

Distribución de vanadio como trazador de la migración de aguas de capa de yacimientos petrolíferos en acuíferos cársicos litorales. 2. Concentraciones de referencia

Distribution of vanadium as tracer of the migration of oil and formation waters in coastal karst aquifers 2. Reference concentrations

L.F. Molerio-León¹, C.M. Aldana Vilas¹, J.M. Marrero Basulto¹, E.J. Balado Piedra¹, H. Farfán González², C. Díaz Guancho³. 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 cocarcinogénico 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, 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 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 contaminant with 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 atracer 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.

Key Words: *Vanadium, oil, formation waters, karst, aquifer, migration, tracer*

Fuentes de Vanadio

Como previamente han señalado Hem (1985) y Costigan, Cary y Dobson (2001) el Vanadio (V) es un elemento relativamente abundante en la corteza terrestre donde tiene una amplia distribución mineral aunque en pocos lugares puede ser minado. De hecho, constituye el 0,01% de la corteza terrestre, donde ocurre como consecuencia de la lixiviación de magnetitas titaníferas que contienen entre el 1,5 y 2,5% de Pentóxido de Vanadio que se explota como mineral en Sudáfrica, Rusia y China, Tiene un amplio uso industrial en aleaciones de ferrovanadio, como refinador de granos, y en la producción de herramientas de tungsteno. También se emplea como catalizador para un grupo importante de procesos de oxidación de fase gaseosa, particularmente en la conversión de dióxido de azufre en trióxido de azufre durante la fabricación de ácido sulfúrico. El Pentóxido de Vanadio que se emplea comúnmente tiene entre el 4 y el 6% de Vanadio como Pentóxido sobre base de Sílice. Este Pentóxido de Vanadio contenido en pigmentos y tintas con concentraciones de hasta 15% en base aceite se aplica en la industria de la cerámica para teñir con colores entre el verde y el pardo. También el pentóxido se emplea para conceder propiedades de filtración ultravioleta a algunos cristales. En la industria agrícola se emplea en la elaboración de fungicidas e insecticidas y como micronutriente en fertilizantes.

Absolutamente todos los petróleos crudos contienen Vanadio en alguna proporción. Estas impurezas se presentan como un complejo órgano metálico y la concentración de Vanadio depende básicamente del origen del petróleo. Así, varía entre 3 y 260 µg/g en el petróleo crudo y en el residual entre 0,2 y 160 µg/g. Durante la combustión del fuel quedan residuos sólidos de Pentóxido de Vanadio en cenizas, escorias y sedimentos que exhiben contenidos de Vanadio entre el 1 y el 60%. También se encuentra Vanadio en el carbón, con concentraciones típicas entre el 14 y 56 ppm (mg/Kg). Las emisiones atmosféricas globales del V desde fuentes naturales se han estimado en 8,4 Tons/año (en un rango entre 1,5 y- 4,9). Las **fuentes naturales** más importantes son el polvo continental, volcanes, aerosoles marinos, incendios forestales y los procesos biogénicos (Nriagu, 1990).

Está comprobado, no obstante, que **la fuente más importante de contaminación ambiental por Vanadio es la combustión del petróleo, seguida por la del carbón.** El producto de la combustión de combustibles fósiles es el pentóxido de Vanadio (V_2O_5) que favorece la formación de ácido sulfúrico, sustancia especialmente agresiva que se encuentra en la lluvia ácida. Ello se debe básicamente a que en el petróleo y el carbón, el Vanadio se presenta como una porfirina muy estable y en complejos no porfirínicos pero se emite como óxido cuando estos combustibles fósiles se queman. Estos óxidos nativos son moderadamente solubles en el agua, pero se hidrolizan y forman vanadatos en solución.

Del total estimado de las 64 000 toneladas anuales de emisiones a la atmósfera provenientes fuentes naturales y antropogénicas, 58 000 toneladas

–casi el 91%) provienen de la combustión del petróleo, 33 500 de las cuales provienen de las economías en desarrollo de Asia, 14 000 de Europa Oriental y la antigua URSS. En este tema existen grandes variaciones y, particularmente en la cuenca del Mediterráneo se ha notado un particular incremento por el aporte de unos pocos países (Turquía, 20%; Egipto 18% y Líbano 17%), según Nriagu y Pirrone (1998).

Concentraciones de Referencia

Las Tablas 1-6 muestran un resumen preliminar de las concentraciones de Vanadio reportadas para diferentes matrices y condiciones ambientales.

Las concentraciones en aguas marinas son muy bajas, prácticamente despreciables, al igual que en las aguas de escurrimiento superficial. Un caso no vinculado a la actividad petrolera con altos valores de Vanadio (entre otros metales como el Níquel y el Hierro, es el del río Conchos en la que se observa una variabilidad estacional relevante asociada a las descargas y a la lixiviación de chatarra automotriz en los cauces de los tributarios y del río principal. En las aguas subterráneas los tenores están mejor definidos en los casos en que las concentraciones se elevan hasta órdenes de 10^{-1} cuando aparecen fuentes externas de contaminación. Algo semejante puede notarse en las matrices de roca, suelos y sedimentos.

Desde hace muchos años (Russell, 1951) se conoce el comportamiento general del Vanadio en matrices petróleo-aguas de capa. El Vanadio está ausente en petróleos libres de asfalto y la mayor parte de los análisis no reportan V en petróleos ligeros. Sin embargo, forman una parte importante de las cenizas de petróleos asfálticos, casi del 30%. En este sentido, la relación Vanadio-Níquel es particularmente instructiva, ya que se acerca a cero e en crudos ligeros libres de asfalto. Los crudos parafínicos suelen contener Níquel pero no Vanadio que se encuentra en mayores proporciones en asfaltos y crudos asfálticos, A tal punto que ya en 1934 Ginter supuso que los sulfatos algunos autores ha supuesto que el asfalto se produce como consecuencia de la acción catalítica del Vanadio. Ginter describió en su momento que los sulfatos en solución oxidan el petróleo produciendo H_2S y petróleo asfáltico o asfalto, pero que estas reacciones no debían ocurrir a la temperatura de las formaciones productoras. En cualquier caso, el Vanadio en las aguas de capa ha sido producido desde hidrocarburos muy densos y en aguas ricas en sulfatos.

Tabla 1. Recopilación bibliográfica de concentraciones de Vanadio en matriz aguas de mar

Concentración (mg/L)	Notas	Fuente
0.002		Irwin,1997; Hem, 1985
< 0.005	Aguas marinas en los campos Puerto Escondido y Yumurí, Cuba	Datos inéditos del coautor Molerio-León

Tabla 2. Recopilación bibliográfica de concentraciones de Vanadio en matriz agua superficial.

Concentración (mg/L)	Notas	Fuente
0.001		Irwin,1997
0.0009	Mediana en ríos de Norteamérica	Irwin,1997
0.001-0.006	Fuentes de abasto municipales de EE.UU.	Irwin,1997
0.0043	Fuentes de abasto público de EE.UU.	Irwin,1997
0.0003-0,2	Wyoming, EE.UU.	Irwin,1997
0.07	Promedio de la Meseta de Colorado, EE.UU.	Irwin,1997
0.0001-0.00121		Villacreces,2012
0.05-0.37 En período seco: 0.03-0.09 En período húmedo: 0.32-0.37	Cuenca del Río Conchos, México, no vinculados a la exploración & producción de petróleo	Quintana, 2007
0.001-0.004		Ramírez,1993
0.003		Costigan, Cary, Dobson,2001
0.0002-0.0009	Asociado a minería en le Cuenca del Colorado, EE.UU.	Costigan, Cary, Dobson,2001
0.002-0.009	Promedio de las aguas superficiales en Wyoming, Idaho, Utah y colorado, EE.UU.	Costigan, Cary, Dobson,2001
0.00024-0.0645	China. Agua no filtrada del río Yang-Tse	Costigan, Cary, Dobson,2001
0.00002-0.00046	China. Agua filtrada del río Yang-Tse	Costigan, Cary, Dobson,2001
< 0.005 – 0.009	Ríos Canasí, Puerto Escondido y Bacunayagua aguas arriba de los Campos Canasí, Puerto Escondido y Yumurí	Datos inéditos del coautor Molerio-León

Tabla 3. Recopilación bibliográfica de concentraciones de Vanadio en matriz agua subterránea

Concentración (mg/L)	Notas	Fuente
0.0695	Media de 37 estaciones	Hadi,1992
0.33	Manantiales termales	Hadi,1992
0.004-0,833		Hadi,1992

0.003-0.049	California, EE.UU. Muestras colectadas en arenas sobre rocas máficas o contiguas a ellas	Wright y Bilits,2010
0.055-0.671	Cuenca del Río Salado, Argentina	Galindo et al.1998
0.0004-0.15	Acuíferos del Rift Etíope	Rango et al.,2013
0.00033-0.81	Condado de Rifle, Colorado, EE.UU.	U.S. Department of Energy,2010
0.0148-0.0164	Manantiales del Monte Fuji	Costigan, Cary, Dobson,2001
0.0177-0.0488	Acuífero del Monte Fuji	Costigan, Cary, Dobson,2001
<0.005 – 0.08	Campos Puerto Escondido y Yumurí, Cuba	Datos inéditos de los autores
0.08 – 0.24	En acuíferos subyacentes a campos petroleros	Datos inéditos de los autores

Tabla 4. Recopilación bibliográfica de concentraciones de Vanadio en matrices roca y suelos.

Tipo	Concentración (mg/Kg)	Notas	Fuente
Rocas ígneas de la corteza terrestre	135-150	Peso seco	Irwin,1997
Suelos	10-150	Estimados mundiales	Irwin,1997
Suelos	200	EE.UU.	Irwin. 1997
Suelos	1	EE.UU. Donde las rocas de base tienen hasta 150	Irwin,1997
Suelos	10.4-32.7	Ecuador. No contaminados	Villacreces,2012
Suelos	12.1-100.9	Contaminados con hidrocarburos totales entre 5094 y 211486 mg/Kg	Villacreces,2012
Suelos	15,9-98,6	Kuwait. Contaminados	Hadi,1992
Sedimentos	44.5-57.3		Ramírez,1993
Sedimentos producidos	27		Reis,1996

Tabla 5. Recopilación bibliográfica de concentraciones de Vanadio en matriz petróleo.

Matriz petróleo	Concentración (mg/Kg)	Notas	Fuente
Crudo	Media: 130		Villacreces,2012

	Min: 69 Máx: 220		
Crudo de Ecuador	Media: 99 Min: < 5 Máx: 552	Para API entre 16,4 y 41,4	Villacreces,2012
Crudo Kuwait	22,5		Hadi,1992
Fuel oil	113 ± 8 – 432 ± 32	Fase acuosa	Gómez et al., 2006
Fuel oil	115 ± 2 – 318 ± 20	Fase orgánica	Gómez et al., 2006

Tabla 6. Recopilación bibliográfica de concentraciones de Vanadio en matriz agua de capa.

Matriz agua de capa	Concentración (mg/L)	Notas	Fuente
	ND-0.29	ND ¹ – 0.290	Guerra et al. 2013
	0.26	Campo Puerto Escondido, Cuba	Datos inéditos del coautor Molerio-León
	0.18	Campo Canasí, Cuba	Datos inéditos del coautor Molerio-León
	< 0.02 ² -0.39	Campo Yumurí, Cuba	Datos inéditos del coautor Molerio-León

Bibliografía

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:

Galindo, G., M.A. Herrero, M.Flores, J.L. Fernández Turiel. 1998. Correlación de metales trazas en aguas subterráneas someras en la cuenca del río Salado, provincia de Buenos Aires, Argentina. Univ. Buenos Aires, Docs. 14:

García Graciela Beatriz. 2006. El Vanadio, un elemento ambiguo. Acta Toxicol. Argent. (2006) 14 (2): 32-36

Ginter, R.L. 1934. Sulphate reduction in deep subsurface waters. Problems of Petroleum Geology, Amer. Assoc. Petrol. Geol. Tulsa :907-925

¹ No detectable

² Límite de detección

Gómez Pascual, J.L., J. Ross Hechavarría, M. Otero de Zayas, O. Tumbarell Ferrer, E. Linchenat Dennes, O. Quevedo Álvarez, 2006. Determinación de Vanadio por espectrometría de absorción atómica en fuel oils. Rev. CENIC. Ciencias Químicas, 37 (1):8-10. Centro Nacional de Investigaciones Científicas, La Habana, Cuba

Guerra, K., K. Dahm, S. Dunderf. 2011. Oil and Gas Produced Water Management and Beneficial Use in the Western United States U.S. Department of the Interior Bureau of Reclamation S&T Report No. 157, 113:

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

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

Irwin, R.J. 1997. Environmental Contaminants Encyclopedia Vanadium Entry. National Park Service, Water Resources Divisions, Water Operations Branch, Fort Collins, Colorado

Luengo-Oroz N., Bellomo S. W. D'Alessandro. 2014. High vanadium concentrations in groundwater at El Hierro (Canary Islands, Spain). 10th International Hydrogeological Congress of Greece / Thessaloniki, 2014:428-435

Nriagu J.1990. Global metal pollution: Poisoning the biosphere. Environment, 32:7-11.

Nriagu J, Pirrone N.1998. Emission of vanadium into the atmosphere. In: Nriagu J, [ed.] Vanadium in the environment. Part 1: Chemistry and biochemistry. New York, NY, John Wiley & Sons:25-36

Quintana Martinez, E. C. 2007. Comportamiento de la contaminación por Plomo, Niquel, Vanadio, Arsenico, Cromo y Fierro en la Cuenca del Rio Conchos. Univ. Chihuahua, 63:

Rango, T., A. Vengosh, G. Dwyer, G. Bianchini. 2013. Mobilization of arsenic and other naturally occurring contaminants in groundwater of the Main Ethiopian Rift aquifers. www.sciencedirect.com, www.elsevier.com/locate/watres

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:

Reis, J.C.. 1996. Environmental Control in Petroleum Engineering. Gulf Publishing, Houston, 260:

Russell, W.L. 1951. Principles of Petroleum Geology. McGraw Hill Co., New York, Toronto, London, 508:

U.S. Department of Energy. 2010. Analysis and Geochemical Modeling of Vanadium Contamination in Groundwater New Rifle Processing Site, Colorado Doc. No. S06654, 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