

Distribución de vanadio como trazador de la migración de aguas de capa de yacimientos petrolíferos en acuíferos cársicos litorales. 1. Ocurrencia y geoquímica básica.

Distribution of vanadium as tracer of the migration of oil and formation waters in coastal karst aquifers 1. Occurrence and basic geochemistry.

L.F. Molerio-León¹, C.M. Aldana Vilas¹, J.M. Marrero Basulto¹, E.J. Balado Piedra¹, H. Farfán González², C. Díaz Guanche³. INVERSIONES GAMMA, S.A¹. ECOVIDA². Departamento de Geología, Universidad de Pinar del Río³
especialistaprincipal@gmail.com

Resumen

El Vanadio en concentraciones superiores a los 0,1 mg/L (100 µg/L) es un contaminante con un potencial tóxico, mutagénico y genotóxico que se ha asociado con enfermedades congénitas o como factor carcinogénico en ciertas zonas petroleras de Argentina, Colombia, Ecuador, México y Venezuela. Adicionalmente, es un metal traza que entra en la composición del petróleo y en las aguas de capa, por lo que ha sido empleado para definir, junto con el Níquel, el origen de ciertos tipos de crudos, como control de la descontaminación o como trazador para el control de derrames. En esta serie de tres artículos se describe la ocurrencia geoquímica y toxicología del Vanadio, los procesos que controlan su migración en sistemas acuíferos cársicos litorales asociados a exploración y producción gasopetrolífera y los resultados obtenidos al utilizarlo como trazador para identificar las plumas de contaminación por hidrocarburos o aguas de formación en acuíferos cársicos litorales.

Palabras clave: Vanadio, petróleo, aguas de capa, karst, acuífero, migración, trazador

Abstract

Vanadium in concentrations higher than 0,1 mg/L is a toxic, mutagenic and genotoxic contaminant that has been associated with congenital diseases or cancerigenous in several oil fields of Argentina, Colombia, Ecuador, México and Venezuela. Additionally, as trace metal is a compound of oil and formation waters that has been used together with Nickel in the definition of the origin of certain oils, as an index of decontamination control or as a tracer in the control of spills. In these series of three papers is described the occurrence and geochemistry of Vanadium, the processes controlling its migration in karst coastal aquifers where oil and gas exploration and production takes place and

the results obtained when applied as a natural tracer in the identification of the contamination plumes due to oil and formation (produced) waters spills.

Keywords: *Vanadium, oil, formation waters, karst, aquifer, migration, tracer*

Introducción

Los acuíferos cársicos litorales constituyen unos de los sistemas de mayor vulnerabilidad a los efectos del cambio climático como consecuencia del ascenso sostenido del nivel del mar y los efectos secundarios de propagación de la marea tierra adentro y el avance, hacia el interior, de la intrusión marina. Este solo hecho compromete seriamente la disponibilidad de los recursos hídricos en las comarcas costeras y en las islas y pequeñas islas. En muchos de estos ecosistemas costeros tienen lugar actividades socioeconómicas de fuerte impacto negativo sobre la calidad del medio ambiente y, uno de ellos es, precisamente, el desarrollo de la actividad de exploración y producción gasopetrolífera.

La operación de redes de monitoreo de alta eficiencia para detectar anomalías en el régimen y la calidad de las aguas terrestres (superficiales y subterráneas) y marinas y en el ecotono litoral por el intercambio entre ellas es imprescindible para garantizar la prevención hidrológica y la sostenibilidad de la actividad socioeconómica en estos ambientes. Es básico seleccionar indicadores que permitan caracterizar inequívocamente la eventual migración de hidrocarburos y aguas de capa que puedan provocar la pérdida de calidad y la contaminación del recurso agua. La aplicación de técnicas isotópicas que combinan el uso del radón ²²² y el tritio han mostrado su efectividad en sistemas cársicos costeros cubanos donde se lleva a cabo la exploración y producción de petróleo y gas (Molerio 2006, 2007a, 2007b, 2012; Molerio, Fernández y Carrazana, 2013a, 2013b; Carrazana et al., 2010). El uso de metales traza asociados al petróleo, como el níquel (Ni) y el vanadio (V) han mostrado también su utilidad para dictaminar sobre los procesos de migración en medio acuoso e, incluso para determinar el origen de ciertos hidrocarburos de petróleo.

En el caso del Vanadio contenido en las aguas de capa la información disponible es escasa y existen muy pocas referencias en la literatura, que se ha enfocado básicamente en las concentraciones de V que se encuentran en el petróleo y el carbón y se incorporan al ambiente por medio de la combustión de éstos (Costigan, Cary y Dobson, 2001). Sin embargo, las propias características geoquímicas del Vanadio lo convierten en un indicador ideal del movimiento de las aguas de capa en las aguas terrestres.

Como indicador de contaminación (Villacreces, 2012), el Vanadio ha sido utilizado en años recientes para marcar la propagación de los extraordinarios derrames de crudo que tuvieron lugar como consecuencia de la Guerra del Golfo en 1991 indicador de contaminación en muchos sitios, por ejemplo en el monitoreo del efecto de los inmensos derrames producidos en la Guerra de

Kuwait, el de “Erika”, la evaluación de la biodegradación de petróleos y con el níquel (Ni) también se utiliza para identificar el origen del petróleo.

El Vanadio presenta potencialidades particulares como trazador de la migración de hidrocarburos y aguas de capa debido a que sus singulares propiedades físico-químicas son particularmente congruentes con ciertas características de la hidrodinámica geoquímica de los ambientes cársicos. En tal sentido debe destacarse que la movilidad del Vanadio es particularmente alta en ambientes oxidados y alcalinos (Wright y Belitz, 2010). En nuestra área de estudio las aguas subterráneas muestran que la mediana de los valores de pH se encuentran entre 7,6 y 8,2 y los potenciales de oxidación Eh entre 100 y 300 mV, muy semejantes a las descritas por Wright y Belitz (2010). Las concentraciones de Vanadio (cV) se incrementan en aguas con predominio de oxidación (óxicas). En este, como en muchísimos otros casos en que se pretende emplear trazadores ambientales es fundamental distinguir cuando las concentraciones de estos constituyen contaminantes de origen natural o han sido consecuencia de actividad antrópica inducida o no.

Por otro lado, la importancia del vanadio en entornos donde se lleva a cabo la exploración & producción gasopetrolífera trasciende su importancia como trazador. Se ha asociado al Vanadio con enfermedades congénitas o como factor cocarcinogénico en algunos sitios en los que se realiza explotación petrolera, como en Zulia en Venezuela y en varias áreas en Argentina. Ciertos crudos sudamericanos de Argentina, Colombia, México y Venezuela (Villacreces, 2012) y de Kuwait (Hadi, 1992; Sadiq y Mian, 1994) contienen concentraciones relativamente altas de V. En Cuba no hay datos publicados sobre la concentración de Vanadio en hidrocarburos pero los autores disponen de determinaciones de éste y otros metales pesados y microelementos en las aguas de capa de los yacimientos gasopetrolíferos, en las aguas terrestres y en las aguas marinas que constituyen un marco de referencia adecuado para los estudios de migración de metales seleccionados. Los resultados muestran que las concentraciones de Vanadio en aguas de capa son muy superiores a las que se encuentran en las aguas terrestres y marinas de los yacimientos gasopetrolíferos carbonatados del norte de Cuba, y se distinguen de cualquier otro tipo de fuente natural o artificial en estos territorios, lo que sustenta fuertemente su uso como indicador de migración de aguas de capa hacia horizontes superficiales.

Ocurrencia

El vanadio está presente en unos 65 minerales diferentes, entre los que destacan la patronita, VS_4 , vanadinita, $Pb_5(VO_4)3Cl$, y la carnotita, $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$. No se encuentra nunca en estado nativo pero también se encuentra en la bauxita, así como en depósitos que contienen carbono, como por ejemplo en carbón, petróleos, crudo y alquitrán. Está presente en el petróleo formando estructuras tipo porfirinas. Además, se obtiene pentóxido de vanadio, V_2O_5 , recuperándolo de la combustión del petróleo. Se encuentran en

forma de mineral blanco-grisáceo (lugar 22 entre los elementos más abundantes con una presencia de 0.014 a 0.02 %).

El vanadio también se puede encontrar en grandes cantidades en forma de complejos metálicos y organometálicos en todos los petróleos crudos y materiales de origen fósil. Cuando se queman productos derivados del petróleo, las trazas de vanadio pueden iniciar la corrosión en los motores y calderas. Se estima que 110 000 toneladas de vanadio por año se liberan a la atmósfera por la quema de combustibles fósiles.

En el gas natural se encuentra poco vanadio. La concentración en los petróleos del mundo es muy variable y depende del lugar de origen. Los petróleos de América son los que contienen más vanadio, en crudos provenientes de Venezuela las concentraciones van de 282 a 1,180 $\mu\text{g/g}$, en la variedad Athabasca de Canadá y la Maya de México el contenido es de 640 y 243 $\mu\text{g/g}$, respectivamente. En cenizas, residuos sólidos u hollín se pueden encontrar de 600 a 700 $\mu\text{g/g}$). En la industria agrícola se emplea en la elaboración de fungicidas e insecticidas y como micronutriente en fertilizantes.

El vanadio se presenta principalmente como ión vanadato (VO_4^{-3}) y es propenso a reaccionar con otros elementos, tales como oxígeno, cloro, azufre, entre otros. También se encuentra en la bauxita y en los depósitos de combustibles fósiles como el petróleo crudo, el carbón, el esquisto bituminoso y las arenas bituminosas. En el petróleo crudo, han sido reportadas concentraciones de hasta 1200 ppm. Gran parte de la producción de vanadio en el mundo proviene de la magnetita. El vanadio es extraído principalmente de Sudáfrica, el noroeste de China, y el este de Rusia.

El vanadio es considerado como un elemento traza esencial para los organismos vivos pero se ha visto que presenta efectos adversos en dosis excesivas o crónicas. Estos elementos no son degradados en el medio ambiente y se acumulan en el agua, suelo y organismos vivos. Desde allí, a través del consumo de agua de bebida y forraje, pueden llegar a los animales de producción y de estos al hombre.

De acuerdo con los trabajos de Hem (1989), USDE (2010), Reedy et al. (2011), Wright y Belitz (2010), Wright, Stollenwerker y Belitz (2014), el V se encuentra en suelos y en rocas que contienen Uranio y puede depositarse en las aguas como consecuencia de procesos de fallout. En las plantas se encuentra debido a que lo absorben del suelo, las aguas subterráneas, superficiales y de atmósferas contaminadas. En los animales se encuentra como parte de la cadena alimenticia asociada; es decir, desde aguas, atmosferas y alimentos contaminados. En general, aún hay datos limitados per algunos autores consideran que el potencial de bioacumulación o bioconcentración de V en mamíferos es bajo o limitado, alto o muy alto en invertebrados y moderado en plantas superiores y algas (Ramírez, 1993).

Geoquímica del vanadio

La geoquímica del Vanadio es compleja debido al amplio rango de reacciones químicas en las que participa y debido a que forma muchos arreglos moleculares diferentes. Por su afinidad con el oxígeno V forma oxianiones y oxicationes estables (Fig. 1). También V es especialmente sensible a procesos de Oxidación-Reducción y existe naturalmente en tres estados de oxidación (V^{5+} , V^{4+} y V^{3+}). El V^{5+} es el estado termodinámico más estable del Vanadio en condiciones de pH y oxigenación que suelen encontrarse en las aguas subterráneas, particularmente las cársicas. En tales casos, suele aparecer como iones $H_2VO_4^-$ o $H_2VO_4^{2-}$. En altas concentraciones, como las que sueñen ocurrir en las aguas de capa de los yacimientos gasopetrolíferos, pueden formarse polímeros de V^{5+} . El pH es uno de los factores más importantes en el control de la solubilidad del V^{5+} en la medida que la carga variable en la superficie de los minerales se hace más negativa a medida que el pH se incrementa. Con valores por debajo de los neutrales la solubilidad del V^{5+} se incrementa formando complejos con la materia orgánica disuelta y se reduce a V^{4+} con pH menor que 6.

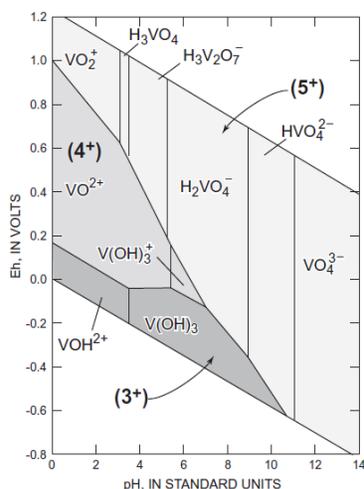


Fig. 1. Diagrama de estabilidad del Vanadio con actividades fijas de $V=10^{-7}$, $S = 10^{-4}$, y $C = 10^{-3}M$ a $25^{\circ}C$ y $1 atm$ (adaptado de Hem, 1977 por Wright y Belitz, 2010). *Stability diagram for vanadium with fixed total activities of $V = 10^{-7}$, $S = 10^{-4}$, and $C = 10^{-3}M$ at $25^{\circ}C$ and $1 atm$ (adapted from Hem, 1977 by Wright & Bilitz, 2010)*

Este V^{4+} existe como oxication termodinámicamente estable bajo condiciones reductoras moderadas o con valores muy bajos de pH. El oxication V^{4+} en VO^{2+} adsorbe los óxidos más fuertemente que el oxianión V^{5+} aunque presenta estabilidad limitada en ambientes oxidantes.

El campo de estabilidad del VO^{2+} puede incrementarse para incluir más condiciones oxidantes y alcalinas mediante complejos formados con ligandos

orgánicos e inorgánicos; el acomplejamiento con materia orgánica disuelta incrementa la movilidad del V^{4+} en sistemas acuosos.

El Vanadio $3+$ es termodinámicamente estable en un amplio abanico de valores de pH pero solamente bajo condiciones reductoras dominantes. Ciertos resultados sugieren que se produce cierto acomplejamiento con ligandos, particularmente con el Fe^{3+} con el cual tiene una estructura similar y permite, en el caso de acuíferos cársicos costeros, formar complejos con Cl^- y SO_4^{2-} que incrementan su solubilidad en el agua.

Las reacciones de adsorción/desorción ejercen un control primario de la solubilidad de V en ambientes oxidantes, por lo que la concentración de V se incrementa con el aumento del pH. Las aguas subterráneas en ambientes cársicos litorales son predominantemente alcalinas, por lo que con el incremento del pH crecerá la carga negativa de los complejos de minerales oxidados, de las fases amorfas y de las arcillas.

Las superficies con carga negativa inhiben la adsorción y promueven la desorción, de iones cargados negativamente como el $H_2VO_4^-$. En tanto más neutrales o ácidos resulten los valores de pH los iones cargados negativamente serán más activos en la adsorberse en superficies de acomplejamiento debido al predominio de cargas positivas en la superficie de las partículas. Según los resultados de Wright y Belitz (2010, Fig. 2a de esos autores, aquí reproducida) las concentraciones de Vanadio muestran una fuerte correlación con el pH, indicando que V domina en la forma oxianiónica en ambientes de oxidación/alcalinos de aguas subterráneas y que las reacciones de adsorción/desorción son factores limitantes en la solubilidad del V.

En condiciones experimentales con isotermas de adsorción, Wright y Belitz (2010) determinaron que la adsorción inherente de los materiales que componen el acuífero tiene un efecto más significativo sobre la adsorción de V bajo condiciones de oxidación que el producido por las pequeñas variaciones de pH inducidos por esos autores durante los experimentos. En contraste, los datos de campo sugieren que las cV en aguas subterráneas óxicas se incrementan con el aumento del pH, lo que indica que la adsorción de V está se inhibe en aguas subterráneas alcalinas. Las cV fueron menores en aguas subterráneas subóxicas que en óxicas y muestran una correlación negativa con el pH. Nuestros resultados de campo son consistentes con estos hechos pero, en condiciones de yacimiento, con temperaturas más altas, los procesos de adsorción deben ser más notables, lo que puede contribuir a explicar las elevadas concentraciones de V en aguas de capa.

La correlación negativa de la cV con el pH indica que bajo condiciones subóxicas, V existe como especie catiónica V^{4+} . Es particularmente señalar que en aguas subterráneas anóxicas, cV suele estar por debajo del límite de detección, lo que indica que V es relativamente insoluble en aguas subterráneas reductoras de Fe, como consecuencia eventual de la precipitación de V^{3+} puro o mezclado con óxidos V^{3+}/Fe^{3+} . La presencia de

NO₃, Fe y Mn en las aguas subterráneas es indicadora de condiciones REDOX en el sistema acuífero.

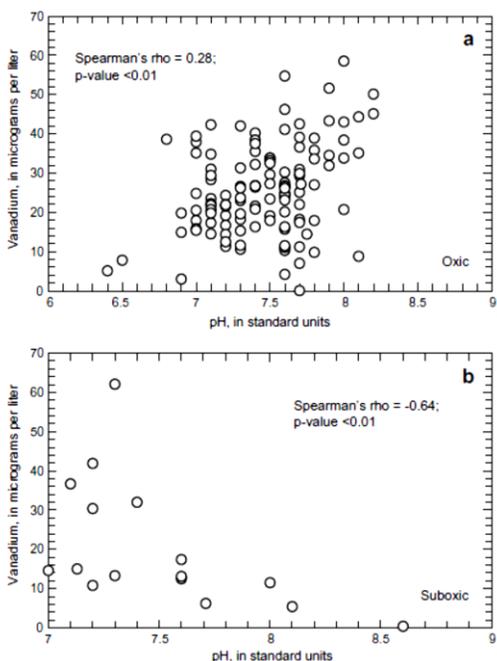


Fig. 2. Correlación de las concentraciones de V = f(pH) según Wright y Bilitz (2010). a. aguas subterráneas óxicas. b. aguas subterráneas subóxicas. Correlation of vanadium concentrations with pH. a. Oxic groundwater. b. Suboxic groundwater (after Wright & Bilitz,(2010).

Bibliografía

Carrazana González, J., O. Domínguez Ley, G. Åkerblom, L.Molerio León and R.Gil Castillo .2010. Exposure to radon in tourist caves in Cuba. *Int. J. Low Radiation*, Vol. 7, No. 2, 2010:133-139

Costigan, M., R. Cary, S. Dobson. 2001. Vanadium pentoxide and other inorganic Vanadium compounds. *Concise International Chemical Assessment Document 29*. World Health Organization, Geneva, 2001, 54:

Hadi, K.1992. The impacts of oil lakes on the fresh groundwater lenses in Kuwait, 10:

Hem, J.D.1985. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. *USGS Water-Supply Paper 2254*.

Molerio León, L.F.2006. Radón 222, Tritio, intrusión marina y contaminación por hidrocarburos en acuíferos cársicos litorales. *Mapping, Revista Internac. Ciencias de la Tierra* .108), Madrid, Abril: 25-30.

Molerio León, L.F.2007a. Radon 222 and Tritium in the prevention of sea water intrusion and oil pollution in a coastal karst aquifer. International Symposium on Advances in Isotope Hydrology and its role in sustainable Water Resources Management, Vienna, Austria, 21-25 May, 2007. IAEA-CN-151/124.

Molerio León, L.F.2007b. Migración vertical de Líquidos de Fase No Acuosa (LFNA) en acuíferos cársicos. 2a. Convención Cubana de Ciencias de la Tierra. VII Congreso de Geología, GEO5-010, La Habana, Marzo 20-23, 2007:98. Publicado en CD-ROM ISBN:978-959-7117-16-2

Molerio León, L.F.2012. Hidrología de Trazadores en la gestión ambiental de yacimientos de petróleo onshore. Mapping Interactivo. No. 154, Julio-Agosto, 2012

Molerio León, L.F., I. M. Fernández Gómez y J. A. Carrazana González .2012a. Radón 222 y Tritio en la identificación y cuantificación de la contaminación por hidrocarburos (LFNA) en las aguas subterráneas. 1. Principios teóricos. Cub@: Medio Ambiente y Desarrollo; Revista electrónica de la Agencia de Medio Ambiente. Año 13, No.24, 2012 ISSN-1683-8904, La Habana 7: <http://ama.redciencia.cu/articulos.php?sid=91529a91e366de61e4ac7b8e3f27fb89>

Molerio León, L.F., I. M. Fernández Gómez y J. A. Carrazana González .2012b. Radón 222 y Tritio en la identificación y cuantificación de la contaminación por hidrocarburos (LFNA) en las aguas subterráneas. 2. Patrones de 222Rn, 3H y Cl. Cub@: Medio Ambiente y Desarrollo; Revista electrónica de la Agencia de Medio Ambiente. Año 13, No.24, 2012 ISSN-1683-8904, La Habana, 7: <http://ama.redciencia.cu/articulos.php?sid=91529a91e366de61e4ac7b8e3f27fb89>

Ramirez, P.1993. Contaminants in Oil Field Produced Waters Discharged into the Loch Katrine Wetland Complex, Park County, Wyoming and Their Bioconcentration in the Aquatic Bird Food Chain. U.S. Fish and Wildlife Service Region 6. Environmental Contaminants Program, Wyoming, 37:

Reedy, R.C, B.R. Scanlon, S. Walden, G. Strassberg .2011. Naturally Occurring Groundwater Contamination in Texas. Bureau of Economic Geology, The University of Texas at Austin. Final Contract Report prepared for the Texas Water Development Board Contract Number 1004831125, Texas, 213:

Sadiq, M, A. Mian.1994. Nickel and vanadium in air particulates at Dhahran (Saudi Arabia) during and after Kuwait oil fires. Atmospheric environment, 28:2249–2253.

USDE. 2010. Analysis and Geochemical Modeling of Vanadium Contamination in Groundwater New Rifle Processing Site, Colorado. LMS/RFN/S06654.ESL-RPT-2010-01,118:

Villacreces Carvajal, L.A.2012. Validación de la concentración de Vanadio como indicador de contaminación de origen petrolero. ESPE. Universidad de las Fuerzas Armadas de Ecuador, Sangolquí, Ecuador, 96:

Wright, M.T., K. Belitz .2010. Factors Controlling the Regional Distribution of Vanadium in Groundwater. Ground Water–July-August 2010, 48 .4. 515–525

Wright, M.T., K.G. Stollenwerk, K. Belitz .2014. Assessing the solubility controls on vanadium in groundwater, northeastern San Joaquin Valley, CA Applied Geochemistry 48 .2014) 41–52