrografía.

Marca: Canon	70 mega pixeles
Modelo Power Shot A620	Las imágenes fueron tomadas con un zoom de 9 tanto para el objetivo de 2,5x como para el de 10x, empleando el software PSremote.

Algunas de las imágenes de los minerales capturados se presentan en pantalla.

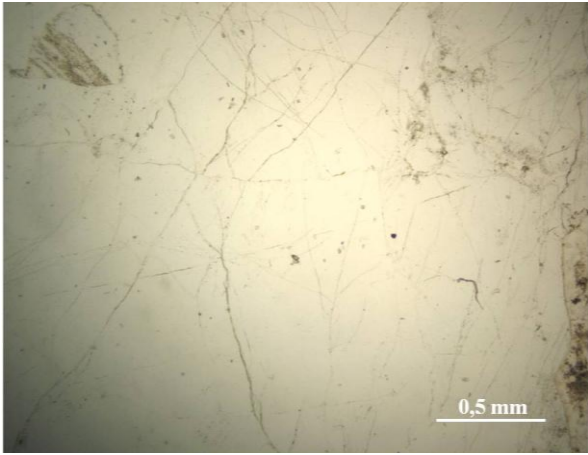


a) Con nicoles paralelos

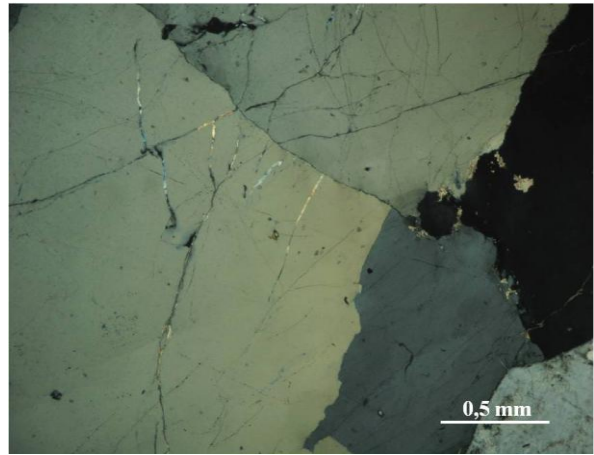


b) Con nicoles cruzados

Figura 61. Vista de un mineral de plagioclasa con el objetivo de 10X.

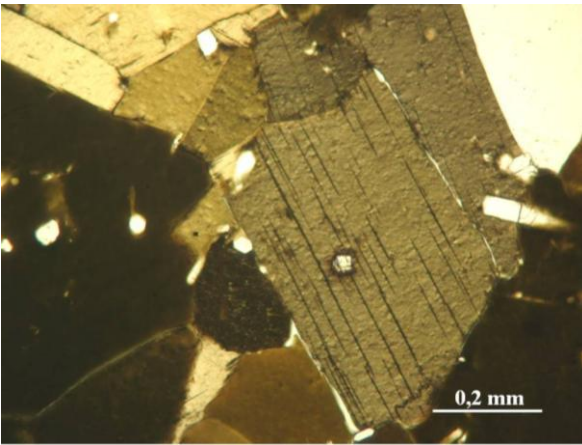


a) Con nicoles paralelos

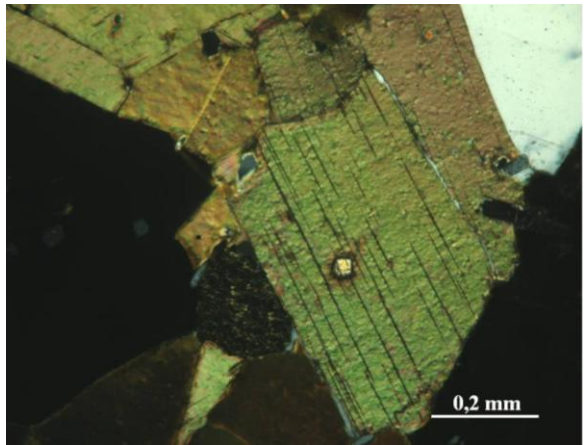


b) Con nicoles cruzados

Figura 62. Vista de un mineral de cuarzo con el objetivo de 2,5X.



a) Con nicoles paralelos



b) Con nicoles cruzados

Figura 63. Vista de un mineral de biotita con el objetivo de 10X.

B1. Condiciones para el análisis de las muestras por ICP-OES

Tabla 12. Condiciones de análisis por ICP-OES.

Curva de calibración empleada 0,1 mg/L – 20 mg/L	Gas: Argón (Ar)
Gas auxiliar: 2,25 L/minuto	Gas nebulizador: 0,7 L/minuto
Nebulizador de flujo paralelo: MiraMist	Potencia del plasma: 1,1 kw
Velocidad de la bomba peristáltica: 20 rpm	Material de referencia: AccuStandard Traceable Nist

Tabla 13. Longitudes de onda seleccionados para el análisis de las muestras.

Elemento	Longitud de onda (nm)	Elemento	Longitud de onda (nm)
Al	396,152	Mg	280,270
Si	251,611	Na	589,592
Fe	238,204	K	766,491
S	181,972	Ca	317,933

C1. Metodología de disolución de muestras modificada basada en la técnica de fusión alcalina de Liberatore (1993)

Preparativos previos al análisis.

1. Lavar el material de vidrio a emplear con agua, y curar con una mezcla de HNO_3 al 5%. Dejar los balones con la solución ácida hasta el día de la digestión.
2. Triturar las muestras a analizar, así como el metaborato de litio aun tamaño de 60 mallas. Dejar secar a 120°C en la estufa por 2 horas.
3. Preparar una solución de HNO_3 al 10% (1,6M) para las digestiones.

Preparativos para el análisis.

1. Pesar 0,1g de muestra y 0,6g de metaborato de litio (este procedimiento se debe realizar por triplicado). Es importante acotar que la pesada debe realizarse directamente en los crisoles de grafito, agregando en primer lugar el metaborato de litio y posteriormente la muestra.
2. Homogeneizar el contenido del crisol.
3. Llevar cada muestra en su crisol a una mufla calentada a 1000°C , durante 30 – 45 minutos.
4. Pasado el tiempo indicado, se retiran los crisoles de la mufla y una a una, en caliente, se van añadiendo las perlas generadas, a un beaker de 50 mL que contiene 20 mL de HNO_3 al 10% (1,6M) y un agitador magnético; es importante tapar el beaker con un vidrio reloj para evitar que parte de la muestra se pierda por evaporación.
5. Para que el proceso de disolución se lleve a cabo es necesario que los beakers del paso anterior sean calentados hasta que la solución sea homogénea a una temperatura entre $40 - 60^\circ\text{C}$ y bajo agitación constante.
6. Luego de la disolución total de la perla, la solución fue trasvasada a un balón aforado de 100 mL, aforando cuantitativamente con agua desionizada. Se recomienda filtrar la solución si es necesario.
7. Por último, la solución fue almacenada en un envase de plástico debidamente rotulado para su análisis posterior.

D1. Condiciones para el análisis de las muestras por DRX

Tabla 14. Condiciones de análisis para DRX.

Longitud de onda: 1,54Å	Fuente: tubo de cobre
Voltaje 45kv y 40mA	Detector: X celerator
Monocromador de grafito	

Tabla 15. Fichas empleadas para la identificación de las fases minerales en la muestra de granito.

Visible	Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Fórmula química
*	00-003-0471	55	Microclino	$K_2OAl_2O_36SiO_2$
*	00-002-0475	39	Ortoclasa	$Al_2O_3K_2O6 SiO_2$
*	00-009-0466	64	Albita ordenada	$NaAlSi_3O_8$
*	00-042-1339	42	Biotita- 2\ITM#1\RG	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
*	01-083-2465	81	Cuarzo	SiO_2

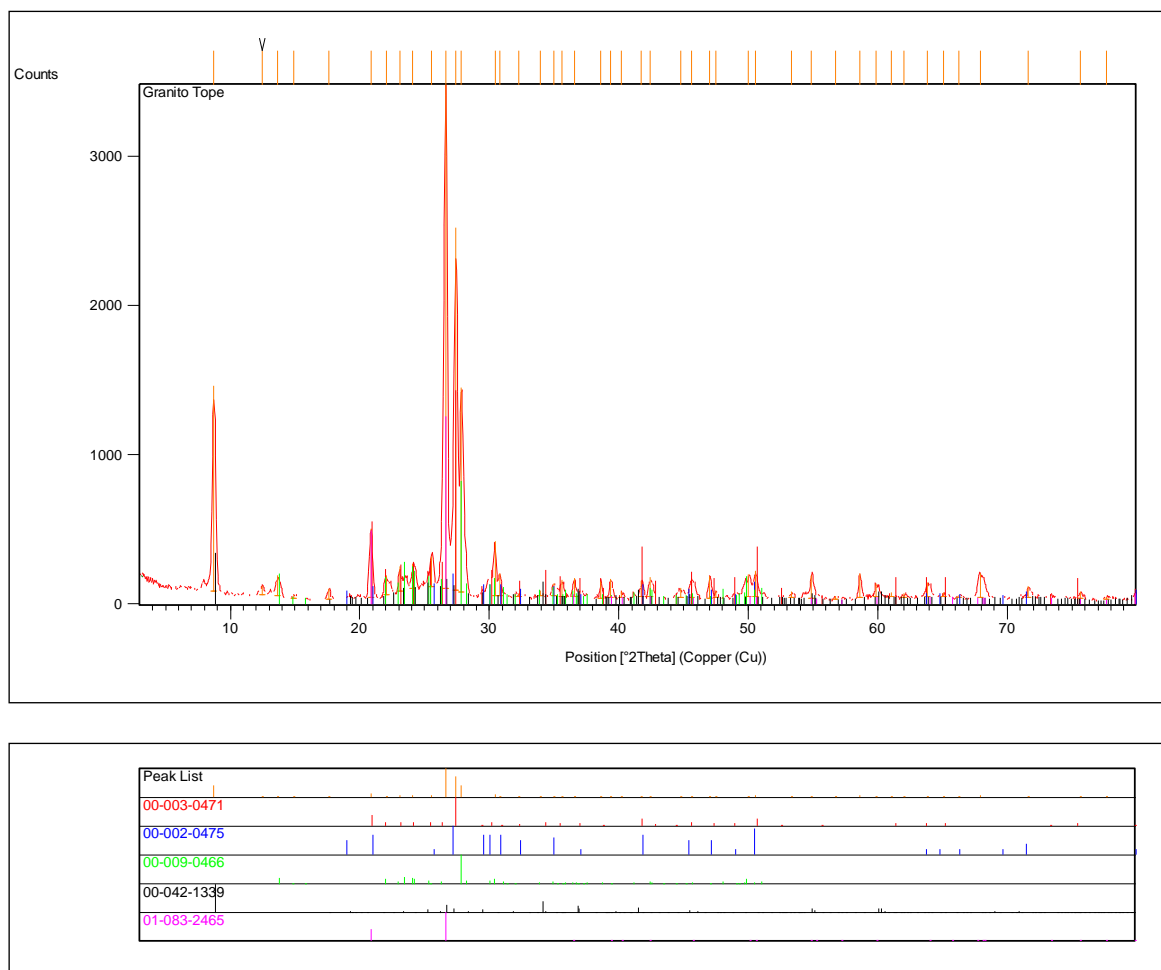


Figura 64. Difractograma resuelto de la muestra de roca.

Tabla 16. Fichas empleadas para la identificación de las fases minerales presentes luego del picking.

Visible	Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Fórmula química
*	00-003-0471	64	Microclino	$K_2OAl_2O_36SiO_2$
*	00-009-0466	58	Albita ordenada	$NaAlSi_3O_8$
*	00-002-0475	52	Ortoclasa	$Al_2O_3K_2O6SiO_2$
*	00-042-1339	40	Biotita- 2\ITM#1\RG	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$

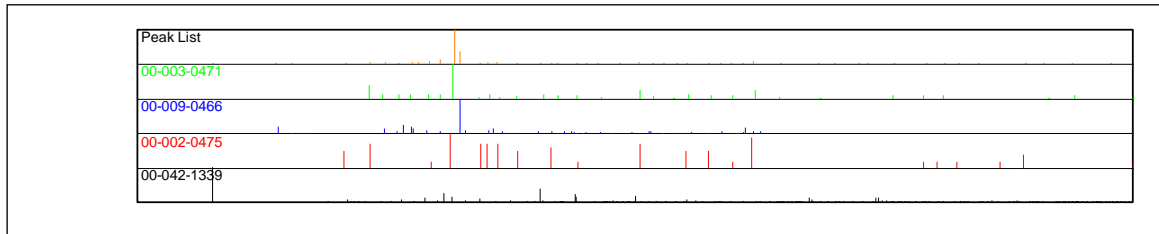
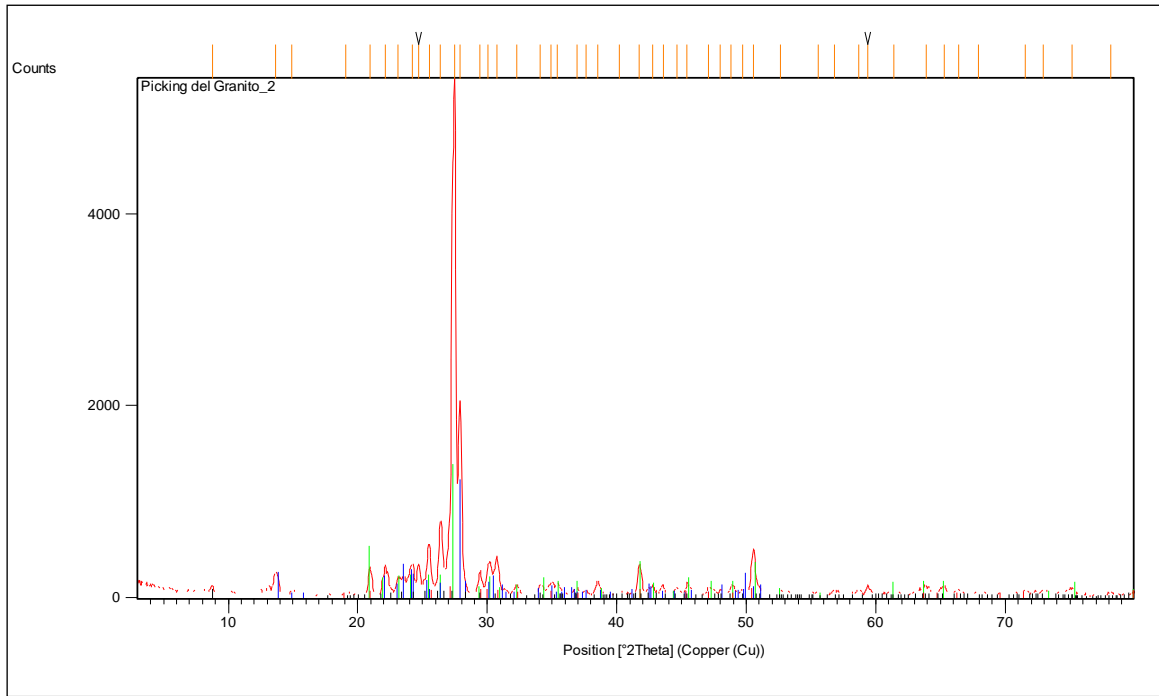


Figura 65. Difractograma resuelto del mineral luego del picking.

E1. Condiciones para el análisis por microscopía electrónica de barrido.

Tabla 17. Condiciones de análisis para microscopía electrónica de barrido.

Filamento de emisión de campo	Las imágenes se observaron en bajo vacío
Software XT microscope control	

Nota: Otra información más detallada de las imágenes se encuentra en la parte inferior de ellas, como la magnificación que se utilizó, el voltaje entre otros aspectos.

F1. Especificaciones de los reactores usados en el presente trabajo

Tabla 18. Indicaciones vaso del reactor.

Parr Instrument Company	MOLINE, 1L USA
2890HC 913289 HASTC 060111	MFR S/N5000-1112-24573A
Mawp 3000psi AT 300 C 2012	Capacidad 75 mL

Tabla 19. Indicaciones tapa del reactor.

Acero 316
Swagelok
Transductor de presión ASHCROFT tipo G2, rango 0 – 3000psi

Tabla 20. Indicaciones sellos del reactor.

Talla 25 pulgadas. A3039-71-xxx	Tipo P ST FS
Material INC oro	3000,00 psi
72°F	

G1. Tabla de resultados matriz de ensayo 5 días con variación de la relación solución:masa de muestra (pruebas preliminares)

Tabla 21. Evaluación de la relación solución:masa de muestra para los ensayos.

Relación	Masa de muestra antes de los ensayos (g)	Volumen de solución (mL)	Sodio (Na) mg/L	Potasio (K) mg/L	Aluminio (Al) mg/L	Silicio (Si) mg/L	Hierro (Fe) mg/L	Acetato (CH ₃ COO ⁻) mg/L	Oxalato (C ₂ O ₄ ²⁻) mg/L	Sulfato (SO ₄ ²⁻) mg/L
10:1	3,68 ± 0,01	36,00 ± 0,05	11,2	11,4	17	51,5	ND	23,9	ND	ND
15:1	3,32 ± 0,01	50,00 ± 0,05	1,62	2,38	0,71	ND	0,31	584	ND	2,37

ND = No detectado

H. Tabla de resultados matriz de ensayo con variación de los días de trabajo (prueba preliminar)

Tabla 22. Ensayo 3 días para la matriz 1.

Ensayo de 3 días					Elementos											
Replicas	Masa de muestra antes de los ensayos (g)	Masa de muestra después de los ensayos (g)	Promedio pH antes de los ensayos	Promedio pH después de los ensayos	Sodio (Na) mg/L	Magnesio (Mg) mg/L	Potasio (K) mg/L	Calcio (Ca) mg/L	Aluminio (Al) mg/L	Silicio (Si) mg/L	Azufre (S) mg/L Total	Hierro (Fe) mg/L Total	Formiato (HCOO ⁻) mg/L	Acetato (CH ₃ COO ⁻) mg/L	Oxalato (C ₂ O ₄ ²⁻) mg/L	Sulfato (SO ₄ ²⁻) mg/L
1	3,33 ± 0,01	3,25 ± 0,02	3,42 ± 0,02	4,36 ± 0,03	0,86	0,28	1,1	28	0,7	ND	0,31	0,38	ND	693	ND	1,44
2	3,339 ± 0,001	3,332 ± 0,001	3,40 ± 0,02	4,03 ± 0,03	0,89	0,26	1,32	23	0,62	ND	0,36	0,22	ND	596	ND	ND
3	3,341 ± 0,001	3,333 ± 0,001	3,40 ± 0,02	3,99 ± 0,03	0,85	0,36	1,28	22	0,55	ND	0,33	0,25	ND	652	ND	1,02

ND = No detectado

Tabla 23. Ensayo 5 días para la matriz 1.

Ensayo de 5 días					Elementos											
Replicas	Masa de muestra antes de los ensayos (g)	Masa de muestra después de los ensayos (g)	Promedio pH antes de los ensayos	Promedio pH después de los ensayos	Sodio (Na) mg/L	Magnesio (Mg) mg/L	Potasio (K) mg/L	Calcio (Ca) mg/L	Aluminio (Al) mg/L	Silicio (Si) mg/L	Azufre (S) mg/L Total	Hierro (Fe) mg/L Total	Formiato (HCOO ⁻) mg/L	Acetato (CH ₃ COO ⁻) mg/L	Oxalato (C ₂ O ₄ ²⁻) mg/L	Sulfato (SO ₄ ²⁻) mg/L
1	3,607 ± 0,001	3,604 ± 0,001	3,42 ± 0,02	4,11 ± 0,03	2,54	0,43	30	55	0,40	ND	0,87	ND	ND	758	ND	1
2	3,616 ± 0,001	3,611 ± 0,001	3,34 ± 0,02	4,04 ± 0,03	2,82	0,53	42	40	0,66	ND	0,72	0,26	ND	704	ND	ND
3	3,610 ± 0,001	3,604 ± 0,001	3,42 ± 0,02	4,12 ± 0,03	2,12	0,43	8,52	43	0,42	ND	0,59	0,14	ND	670	ND	ND

ND = No detectado

II. Condiciones a las cuales se llevó a cabo el análisis por cromatografía iónica

Tabla 24. Condiciones para el análisis por cromatografía iónica.

Isocrático	Guarda columna ion pac AG18 2x50mm
Temperatura ambiente	Flujo 0,25
Columna ión pac AS18 2x250mm	Fase móvil: KOH
Fase estacionaria: mezcla de un polímero de polietileno con metilbenceno	

Para este análisis fueron empleados patrones certificados marca MBH analytical ion chromatography standard de 1000ppm, para el caso de los iones sulfato (SO_4^{2-}) y acetato (CH_3COO^-), por su parte el patrón de formiato (CHOO^-) fue AccuSpec de 1000ppm también, mientras para el oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) se empleó una sal marca Merck Darmstadt al 99,5% de pureza de oxalato de potasio ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

J1. Resultados digestión alcalina

Tabla 25. Concentraciones de óxidos para las muestras analizadas por el método de fusión alcalina.

Nombre de muestra	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	S	Total
	± 0,07 %	±0,003 %	± 0,06 %	± 0,02 %	± 0,4 %	± 0,7 %	± 0,04 %	± 0,007 %	± 0,8 %
MRT-12	2,77	0,228	5,39	1,06	12,4	69,7	2,66	0,078	94,1
MRT-22	2,81	0,234	5,31	1,06	12,4	71,5	2,61	0,089	96,0
MRT-32	2,73	0,231	5,35	1,06	12,4	71,7	2,69	0,076	96,1
MRF-42	3,22	0,041	10,19	0,63	18,2	66,2	0,39	0,071	99,0
MRF-52	3,17	0,041	10,17	0,61	17,7	67,3	0,36	0,065	99,4
MRF-62	3,27	0,039	10,17	0,60	18,3	66,9	0,40	0,064	99,0
MRP-72	2,77	0,892	5,39	2,39	14,9	66,4	5,39	0,069	98,3
MRP-82	2,84	0,896	5,54	2,37	15,4	66,3	5,64	0,080	99,1
MRP-92	2,78	0,920	5,50	2,41	15,3	67,4	5,52	0,086	99,9

MRT= Digestión de la muestra de roca.

MRF= Digestión del mineral proveniente del picking.

MRP= Digestión del patrón GSP-2 (Granodiorita, Silver Plume, Colorado).

Tabla 26. Concentraciones de óxidos reportadas para el patrón GSP-2.

Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O _{3total}
±0,09 %	±0,03 %	±0,14 %	±0,06 %	±0,2 %	±0,8 %	±0,16 %
2,78	0,96	5,38	2,10	14,9	66,6	4,90

K1. Resultados obtenidos para cada matriz de ensayo y su tratamiento estadístico

Tabla 27. Resultados obtenidos por cada matriz.

Matriz	Replicas	Masa de muestra antes de los ensayos (g)	Masa de muestra después de los ensayos (g)	Promedio pH antes de los ensayos	Promedio pH después de los ensayos	Sodio (Na) mg/L	Magnesio (Mg) mg/L	Potasio (K) mg/L	Calcio (Ca) mg/L	Aluminio (Al) mg/L	Silicio (Si) mg/L	Azufre (S) mg/L Total	Hierro (Fe) mg/L Total	Formiato (HCOO ⁻) mg/L	Acetato (CH ₃ COO ⁻) mg/L	Oxalato (C ₂ O ₄ ²⁻) mg/L	Sulfato (SO ₄ ²⁻) mg/L
		± 0,001	± 0,001	± 0,02	± 0,02	± 0,4	± 0,06	± 16	± 8	± 0,1		± 0,1	± 0,08		± 44		
1	1	3,607	3,604	3,42	4,11	2,5	0,43	30	55	0,4	ND	0,9	ND	ND	758	ND	1
	2	3,616	3,611	3,34	4,04	2,8	0,53	42	40	0,7	ND	0,7	0,26	ND	704	ND	ND
	3	3,610	3,604	3,42	4,12	2,12	0,43	9	43	0,4	ND	0,6	0,14	ND	670	ND	ND
	Blanco	-	-	3,31	3,42	ND	ND	3	0,1	0,5	ND	0,2	0,34	ND	1196	ND	ND
		± 0,001	± 0,001	± 0,02	± 0,02	± 0,6		± 18	± 2	± 0,03		± 1					± 2
2	1	3,608	3,606	6,62	7,86	1,7	ND	16	15	0,11	ND	7	ND	ND	ND	ND	18
	2	3,606	3,601	6,63	7,85	2,8	ND	46	14	0,11	ND	8	ND	ND	ND	ND	17
	3	3,603	3,599	6,87	8,02	1,6	ND	13	17	0,17	ND	6	ND	ND	ND	ND	15
	Blanco	-	-	6,55	5,43	0,4	ND	4	1	ND	ND	2	ND	ND	ND	ND	5
		± 0,001	± 0,001	± 0,02	± 0,02	± 0,6	± 0,04	± 4	± 11	± 0,06		± 0,5	± 0,7		± 99		± 0,7
3	1	3,607	3,601	3,33	4,05	3,2	0,46	11	39	0,70	ND	1,7	0,14	ND	603	ND	3,9
	2	3,602	3,597	3,21	3,93	2,4	0,47	10	37	0,62	ND	1,5	1,37	ND	713	ND	3,1
	3	3,306	3,601	3,40	4,16	3,5	0,40	18	57	ND	ND	2,4	0,12	ND	801	ND	4,7
	Blanco	-	-	3,3	3,51	ND	ND	3	2	0,38	ND	1,0	1,41	ND	1221	ND	2,6
		± 0,001	± 0,001	± 0,02	± 0,02	± 0,7		± 2	± 0,7	± 0,4		± 0,9					± 3
4	1	3,612	3,611	6,46	6,60	2,3	ND	21	7,2	0,8	ND	0,7	ND	ND	ND	ND	ND
	2	3,603	3,599	6,87	6,97	2,1	ND	23	7,2	0,8	ND	0,9	ND	ND	ND	ND	1
	3	3,606	3,605	6,17	6,26	3,4	ND	18	8,4	0,1	ND	2,4	ND	ND	ND	ND	5
	Blanco	-	-	6,55	6,76	0,1	ND	3	0,2	0,1	ND	0,6	ND	ND	ND	ND	1

- No presentó feldespato potásico

ND = No detectado

Tabla 28. Tratamiento estadístico de los resultados para cada matriz de ensayo.

Matriz	Variable estadística	Sodio (Na) mg/L	Magnesio (Mg) mg/L	Potasio (K) mg/L	Calcio (Ca) mg/L	Aluminio (Al) mg/L	Silicio (Si) mg/L	Azufre (S) mg/L Total	Hierro (Fe) mg/L Total	Formiato (HCOO ⁻) mg/L	Acetato (CH ₃ COO ⁻) mg/L	Oxalato (C ₂ O ₄ ²⁻) mg/L	Sulfato (SO ₄ ²⁻) mg/L
1	Media (mg/L)	2,5	0,46	27	46	0,5	-	0,7	-	-	711	-	-
	Desviación estándar absoluta (s)	0,4	0,06	17	8	0,1	-	0,1	-	-	44	-	-
	Varianza (s ²)	0,1	0,003	288	63	0,02	-	0,02	-	-	1969	-	-
	Desviación estándar relativa (RSD)	0,1	0,12	0,6	0,2	0,3	-	0,2	-	-	0,06	-	-
	Coefficiente de variación (CV) %	14,1	12,45	63	17	29,3	-	19,3	-	-	6	-	-
2	Media (mg/L)	2,0	-	25	13	0,13	-	7	-	-	-	-	17
	Desviación estándar absoluta (s)	0,6	-	19	2	0,03	-	1	-	-	-	-	2
	Varianza (s ²)	0,4	-	345	2	0,0012	-	1	-	-	-	-	3
	Desviación estándar relativa (RSD)	0,3	-	0,7	0,1	0,27	-	0,2	-	-	-	-	0,09
	Coefficiente de variación (CV) %	31,2	-	73	11	26,62	-	16	-	-	-	-	10
3	Media	3,0	0,44	13	44	-	-	1,9	0,5	-	706	-	3,9

	(mg/L)												
		Sodio (Na) mg/L	Magnesio (Mg) mg/L	Potasio (K) mg/L	Calcio (Ca) mg/L	Aluminio (Al) mg/L	Silicio (Si) mg/L	Azufre (S) mg/L Total	Hierro (Fe) mg/L Total	Formiato (HCOO ⁻) mg/L	Acetato (CH ₃ COO ⁻) mg/L	Oxalato (C ₂ O ₄ ²⁻) mg/L	Sulfato (SO ₄ ²⁻) mg/L
	Desviación estándar absoluta (s)	0,6	0,04	4	11	-	-	0,5	0,7	-	99	-	0,8
	Varianza (s ²)	0,3	0,001	18	121	-	-	0,2	0,5	-	9841	-	0,6
	Desviación estándar relativa (RSD)	0,2	0,09	0,3	0,3	-	-	0,3	1,2	-	0,1	-	0,2
	Coefficiente de variación (CV) %	18,7	8,53	32	24,8	-	-	25,3	131,8	-	14	-	19,7
4	Media (mg/L)	2,6	-	21	7,6	0,6	-	1,4	-	-	-	-	-
	Desviación estándar absoluta (s)	0,7	-	2	0,7	0,4	-	0,9	-	-	-	-	-
	Varianza (s ²)	0,5	-	5	0,5	0,2	-	0,8	-	-	-	-	-
	Desviación estándar relativa (RSD)	0,3	-	0,1	0,09	0,7	-	0,7	-	-	-	-	-
	Coefficiente de variación (CV) %	28	-	11	9,3	71,9	-	67,4	-	-	-	-	-

-No se pudo determinar