

**MEMORIAS DEL
PRIMER CONGRESO VENEZOLANO DE GEOQUÍMICA**
UCV, Facultad de Ciencias. 24 al 28 de noviembre de 2014.



TRABAJOS PRESENTADOS

- ÁNGEL Isandra, AUDEMARD Franck, CARRILLO Eduardo, CARCAILLET Julien & BECK Christian. El isótopo cosmogénico ^{10}Be en la cronología de morfología glaciar en los valles de Gavidia y La Culata, Andes Venezolanas. p. 49-50.
- ANGULO Beatriz, CABRERA Frank, CENTENO José, RIVERO Eyleen & MONTERO Ramón. Presencia de acetato en aguas asociadas a yacimientos de hidrocarburos en la zona suroriental de la cuenca de Maracaibo. p. 51-52
- ARRIETA Doris & WILLIAMS Meléndez. Estudio geoquímico de la laterita níquelífera de loma de hierro estados Aragua y Miranda. p. 53-54.
- AZUAJE Maria, BARROETA Fanel, CERRADA Milgreya & GUERRERO Omar. Caracterización geoquímica y sedimentológica a partir de una perforación de 140 m en la terraza de Mérida, edo. Mérida. p. 55-56.
- BARITTO Iván. Quimioestratigrafía del grupo cogollo y formación la luna en núcleos del subsuelo del lago de Maracaibo, Venezuela. p. 57-58.
- BARRIOS Carlos, GUERRA Jesús & MELÉNDEZ Williams. Estudio de los hidrocarburos aromáticos policíclicos asociados a los sedimentos de fondo de la cuenca del río Tuy, Venezuela. p. 59-60.
- BARRIOS Carlos, NASSER Kamal & MELÉNDEZ Williams. Estudio de la distribución de carbono, nitrógeno, fósforo y azufre en los sedimentos de fondo de la cuenca del río Tuy, Venezuela. p. 61-62.
- BARRIOS Rosa. Caracterización hidrodinámica del acuífero San Luis, estado Falcón. p. 63-64.
- BASTIANONI Alessia, CHACÓN Noemí & FLORES Saúl. Influencia del carbono orgánico disuelto lixiviado por tres especies de hojarasca sobre distintos reservorios de P en un bosque tropical estacionalmente inundable. p. 65-66.
- BRACHO Edeberto, MARTÍNEZ Eduardo, MARTÍNEZ Katheryn & ESTÉVEZ Iván. Geoquímica orgánica del área VLA-6/9/21. Cuenca del lago de Maracaibo, Zulia, Venezuela. p. 67-68.
- CABRERA Frank, VÁSQUEZ Jhaisson, TORO Isnardy, RIVAS Delfín, ANGULO Beatriz, MARTÍNEZ Lisandro, GUERRERO Blanca & DUNO Laurys. Mediciones isotópicas de azufre para determinar el origen del H_2S en el área de Framolac, occidente de Venezuela. p. 69-70.
- CACCAMO Mariana, MARRERO Santiago & GUTIÉRREZ José Vicente. Efecto de lodos rojos neutralizados con salmueras marinas sobre los parámetros fisicoquímicos del río Orinoco. p. 71-72.
- CASADO Sandra, SOTO Johnatan, LÓPEZ Liliana, LO MÓNACO Salvador & BRUZUAL Jenny. Identificación de fuente y madurez de la materia orgánica en secciones de la formación redondo de la cuenca Talara-Perú. p. 73-75.
- CEPEDA Maria & GARBAN Grony. Métodos físicos de estimación de madurez térmica en la materia orgánica sedimentada: una revisión. p. 76-77.
- CHACÓN Yelismar, MELÉNDEZ Williams & BARRIOS Carlos. Estudio de la distribución espacial de carbono, nitrógeno, y azufre en los sólidos suspendidos de la cuenca del río Tuy, Venezuela. p. 78-79.
- CUSTODIO Sissy, CABRERA Frank, VÁSQUEZ Jhaisson, ARENAS Jennifer & CENTENO José. Enfoque de la geoquímica de producción en el estudio de la generación de H_2S por inyección de vapor en la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO). p. 80-81.
- DELGADO Alejandra, OJEDA Alonso, RAMÍREZ Armando(†) & MARRERO Santiago. Determinación de Al, Ca, Mg, Na, K, Rb y Sr en sedimentos provenientes del glaciar Collins, isla Rey Jorge, continente antártico. p. 82-83.

- DUNO Laurys, ANDRONE Delia, MÁRQUEZ Miguel, FARACO Ana, PASCUAL Jean Claude & ESCOBAR, Marcos. Modelo de investigación geoquímica para análisis de zonas de Tar-Mat en yacimientos clásticos. p. 84-85.
- FERNANDES María, MELÉNDEZ Williams & MARRERO Santiago. Estudio de mezclas de lodos rojos neutralizados con salmuera marina y suelo de sabana. p. 86-87.
- FUENTES Irania, REÁTEGUI Katya & BASTOS Vannesa. Caracterización del depósito de arcilla caolinitica del sector tierra blanca, estado Bolívar, Venezuela. p. 88-89.
- GAMBOA Adriana & ÁLVAREZ Carlos. Fraccionamiento geoquímico de plomo y cadmio en partículas atmosféricas sedimentadas en la ciudad de Cumaná, estado Sucre. p. 90-92.
- GARCÍA José Luís & ESTEVES Iván. Determinación de niveles de biodegradación de crudos del yacimiento Lagunillas Inferior-07 del área Mioceno, de la unidad de producción Lagunillas. p. 93-95.
- GONZÁLEZ Erika & MARTÍNEZ Manuel. Fenómeno de supresión y retardación de la reflectancia de la vitrinita. p. 96-97.
- GONZÁLEZ Johanna, MONTERO Ramón, ANGULO Beatriz & CARRILLO Víctor. Determinación de los metales pesados Ba, Cd, Cr, Pb, Ni, Zn, Mn, Fe, Cu, V, Ag, Co y Mo en ripios de perforación del área Ayacucho de la Faja Petrolífera del Orinoco. p. 98-99.
- GONZÁLEZ Javier, MONTERO Ramón, MELÉNDEZ Williams, MALAVER Nora & RODRÍGUEZ María. Estudio de la abundancia de los elementos Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni y Zn en la fracción limo-arcilla (lodo) de los sedimentos de fondo de Laguna Grande, El Cazote y laguna arena del parque nacional de Tacarigua, edo. Miranda. p. 100-102.
- HERNÁNDEZ Andrés & SIFONTES Ramón S. Determinación de las concentraciones de los elementos U, Th y tierras raras (REE) en los minerales pesados de los sedimentos del río Arizo (afluente del río Aro), estado Bolívar, Venezuela. p. 103-104.
- IBEDACA Juan, FERNÁNDEZ Raiza, SALAS Janeth & ROSCHMAN-GONZALEZ Antonio. Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en muestras de *Tillandsia recurvata*. 1. Biomonitor de la contaminación atmosférica. p. 105-106.
- MANRIQUE John, PASQUALI Jean & SIFONTES Ramón S. Plan de exploración de uranio en la faja petrolífera del Orinoco. p. 107-108.
- MARTÍNEZ Gregorio, MARVAL Maira, MÁRQUEZ, ARÍSTIDE SENIOR William & RODRÍGUEZ Luisa. Geoquímica de metales pesados en sedimentos superficiales del golfo de Cariaco-Venezuela. p. 109-110.
- MARTÍNEZ Francis, REÁTEGUI Katya & BASTOS Vannesa. Estudio físico y mineralógico del yacimiento de caolín km88, estado Bolívar, Venezuela. p. 111-112.
- MELÉNDEZ Williams, BRUM Marta, MONTERO Ramón, MALAVER Nora & RODRÍGUEZ María. Estudio geoquímico del C, N, S en los sedimentos de fondo de la laguna de Tacarigua, edo. Miranda, Venezuela. p. 113-114.
- MELÉNDEZ Williams, BARRIOS Carlos & YÁNEZ Carlos. Determinación de Al, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn y Pb en las aguas que drenan la cuenca del río Tuy, Venezuela. p. 115-116.
- MELÉNDEZ Williams, LÓPEZ Raúl & BARRIOS Carlos. Caracterización de ácidos húmicos y fúlvicos presentes sedimentos de fondo de la cuenca del río Tuy. p. 117-119.

- MELÉNDEZ Williams, FERMÍN Ariana & HURTADO Ruthman. Estudio geoquímico de las fracciones magnéticas y no-magnéticas de los minerales pesados transportados por los ríos que drenan las provincias de Cuchivero y Roraima, estados Bolívar y Amazonas, Venezuela. p. 120-121.
- MÉNDEZ Adriana, GARCÍA-GONZÁLEZ M. Teresa, OTERO Xosé L, MACÍAS Felipe & MELÉNDEZ Williams. Composición mineralógica de la fracción arcilla en suelos de manglar de Venezuela. p. 122-123.
- MÉNDEZ Adriana, OTERO Xosé L, MACÍAS Felipe & MELÉNDEZ Williams. Estudio edáfico y biogeoquímico en ecosistemas de manglar norte de Venezuela. p. 124-125.
- MILLÁN Adriana, MELÉNDEZ Williams, YANEZ Carlos, BARRETO María & ROSCHMAN-GONZÁLEZ Antonio. Comparación de la composición química de la fracción lodo, de suelos asociados a zonas de manglares, utilizando dos técnicas de separación granulométrica (húmeda y seca). p. 126-128.
- MONSALVE Jesús. Caracterización geoquímica y sedimentológica de la Formación Colón, para la prospección de lutitas gasíferas en los municipios Torres y Morán, estado Lara. p. 129-130.
- MONTERO Ramón, GONZÁLEZ Albani, MALAVER Nora & RODRÍGUEZ María. Estudio hidrogeoquímico y microbiológico de la calidad de los afluentes que drenan hacia el parque nacional laguna de Tacarigua, estado Miranda, Venezuela. p. 131-132.
- MORENO Ronald. Oro en el Banco Central de Venezuela. p. 133-134.
- ODUBER Fernanda & GARBÁN Grony. Caracterización geoquímica de las sustancias húmicas extraídas de lignitos de la formación Urumaco, estado Falcón, Venezuela. p. 135-136.
- OREA Miguel, LUGO Patricia, RANAUDO María & LÓPEZ Liliana. Estudio de interacciones entre hidrocarburos saturados y asfaltenos en solución. Posibles implicaciones en la distribución de biomarcadores durante la formación de Tar Mats. p. 137-138.
- PALMIOTTO Junior, VELÁSQUEZ Jeniree, RODRÍGUEZ Luisa & MELÉNDEZ Williams. Distribución de carbono, nitrógeno y azufre en los sedimentos marinos de las lagunas costeras de la Restinga y las Marites de la isla de Margarita-Venezuela. p. 139-140.
- PÉREZ Mayira, BARRIOS Carlos & MELÉNDEZ William. Distribución de los metales pesados (V, Cr, Zn, Mn, Fe, Cd, Co, Ni, Cu y Pb) asociados a la fracción lodo de los sedimentos de fondo de la cuenca del río Tuy, empleando extracción selectiva. p. 141-142.
- REATEGUI Katya & MARTÍNEZ Manuel. Movilidad de elementos traza de carbones de diferentes rangos en el ambiente exógeno. p. 143-145.
- RODRÍGUEZ María Emilia & GARBÁN Grony. Re como indicador de condiciones redox de sedimentación: resumen bibliográfico. p. 146-147.
- MALAVER Nora, RODRÍGUEZ María, RODRÍGUEZ Joshimer, MONTERO Ramón, MELÉNDEZ Williams & AGUILAR Víctor. Calidad de agua de la Laguna de Tacarigua: un acercamiento físico, químico y biológico. p. 148-149.
- SARMIENTO Ninoska, MARRERO Santiago & GUTIÉRREZ José. Evaluación de la efectividad de las salmueras marinas en la neutralización de los residuos producidos por la refinería de bauxita de los Pijiguaos, edo. Bolívar-Venezuela. p. 150-151.
- TORRES Juan. Evolución y evaluación de la licenciatura en geoquímica. p. 152-154.
- TORRES Laura, TRAVI Yves & VALLES Vincent. Contribución de los isótopos estables ^{18}O y ^2H y radioactivos ^3H en la comprensión del funcionamiento de un acuífero costero-mediterráneo. p. 155-156.

- URDANETA Jhoany & GÓMEZ Deiby. Caracterización geoquímica de los yacimientos arenas B y basal La Rosa del área VLA0016 / VLA0033, al norte del Bloque I en la cuenca del lago de Maracaibo. p. 157-158.
- VÁSQUEZ Jhaisson, CABRERA Frank, ANGULO Beatriz, FARACO Ana & MARTÍNEZ Lisandro. Análisis de compartimentalización de yacimientos del campo La Ceiba, cuenca del lago de Maracaibo. p. 159-160.
- VELASCO Nazareth, GRÜNWALD Evelyn & APONTE Carlos. Estudio de la calidad del agua en el río Tuy, Venezuela (2008-2011). p. 161-163.
- VILAS Brian. Análisis de la deformación frágil mediante DRX y MEB en rocas de la Formación Querecual, cuenca oriental de Venezuela. p. 164-165.
- VISBAL D. & LÓPEZ L. Uso de herramientas geoquímicas y su relación con la viscosidad en crudos extrapesados del campo Petrocedeño, área Junín, Faja Petrolífera del Orinoco. p. 166-167.
- YANES Carlos. Metales pesados y carbono orgánico en los sedimentos del delta del río Orinoco, Venezuela. p. 168-169.

EL ISÓTOPO COSMOGÉNICO ^{10}Be EN LA CRONOLOGÍA DE MORFOLOGÍA GLACIAR EN LOS VALLES DE GAVIDIA Y LA CULATA, ANDES VENEZOLANOS

Angel Isandra^{1,2}, Audemard, Franck³, Carrillo, Eduardo¹, Carcaillet, Julien², y Beck, Christian⁴

¹*Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. Caracas 1040.*

²*ISTerre Université de Grenoble 1, UMR CNRS 5275, F-38041. Francia.*

³*Fundación Venezolana de Investigaciones Sismológicas, FUNVISIS, El Llanito, Caracas 1070, Venezuela. También en Escuela de Geología, Minas y Geofísica, Universidad Central de Venezuela. Caracas 1040.*

⁴*ISTerre Université de Savoie. UMR CNRS 5275 Le Bourget du Lac. Francia. Correo-e: iangel_ceballos@yahoo.com*

RESUMEN

En los valles de Gavidia y La Culata, la escasa información existente de cronología glaciaria limita las interpretaciones sobre la dinámica glaciaria cuaternaria en los Andes centrales de Mérida. El presente trabajo se propuso realizar un estudio geocronológico de morfología glaciaria en los valles mencionados, utilizando el isótopo cosmogénico ^{10}Be . Los resultados arrojan edades de desaparición de los glaciares entre ~15 y ~27 ka, coincidiendo con la Glaciación Mérida Tardía. La máxima extensión de los glaciares ocurrió durante el Último Máximo Glaciario (UMG) en el valle de Gavidia y post UMG en el valle de La Culata. En dichos valles la dinámica glaciaria ha sido estudiada y correlacionada con algunos eventos climáticos pasados.

Palabras claves: *Nucleído cosmogénico ^{10}Be , Andes de Mérida, Cronología glaciaria Mérida*

ABSTRACT

Limited glacial chronologies data in Gavidia and La Culata valleys complicate the Quaternary glacier dynamics reconstructions in the Central Mérida Andes. The goal of this work was to determine glacial chronologies in Gavidia and La Culata valleys using ^{10}Be radionuclide dating. Ages of glacier landforms abandonment range between ~15 y ~27 ka, corresponding to the Late Mérida Glaciation and the maximum glaciers extension happened during the Last Glacial Maximum (LGM) in Gavidia valley and post-LGM in La Culata. Paleo glaciers dynamics in the central Mérida Andes have been studied and correlation with paleoclimatic records is established.

Key words: *Cosmogenic nuclide ^{10}Be , Andes de Mérida, Mérida glacial chronology*

INTRODUCCIÓN

En las geociencias, la geocronología mediante el estudio del isótopo cosmogénico ^{10}Be ha permitido resolver interrogantes que no habían sido resueltas con otros métodos, por ejemplo, el ^{14}C . El tiempo de vida medio del isótopo ^{10}Be es de $1,387 \pm 0,012 \cdot 10^6$ años (Chmeleff et al., 2010), lo que permite estudiar procesos ocurridos durante el Cuaternario y el Plioceno Tardío (Dunai, 2010). El Cuaternario en los Andes venezolanos está en gran parte relacionado con las glaciaciones, donde los glaciares fueron responsables en gran medida del desarrollo del paisaje actual. Los inicios de los estudios de los glaciares en la Cordillera de Mérida datan de finales del siglo XIX (Sievers, 1885), para entonces y principios del siglo XX, muchos trabajos se enfocaron en el estudio de los glaciares en la región. Luego se centraron principalmente en el estudio descriptivo de la geomorfología glaciaria (por ejemplo, Schubert, 1974). Los análisis cuantitativos de la geomorfología glaciaria en esta zona han sido pocos, y cabe señalar que el empleo del isótopo cosmogénico ^{10}Be ha sido muy reciente (Wesnousky et al., 2012; Angel et al., 2013; Carcaillet et al., 2013 y Guzmán, 2013). Por falta de cronología glaciaria en la zona que permita recrear la dinámica glaciaria cuaternaria, es que este trabajo se propuso como objetivo el estudio de la geomorfología glaciaria bien preservada en los Andes centrales de Mérida, usando el isótopo cosmogénico ^{10}Be .

MATERIALES Y MÉTODOS

Muestras de rocas de geomorfología glaciaria ricas en cuarzo, con claras evidencias de procesos geomorfológicos glaciares, fueron recolectadas en los valles de Gavidia y La Culata. El procesamiento se realizó en el Laboratorio de isótopos cosmogénicos del ISTerre, Grenoble, según procedimiento basado en Merchel & Herpers (1999). Los análisis fueron realizados a través de un espectrómetro de masas con

acelerador de partículas en las instalaciones del Laboratorio Nacional Francés ASTER. Las edades fueron determinadas a través de la calculadora online Cronus (Balco et al., 2008).

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En el valle de Gavidia, las edades de las morfologías glaciares estudiadas se encuentran entre $14,0 \pm 1,2$ ka y $27,2 \pm 1,3$ ka. Correlacionan con la Glaciación Mérida Tardía (según definida por Schubert, 1974). Edades en el fondo del valle ($14,0 \pm 1,2$ - $17,0 \pm 1,1$ ka) son más jóvenes que las de las paredes del valle ($21,8 \pm 1,4$ - $27,0 \pm 1,3$ ka). La máxima extensión del glaciar ocurrió durante el UMG evidenciado por la muestra GA-1201 a $21,7 \pm 1,1$ ka. La completa desaparición del glaciar ocurrió hace ~ 15 ka. El retroceso ocurrió en dos etapas, la primera entre el UMG y ~ 16 ka con una velocidad de $\sim 0,26$ km/ka y luego, a edades más jóvenes con una velocidad de $\sim 4,7$ km/ka.

En el valle de La Culata, las morfologías glaciares estudiadas tienen entre $15,4 \pm 0,7$ ka y $17,8 \pm 0,9$ ka y al igual que en el valle de Gavidia, fueron desarrolladas durante la Glaciación Mérida Tardía. Sólo una muestra en una morrena es mayor ($21,5 \pm 2,5$) ka en comparación con el resto de las muestras, siendo una posible explicación el que haya sido un bloque embebido en el glaciar con una exposición previa durante el transporte. La máxima extensión del glaciar ocurrió hace ~ 16 ka (post-UMG). Nuestras edades corroboran el trabajo previo de Wesnousky et al. (2012) en la zona, quienes presentan edades para la morrena de La Culata entre $15,4 \pm 0,6$ y $17,4 \pm 0,9$ ka. Múltiples cordones morrénicos en el valle podrían ser muestra de un retroceso poco violento del glaciar en este valle.

Trabajos previos de geocronología glaciaria con el isótopo cosmogénico ^{10}Be , en el valle de Mucubají, Andes centrales de Mérida, han sido publicados por Angel, et al. (2013) y Carcaillet, et al. (2013). Las edades recalculadas con la tasa de producción de ^{10}Be en función a Kaplan et al. (2013), arroja valores entre $10,5 \pm 0,5$ ka y $20,7 \pm 1,8$ ka. Las morfologías glaciares estudiadas fueron desarrolladas durante la Glaciación Mérida Tardía e incluso algunas, durante la transición Pleistoceno/Holoceno. La máxima extensión del glaciar durante el UMG es evidenciada por la muestra de la morrena frontal más externa MU 09-02 con $20,7 \pm 1,8$ ka. La desaparición completa del glaciar por este estudio se estima que ocurrió hace menos de ~ 10 ka; en la bibliografía ha sido reportada actividad glaciaria al menos hasta ~ 6 ka (Stansell et al., 2005). El glaciar retrocedió en dos etapas, una comprendida entre UMG hasta ~ 15 ka con una velocidad de retroceso ~ 22 m/ka y otra etapa durante comienzos del Holoceno con ~ 418 m/ka. La aceleración de la desaparición del glaciar en este valle a principios del Holoceno puede estar correlacionada con el aumento de la temperatura a nivel global.

REFERENCIAS

- Angel, I., Carrillo, E., Carcaillet, J., Audemard, F. & Beck, C. (2013). Geocronología con el isótopo cosmogénico ^{10}Be , aplicación para el estudio de la dinámica glaciaria Cuaternaria en la región central de los Andes de Mérida. *GEOS* **44**, 73-82.
- Balco, G., Stone, J.O., Lifton, N.A. & Dunai, T.J. (2008). A complete and easily accessible means of calculation surface exposure ages or erosion rates from ^{10}Be and ^{26}Al measurements. *Quaternary Geochronology* **3**, 174-195.
- Brown, E.T., Edmond, J.M., Raisbeck, G.M., Yiou, F., Kurz, M.D. & Brook, E.J. (1991). Examination of surface exposure ages of Antarctic moraines using in situ produced ^{10}Be and ^{26}Al . *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 2269-2283.
- Carcaillet, J., Angel, I., Carrillo, E., Audemard, F. & Beck, C. (2013). Timing of the last deglaciation in the Sierra Nevada of the Mérida, Andes, Venezuela. *Quaternary Research*, **80**(3), 482-494.
- Chmeleff, J., von Blanckenburg, F., Kossert, K., Jakob, J. (2010). Determination of the ^{10}Be half-life by multicollector ICP-MS and liquid scintillation counting. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **268**, (2), 192-199.
- Guzman, O. (2013). Timing and dynamics of river terraces formation in moderate uplifted ranges: the example of Venezuela and Albania. Tesis Doctoral. Université de Grenoble. 269 páginas.
- Sievers, W. (1885). Über Schneeverhältnisse in der Cordillere Venezuelas [On snow conditions in the Venezuelan Cordillera]: Jahresbericht der Geographischen Gesellschaft in München **10**, 54-57.
- Merchel, S. & Hoppers, U. (1999). An Update on Radiochemical Separation techniques for the determination of Long-Lived Radionuclides via Accelerator Mass Spectrometry. *Radiochim. Acta* **84**, 215-229.
- Schubert, C. (1974). Late Pleistocene Mérida glaciation, Venezuelan Andes. *Boreas* **3**, 147-152.
- Stansell, N.D., Abbott, M.B., Polissar, P.J., Wolfe, A.P., Bezada, M., Rull, V., 2005. Late Quaternary deglacial history of the Mérida Andes, Venezuela. *Journal of Quaternary Science* **20** (7-8), 801-812.
- Wesnousky, S.G., Aranguren, R., Rengifo, M., Owen, L.A., Caffee, M.W., Krishna Murari, M., Pérez, O.J. (2012). Toward quantifying geomorphic rates of crustal displacement, landscape development, and the age of glaciation in the Venezuelan Andes. *Geomorphology* **141-142**, 99-113.

PRESENCIA DE ACETATO EN AGUAS ASOCIADAS A YACIMIENTOS DE HIDROCARBUROS EN LA ZONA SURORIENTAL DE LA CUENCA DE MARACAIBO

Angulo, Beatriz¹, Cabrera, Frank¹, Centeno José¹, Rivero Eyleen², Montero, Ramón³

¹PDVSA-Intevep, Gerencia de Investigación Estratégica de Exploración y Yacimientos

²PDVSA INTEVEP, Gerencia de Química Analítica, Los Teques, Venezuela

³Universidad Central de Venezuela, Instituto de Ciencias de la Tierra. angulobc@pdvsa.com

RESUMEN

Se presentan los resultados de la composición química de las aguas asociadas a hidrocarburos captadas en el cabezal de cinco pozos petroleros al sur de la Cuenca de Maracaibo durante el 2012. La composición aniónica de las aguas resalta por la presencia de acetato en un intervalo de concentración entre 818 y 1243 mg/L aportando entre el 48 al 70 % de la alcalinidad total. Este resultado incide en la estimación de los índices de saturación de minerales carbonáticos.

Palabras clave: acetato, hidrogeoquímica, alcalinidad, Cuenca de Maracaibo

ABSTRACT

The results of the chemical composition of formation waters sampled in the head of five oil wells in the south of the Maracaibo Basin, during 2012 are presented. Anionic composition of waters enhances by the presence of acetate in a range of concentration between 818 and 1243 mg / L, providing between 48 to 70 % of the total alkalinity. This result affects carbonate minerals saturation of indexes estimations.

Keywords: acetate, hydrogeochemistry, alkalinity, Maracaibo Basin.

INTRODUCCIÓN

Los aniones de ácidos carboxílicos (AAC) pueden estar presentes en elevadas concentraciones en yacimientos petroleros, llegando a constituir el 99 % de la alcalinidad reportada en algunas aguas de formación (Kharaka y Harnor, 2003). Es común que su presencia no sea detectada, ya que el anión acetato, por lo general el más abundante de todos los aniones carboxílicos, tiene un punto de equivalencia similar al del HCO_3^- , lo que conlleva a que durante las determinaciones de HCO_3^- por el método potenciométrico, se considere erróneamente que la alcalinidad es aportada exclusivamente por los aniones CO_3^{2-} y HCO_3^- . Esta sobre-estimación de los valores de HCO_3^- en agua altera los resultados de modelado geoquímico de aguas para la predicción de daños a la formación por taponamiento o formación de escamas carbonáticas, estimación de compatibilidad de aguas para inyección en procesos de recuperación secundaria, así como estimación del comportamiento incrustante de las aguas de producción destinadas a reuso (Zhang y Dawe, 1995; Kharaka y Harnor, 2003; Cantucci et al. 2009). Adicionalmente, la acción de los ácidos orgánicos como ligandos tiene implicaciones de importancia en el transporte reactivo de metales (Fein, 1991).

MATERIALES Y MÉTODOS

Se seleccionaron cinco pozos productores de hidrocarburos en un rango de profundidad de 4.734 m a 5.444 m y temperaturas entre 96 °C y 120 °C con corte de agua superior al 30 % en función de su potencialidad para presentar aniones orgánicos disueltos en el agua.

Se determinaron los cationes Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , así como los aniones Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , acetato y formiato. Para el análisis de los cationes fue preparada una alícuota de 20 mL de cada una de las muestras. Estas fueron filtradas empleando membranas de teflón de 0,45 μm de poro, previo al análisis, con el fin de excluir especies presentes en forma coloidal.

Los elementos Ca, Mg, Na y K, se analizaron mediante la técnica de espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) empleando un equipo marca Teledyne, modelo Prodigy. Los análisis de CO_3^{2-} y HCO_3^- se llevaron a cabo siguiendo el método de Gran, durante las primeras 72 horas. Las titulaciones se realizaron empleando H_2SO_4 estandarizado 0,16 N y los indicadores fenoftaleína y verde de bromocresol, todos suministrados por HACH.

Los aniones, Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , acetato y formiato se analizaron a partir de una alícuota de 20 ml de cada muestra, previo filtrado empleando membranas de teflón de 0,45 μm de poro y analizadas mediante la técnica de cromatografía líquida mediante un equipo DIONEX, ICS-3000 empleando una columna IonPac AS18 4 x 250mm y como fase móvil KOH, con gradiente de concentración. El amperaje se modificó de 120mA a 15mA específicamente para la detección de formiato y el acetato.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las aguas analizadas se consideran según la clasificación de Stiff, bicarbonatadas sódicas tal como se muestra en la figura 1 (a). Esto sin embargo, sería diferente en caso de discriminar el aporte a la alcalinidad por parte de los aniones de ácidos carboxílicos Figura 1 (b), en vista de que la determinación del anión HCO_3^- empleando la técnica de titulación es indirecta y no permite discernir entre el punto de equivalencia del HCO_3^- y el acetato.

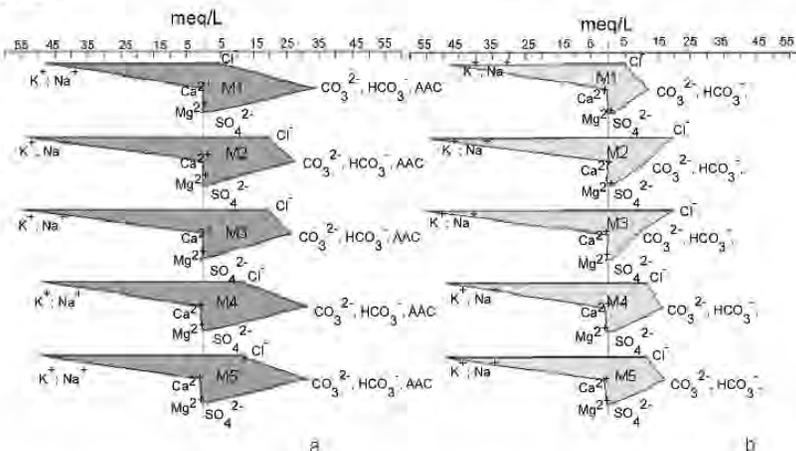


Figura 1. Diagramas de Stiff de los pozos analizados (a) con base en la alcalinidad total (suma del CO_3^{2-} , HCO_3^- y acetato) (b) en base al aporte de los aniones HCO_3^- y CO_3^{2-} .

Tal como muestra la figura 1, el acetato es uno de los componentes dominantes de la alcalinidad para las aguas analizadas. En vista de que el acetato y el HCO_3^- son especies químicas distintas, es de esperarse que el comportamiento químico de las aguas sea diferente, según la proporción de estos aniones. Si cada una de estas especies es cuantificada en forma independiente, se tiene que para M2 y M3, el anión principal es el Cl^- y para M1 el acetato.

Una consecuencia directa de discriminar los componentes de la alcalinidad es conocer la concentración real de bicarbonato, lo que permite estimar en forma más certera los índices de saturación de minerales carbonáticos, mejorando los modelos para la predicción de formación de precipitados de carbonatos en los alrededores del pozo así como en tuberías; también generan información que facilita la toma de decisiones en el ámbito de gestión ambiental y estudios de recuperación secundaria.

Así mismo, los aniones de ácidos carboxílicos presentes en las aguas asociadas a yacimientos petroleros pueden jugar un rol importante en los procesos de diagénesis, al actuar como ligandos que facilitan la formación de complejos de elementos como: aluminio, hierro, plomo y zinc (Kharaka y Harnor, 2003).

Los ácidos carboxílicos podrían haberse formado durante la maduración térmica del kerógeno o en el yacimiento. La determinación de su origen es de gran importancia al incidir en la generación de porosidad secundaria al actuar como donadores de protones en las reacciones de disolución de feldspatos. Si su origen está vinculado al del crudo, propician la apertura de rutas de migración mediante la disolución de silicatos, si se forman en el yacimiento promueven la formación de porosidad secundaria (MacGowan, et al., 1990).

REFERENCIAS

- Cantucci, B.; Montegrossi, G.; Vaselli, O.; Tassi, F.; Quatrocchi, F. y Perkins, E., (2009). Geochemical modeling of CO_2 storage in deep reservoirs: The Weyburn Project (Canada) case study, *Chemical Geology*, vol. 265, Nº 1-2, 181-197.
- Fein, J., (1991). Experimental study of aluminum-, calcium-, and magnesium-acetate complexing at 80°C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 55, Nº 4, 955-964.
- Kharaka, Y. y Harnor, J., (2003). Deep fluids in the continents: I. Sedimentary Basins, *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, 7800pp.
- MacGowan, Surdam y Ewing. (1990) The effect of carboxylic acids anions on the stability of framework mineral grains in petroleum reservoirs. SPE. Formation evolution, pp. 161-165.
- Zhang, Y. y Dawe, R., (1996). Effect of organic acids on the determination of carbonate species in solutions, *Analytica Chimica Acta*, vol 318, 2, 239-249.

ESTUDIO GEOQUÍMICO DE LA LATERITA NIQUELÍFERA DE LOMA DE HIERRO ESTADOS ARAGUA Y MIRANDA

Arrieta, Doris¹; Williams Meléndez¹

¹*Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela. dorissarrieta@gmail.com*

RESUMEN

Se estudiaron cuatro sondeos de perforación en la laterita niquelífera de Loma de Hierro, ubicado en la Cordillera de la Costa entre los Estados Aragua y Miranda, con el fin de determinar la distribución granulométrica y el comportamiento geoquímico de los elementos Al, Co, Cu, Ca, Fe, Mg y Ni, metro a metro desde la superficie, hasta profundidades que van entre los 12 y 29 metros. Los resultados indican que existen dos fracciones granulométricas mayoritarias en los primeros 2 m del perfil (arena muy gruesa a gruesa) con un 26% y otra fracción (limos y arcillas) con un 43%, mientras que a profundidad se invierte y prevalece el material grueso, asociado a la zona del saprolito. Los elementos analizados se asocian preferentemente a la fracción extraída con HCl ©, siendo minoritarias para el residuo (fusión con LiBO₂ mas HNO₃ 1,6M). El Ca y Mg, son lixiviados en los niveles superficiales, pero aumentan su concentración a profundidad. En cuanto al Ni muestra dos niveles de acumulación, el primero a nivel superficial (entre 0,5 y 1,5 %), mientras que a profundidad presenta concentraciones alrededor del 3%. Esto indica que el níquel está siendo adsorbido por los óxidos y oxihidróxidos de hierro (hematita, goethita), a nivel superficial, debido al proceso de meteorización, y a profundidad cerca del saprolito, asociado a minerales como la antigorita, garnierita y el clinocrisotilo.

Palabras clave: *Loma de Hierro, Laterita Niquelífera, Níquel, granulometría*

ABSTRACT

Drilling four pollswere studied lateritenickeliferous Loma de Hierro, located in the Coast Range between Aragua and Miranda, in order to determine the particle size distribution and geochemical behavior of the elements Al, Co, Cu, Ca, Fe, Mg and Ni, meter by meter from the surface to depths ranging between 12 and 29 meters. The results indicate that there are two major size fractions in the first 2m of the profile (coarse to very coarse sand) with 26% and another fraction (silt and clay) with 43%, while depth is reversed and prevails coarse material associated with the saprolite zone. The elements analyzed preferentially associate the fraction extracted with HCl ©, being minority for the residue (fusion with LiBO₂, 1.6M HNO₃). The Ca and Mg are leached into the surface levels, but increase its concentration at depth. Regarding the Ni shows two levels of accumulation, the first surface level (between 0.5 and 1.5%), while depth presents about 3% concentrations. This indicates that nickel is being adsorbed by oxides and iron oxyhydroxides (hematite, goethite), at surface level, due to the weathering process, and deep near the saprolite associated with hydrothermal minerals such as antigorite, garnierite and clinocrisotile.

Keywords: *Loma de Hierro, Nickeliferous Laterite, Nickel, granulometry*

INTRODUCCIÓN

El níquel es un elemento abundante en la corteza terrestre, y puede presentarse en forma de depósitos de sulfuro y lateríticos. En la naturaleza puede encontrarse en estado nativo en los aerolitos, también es encontrado en combinación con otros elementos en minerales como la garnierita, milerita, niquelita, pentladita y pirrolita. (Dalvi 2004). Este elemento es empleado en la industria del acero inoxidable, en la fabricación de monedas, en piezas de automóviles, entre otros. Algunas de las más importantes aleaciones de níquel son la plata alemana, el monel, el nicromo y el permalloy. Los yacimientos de níquel laterítico producen actualmente 40% del níquel a nivel mundial, y de acuerdo a proyecciones realizadas por Dalvi (2004), este apunta que el crecimiento de la producción de níquel será debida a la explotación de yacimientos de este tipo. El Caribe a porta el 7% de los recursos mundiales de níquel laterítico, con importantes concentraciones en Cuba, República Dominicana, Puerto Rico y Venezuela. En Venezuela el yacimiento de Níquel laterítico más importante es el de Loma de Hierro, el cual está ubicado en la faja Peridotítica de la Cordillera de la Costa entre los estados Aragua y Miranda (Jurkovic, 1962). Este yacimiento ha sido geoquímicamente poco estudiado, en el sentido de establecer cuál es el

mecanismo de acumulación de este elemento químico en las diferentes fracciones granulométricas que conforman los suelos de esta región, para producir ricos yacimientos, que generen recursos económicos de importancia. De allí que el presente trabajo se plantea como objetivo, determinar la distribución granulométrica que presentan estos perfiles y la concentración de los elementos mayoritarios y traza asociados a los diferentes tamaños de partículas, para de esta manera conocer en que fracciones son concentradas preferencialmente los mismos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se captaron muestras de suelo, metro a metro desde la superficie hasta profundidades que varían desde los 12 hasta los 29 metros, en cuatro sondeos. Las muestras fueron tamizadas vía húmeda para la obtención de los diferentes tamaños de grano, posteriormente se secaron, cuartearon, pulverizaron y homogeneizaron. Luego se realizó una extracción con HCl y el residuo fundido con LiBO₂ y disuelto en HNO₃ 1,6 M Finalmente se determinaron los elementos Mg, Al, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Si y Ni mediante Espectrometría de Emisión con plasma inductivamente acoplado (ICP).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis granulométrico indica la presencia de dos fracciones mayoritarias en los primeros 2 m del perfil: (arena muy gruesa a gruesa) con un 26% y otra fracción (limos y arcillas) con un 43%, lo cual es consistente con el tope del perfil el cual representa la zona más alterada. Para el metro 6 indica dos fracciones, la de arena muy gruesa a gruesa con un 37% y luego los la de limo arcilla con un 26%, esto hace referencia a un material menos alterado. La composición química determinada indica que en la muestra total, el Al en extracto de HCl (©) muestra una tendencia a disminuir con la profundidad en un rango de 2,5% a 0,05% y asociado a caolinita, mientras que para el residuo (extracción con LiBO₂-HNO₃) se presenta la misma tendencia. El Fe y Mn en HCl muestra un comportamiento general a disminuir con la profundidad (entre 60% al 7% y 0,7% al 0,1%) respectivamente, en el residuo se aprecia la misma tendencia. Por su parte el Si en HCl presenta concentraciones muy bajas, mientras que en el residuo se observa una clara tendencia al aumento en función de la profundidad en las dos fracciones (1% al 3%) asociados a Ópalo. El Mg y Ca presentan concentraciones muy bajas en HCl en las muestras superficiales, lo que indica lixiviación de los mismos, mientras que aumentan con la profundidad. Esto indica su asociación con minerales metamórficos tipo serpentinita. El Cr y el Co están en promedio similar en las dos fracciones. En cuanto a la distribución de los elementos por tamaño de grano, en los extractos de HCl y residuo se observa que para Al, la mayor concentración está en el residuo y se acumula hacia la superficie asociadas a las arenas, mientras que para el HCl se acumula hacia las fracciones finas. El Fe en el extracto de HCl es casi el total de la muestra y se acumula hacia las fracciones de limo y arcilla. Para el Si se presenta un comportamiento contrario al del Fe y se acumula en el residuo en las fracciones de arena muy gruesa. En cuanto al Mg se concentra en el HCl hasta un 7% y en el residuo menos del 0,2%, en cuanto al tamaño de grano se acumula hacia las fracciones finas y las arenas muy gruesas. Para el Cr las concentraciones en ambos extractos fueron de 0,03% en promedio, asociado a cromita. El Co y Mn se concentra totalmente en la fracción de HCl y en las fracciones finas. En cuanto a la distribución del Ni, puede indicarse que las fracciones correspondiente al HCl de todos los sondeos, presentan las mayores concentraciones de Ni (3 %), mientras que el residuo apenas alcanza menos de 0,05% en promedio. Por su parte su distribución a profundidad muestra dos niveles de acumulación, el primero a nivel superficial (entre 0,5 y 1,5 %), mientras que a profundidad presenta concentraciones alrededor del 3%. Esto indica que el Ni está siendo acumulado tanto a nivel superficial, adsorbido por los óxidos y oxihidróxidos de hierro (hematita, goethita), debido al proceso de meteorización, y en profundidad cerca del saprolito (Lavié, 1967), asociado a minerales como la antigorita, garnierita y el clinocrisotilo (Bily, 2005). Es de importancia destacar la acumulación de Ni a lo largo de los perfiles lateríticos, desde el 1% al 3% de concentración lo cual es 5 veces mas que la roca parental (peridotita) que es de 0,2%.

REFERENCIAS

- Bily, K., 2005. Distribución de los elementos químicos Fe, Al, Si, Ni, Cr, Co, Mg en perfiles lateríticos, asociados a la laterita niquelífera de Loma de Hierro. Estado Aragua. Trabajo Especial de Grado. UCV.
- Dalvi, A.D, Bacon W.G., Rockswathering. Prenun Press, New York. 203p
- Jurkovic, I, Ferencic, A y Tlaic, S., 1962. Information of visit to Loma de Hierro. Min Energía Minas e Hidrocarburos. Informe inédito.
- Lavié, H., 1967. Evaluación de yacimientos de laterita niquelífera en Loma de Hierro Estados Aragua y Miranda. Min Energía Minas e Hidrocarburos. Boletín n° 16, volumen VIII.

CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA Y SEDIMENTOLÓGICA A PARTIR DE UNA PERFORACIÓN DE 140 M EN LA TERRAZA DE MÉRIDA, EDO. MÉRIDA.

Azuaje María¹, Barroeta Fanel¹, Cerrada Milgreya² y Guerrero Omar³.

¹ *Escuela de Ingeniería Geológica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Los Andes.*

² *Grupo de Geofísica, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes.*

³ *Grupo de Investigación en Ciencias de la Tierra (TERRA), Facultad de ingeniería. mariaisabeleye@gmail.com*

RESUMEN

Por medio de la identificación y análisis de minerales pesados, fluorescencia de rayos X, y color Munsell a los sedimentos que conforman la terraza de Mérida, utilizando las muestras obtenidas a cada metro de un pozo de 140m de profundidad realizado por FUNVISIS, en el estacionamiento de la Facultad de Medicina de la Universidad de Los Andes. Mediante el estudio de los ripios obtenidos se generó una columna sedimentaria que sirvió como base para seleccionar puntos de muestreo. Los resultados fueron analizados estadística y gráficamente para caracterizar los sedimentos y definir unidades, empleando el método del análisis de agrupaciones y reafirmados mediante el análisis de funciones discriminantes. A través de la elaboración de perfiles de distribución se definieron cuatro unidades químicas-radiométricas en el área de estudio, siendo la principal fuente de aporte de la primera unidad la Asociación Sierra Nevada, de la segunda unidad la Formación Mucujún, la tercera unidad se encuentra representada por los aportes de la cuenca del Río Mucujún y en menor proporción Sierra Nevada, Asociación Sierra Nevada conforma la fuente de aporte de la cuarta unidad.

Palabras Claves: *Fluorescencia de rayos x, minerales pesados, columna sedimentaria, terraza de Mérida.*

ABSTRACT

Through the identification and analysis of heavy minerals, X-ray fluorescence, and Munsell color to the sediments that form the terrace of Mérida, using samples collected every meter of a 140m deep hole made by FUNVISIS in the parking lot Faculty of Medicine, University of Los Andes. By studying the cuttings obtained a sedimentary column that served as the basis for selecting sampling points was generated. The results were analyzed statistically and graphically to characterize the sediments and define units, using the method of cluster analysis and reaffirmed by discriminant function analysis. Through profiling four chemical-distribution radiometric units in the study area, the main source of supply of the first unit defined the Association Sierra Nevada, the second unit Mucujún Formation, the third unit is represented by the contributions of the river basin of the River and to a lesser proportion Sierra Nevada, Sierra Nevada Association forms the source of supply of the fourth unit.

Keywords: *x-ray fluorescence, heavy minerals, sedimentary column, deck Mérida.*

INTRODUCCION

A fin de conocer los posibles ciclos de sedimentación que dieron origen a la terraza de Mérida se propuso caracterizar los ripios obtenidos de dos perforaciones realizadas por la Fundación Venezolana de Investigaciones Sismológicas (FUNVISIS) en el estacionamiento de la Facultad de Medicina con un alcance de 30 y 140 m de profundidad, a los cuales se les realizaron análisis de minerales pesados, fluorescencia de rayos x y color de Munsell partiendo de la información generada por una columna sedimentaria con el fin de lograr definir unidades e intentar establecer ambientes sedimentarios y de esta forma los datos que se obtengan de los análisis poder correlacionarlos con datos de diferentes estudios realizados a la terraza.

MATERIALES Y MÉTODOS.

En este proceso se analizaron los ripios obtenidos en la perforación de forma descriptiva, para lo que fue necesario lavar y tamizar una pequeña porción de cada muestra para seguidamente implementar el uso de una lupa y proceder al reconocimiento de la misma, con los datos emanados del análisis se procedió a la construcción de la columna y análisis sedimentológico, mediante el método de elutriación se obtuvieron los minerales pesados los cuales fueron posteriormente identificados mediante el uso del microscopio petrográfico y una lámpara de luz reflejada, seguidamente se realizó el ensayo químico, esta segunda parte no solo consistió en conocer la composición química de las muestras a través de un ensayo conocido como fluorescencia de rayos X, sino lograr procesar los datos estadísticamente ya que esta es una herramienta que

permite manejar una gran cantidad de datos y buscar una relación entre los componentes que a simple vista no son posibles de relacionar.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A partir de la construcción de la columna sedimentaria obtenida del análisis de los ripios, la misma se dividió en cinco intervalos que representaron variaciones en la acumulación de sedimentos, estos intervalos fueron: Intervalo 140-118m, constituido por peñones con matriz arenosa en la base y al tope del intervalo, la sedimentación estuvo marcada por los aportes laterales del Río Chama mientras que Sierra La Culata posiblemente se encontraba más estable ya que aportó sedimentos en bajas proporciones. Intervalo 118-93m, constituido por clastos y arenas con niveles de limos y arcillas que indicaron variedad en el tipo de roca que constituyeron los clastos los cuales revelaron una mayor procedencia de rocas sedimentarias, los niveles de sedimentos finos pudieron asociarse a migraciones laterales de Río Chama o antiguas llanuras inundación. Intervalo 93-85m, conformados por clastos que disminuyeron levemente hacia el tope con un dominio de clastos de gneis y mica esquistos. Intervalo 85-40 m, presentó una granulometría variada, los primeros 30 m correspondió a clastos con menores proporciones de matriz arenosa, esta tendencia decreció hacia el metro 53 con una sedimentación de arenas que indicó una migración de canal progresivo que se repite entre los metros 50-40. Intervalo 40-00 m, compuesto por una mayor variedad de minerales sueltos, mostró sedimentación de clastos con tendencia decreciente hasta el metro 28 repitiéndose entre el metro 28 al 10 que indicó una sedimentación fluvial muy dinámica, también contiene mayor cantidad de finos y óxidos de hierro.

La observación de minerales pesados fue una herramienta útil para el reconocimiento de la fuente de aporte en distintos niveles del pozo con litologías de rocas metamórficas de medio a alto grado, rocas ígneas ácidas, pegmatitas y rocas sedimentarias como areniscas, lutitas y en menores proporciones carbonáticas. La fuente más importante fue la Asociación Sierra Nevada principalmente quien proporcionó en el primer episodio de formación del cuerpo cuaternario, la mayor cantidad que domina entre los metros 140-98, luego el aporte se reactiva en el intervalo comprendido en los metros 85-40. La segunda fuente de mayor relevancia fue la Formación Mucujún, para los niveles comprendidos entre los 98 y 90, este intervalo presentaba además granos sub-redondeado que sirvió para identificarlo como aportes de rocas sedimentaria. Otras formaciones que aportaron sedimentos, fueron las que se encuentran en la cuenca del Río Mucujún como la granodiorita del Carmen, y las unidades terciarias como la Formación San Javier y en proporciones menores, rocas carbonáticas que podrían asociarse a rocas cretácicas pertenecientes a esa cuenca; la Formación Sabaneta también fue reconocida entre los metros 118-92.

Mediante el análisis de agrupaciones constituido por un dendograma que representa las unidades químicas obtenidas de los ensayos de difracción de rayos x se generalizaron 4 unidades, donde, la unidad 1 va desde el fondo del pozo comprende los metros 140-92 para 48m de espesor, la unidad 2 comprende los metros 92-67 y abarca 25m de espesor, la unidad 3 entre los metros 67-27 con un espesor de 40 m y la unidad 4 intervalo 27-00 con un espesor de 27 m. Según el análisis discriminante, la relación $TiO_2 / Fe_2 O_3$, $TiO_2 / Al_2 O_3$ y $TiO_2 / K_2 O$ indican

que están asociados con la fracción arcilla que se relacionan con la descomposición de los altos contenidos de feldespato potásico y las micas esta tendencia es mayor hacia el tope del pozo posiblemente influenciado por una mayor presencia de rocas sedimentarias.

REFERENCIAS

- Ministerio de Obra públicas (1976)*. Microzonificación sísmica de la meseta de Mérida. Caracas.
- Parra, J. y Vielma, A. (2009)*. Distribución y génesis de los depósitos cuaternarios del área metropolitana de Mérida. Sector comprendido entre el viaducto Campo Elías y el viaducto Sucre. Universidad de los Andes. Facultad de Ciencias Forestales y Ambientales.

QUIMIOESTRATIGRAFÍA DEL GRUPO COGOLLO Y FORMACIÓN LA LUNA EN NÚCLEOS DEL SUBSUELO DEL LAGO DE MARACAIBO, CUENCA DE MARACAIBO, OCCIDENTE DE VENEZUELA

Baritto, Iván¹

¹Gerencia Departamental de Exploración, PDVSA Intevep. baritto@pdvsa.com

RESUMEN

En este estudio se caracterizaron químicamente las unidades estratigráficas que conforman al Grupo Cogollo: formaciones Apón, Lisure y Maraca, además de la Formación La Luna, en dos núcleos ubicados en el centro de la Cuenca de Maracaibo en el occidente de Venezuela, a través del uso de la geoquímica orgánica e inorgánica. Con la información química obtenida se apreciaron las diferencias y similitudes químicas existentes entre cada una de las formaciones geológicas evaluadas al igual que la potencialidad de ser químicamente correlacionadas a través de toda la cuenca.

Palabras clave: *Quimioestratigrafía, Grupo Cogollo, Formación La Luna, Fluorescencia de rayos X, Difracción de rayos X*

ABSTRACT

In this study were chemically characterized the stratigraphic units that conform The Cogollo Group: Apón, Lisure and Maraca formations, in addition to La Luna Formation, in two wells located in the center part of the Maracaibo Basin in the West of Venezuela, through use of organic and inorganic geochemistry. With the chemical information were obtained the differences and chemical similarities between each one of the geological formations evaluated and their potentiality of being these units chemically correlated through the entire basin.

Keywords: *Chemostratigraphy, Cogollo Group, La Luna Formation, X-ray fluorescence, X-ray diffraction*

INTRODUCCIÓN

El motivo principal del estudio se fundamentó en la caracterización geoquímica de dos secuencias sedimentarias de 914' y 957' de espesor correspondientes a los Pozos CLA-X y VLB-Y del subsuelo del Lago de Maracaibo con una distancia de separación entre ambos de 31 km, pertenecientes al Bloque Centro Lago y Bloque II respectivamente. Las secuencias sedimentarias analizadas corresponden geológicamente al Grupo Cogollo y Formación La Luna, considerado potencial roca reservorio y la principal roca madre de uno de los sistemas petrolíferos más importantes depositados en el margen pasivo que se desarrolló durante el Cretácico en el occidente de Venezuela. La subdivisión de estas secuencias se hizo en base al comportamiento químico de diversos elementos químicos mayoritarios y traza que tienen la particularidad de reflejar huellas geoquímicas diagnósticas, y adicionalmente estos mismos componentes químicos también fueron evaluados con fines de efectuar una correlación geoquímica de estas sucesiones estratigráficas en base al uso de análisis estadísticos multivariados.

MATERIALES Y MÉTODOS

Fueron captadas, preparadas y analizadas un total de 360 muestras provenientes de estos dos núcleos por medio de diversas técnicas analíticas tales como fluorescencia de rayos X por longitud de onda (FRX-LO), difracción de rayos X (DRX) en la fracción de roca total y pirólisis Rock-Eval. Los análisis químicos consistieron en la determinación de las concentraciones (% en peso) de los componentes mayoritarios SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, P₂O₅, y de los elementos traza (ppm) Ba, Rb, Sr, Zr, Y, Cr, Ni, Cu y Zn. Los análisis llevados a cabo por pirólisis fueron el porcentaje de carbono orgánico total (COT) y demás parámetros tales como: Tmax (°C), S₁ (mg Hc/g roca), S₂ (mg Hc/g roca), S₃ (mg CO₂/g roca), índice de hidrógeno (IH) e índice de oxígeno (IO). Con los datos obtenidos se elaboraron perfiles de concentración y se definieron unidades a partir de sus variaciones químicas, las cuales, mediante el uso de la estadística descriptiva, univariable y multivariable, permitieron caracterizar y reconocer las relaciones verticales existentes entre las muestras de roca de cada núcleo. Adicionalmente se efectuaron diversos análisis a través de diagramas caja y ternarios en los cuales se apreciaron las diferencias y similitudes químicas existentes entre cada una de las formaciones geológicas evaluadas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En base a los perfiles químicos de concentración se definieron seis unidades químicas en cada uno de los pozos los cuales reflejan las principales características sedimentológicas de las rocas analizadas (Pinto *et al.*, 2008). Mediante el análisis de agrupaciones, estas unidades químicas pueden ser reagrupadas en tres grandes secuencias o grupos para cada uno de los pozos, presentando además correlaciones químicas espaciales a

nivel de la cuenca. Estas correlaciones químicas efectuadas a través del análisis discriminante entre los Pozos A y B presentó un 76% de acierto entre las formaciones geológicas estudiadas, un 83% de efectividad en los grupos químicos definidos por análisis de agrupaciones y un 86% de acierto entre las secuencias estratigráficas genéticas definidas por Murat & Azpiritzaga (1995).

A través del esquema de clasificación geoquímico del $(CaO+Na_2O)/K_2O$ versus la relación del SiO_2/Al_2O_3 se pudo corroborar en el Pozo A una gran cantidad de muestras de las diversas formaciones geológicas son de carácter siliciclástico o presentan esta influencia sedimentaria, fundamentalmente en las formaciones Apón, Lisure y La Luna, mientras que en el Pozo B, se observó que el número de muestras de las formaciones antes señaladas presentan menor influencia siliciclástica. No obstante, los dos pozos analizados tienen un gran volumen de muestras que son de marcado carácter carbonático, incluso existen muestras que presentan características que podrían señalarse como de mezcla, es decir, tienen los dos tipos de influencia sedimentaria: carbonática y terrígena. Las tendencias químico-sedimentarias observadas en este estudio corroboran de alguna forma que el Grupo Cogollo se vio influenciado por un periodo de influjo de siliciclásticos importante que afectó de alguna forma el desarrollo de las plataformas y rampas carbonáticas sobre las cuales las unidades estratigráficas estudiadas fueron depositadas.

Las principales fases mineralógicas identificadas a través de DRX en roca total fueron: cuarzo, arcilla total, calcita, dolomita, siderita, pirita, feldespatos potásico y sódico.

El promedio general obtenido de COT para la Formación La Luna en el Pozo A fue de 3,58%, mientras que en el resto de las formaciones del Grupo Cogollo para este mismo pozo los valores son muy pobres. Los rangos de madurez analizados indican que el nivel es maduro para esta Formación con rangos de Tmax que van desde los 435° C y 449° C, es decir, que en este pozo la Formación La Luna entró en rango de generación de hidrocarburos. El tipo de querógeno obtenido para el Pozo A sugiere en términos generales un querógeno mixto entre Tipo II y Tipo III. El mayor predominio de querógeno Tipo II se encuentra vinculado a la Formación La Luna fundamentalmente, mientras que el promedio general de COT para la Formación La Luna en el Pozo B fue de 2,69%, en el resto de las formaciones del Grupo Cogollo también se reflejan valores muy pobres de este componente. En este pozo de acuerdo a los Tmax analizados se aprecian rangos de madurez muy altos, es decir, se presentan valores por encima de 470° C llegando incluso hasta los 586° C sólo en la Formación La Luna, lo cual claramente señala una sobremadurez térmica de las muestras analizadas para este pozo, lo cual afectó el resto de los parámetros por pirólisis Rock-Eval estudiados.

Las formaciones geológicas del Grupo Cogollo y la Formación La Luna evaluadas muestran huellas geoquímicas diagnósticas y distintivas que se pueden seguir a lo largo del área de estudio tal y como se comprobó a través de los análisis discriminantes. De igual forma desde el punto de vista de estratigrafía secuencial los ciclos genéticos analizados reflejan igualmente una alta discriminación, los cuales podemos catalogar como característicos desde el punto de vista químico. Estos indicadores geoquímicos servirán en el futuro para hacerlos extensivos en toda la Cuenca de Maracaibo, permitiendo con esto tener muchos más parámetros geoquímicos diagnósticos y estadísticamente confiables con los cuales se podrían analizar otras áreas de interés exploratorio donde se encuentren estas mismas unidades estratigráficas.

REFERENCIAS

- Murat B., Azpiritzaga I. (1995). Aplicación del análisis secuencial en los carbonatos del Cretácico de la Cuenca de Maracaibo. *Bol. Soc. Ven. Geól.* (1-2): 7-29.
- Pinto J., Ortega S., González S., Rangel M., Oropeza P. (2008). Estudio sedimentológico de la sección Cogollo-La Luna, bloques VIII y Centro Lago, Cuenca del Lago de Maracaibo, Venezuela. *PDVSA-INTEVEP, Los Teques, CIT No. 11860.2008*, inédito, 5 – 120.

ESTUDIO DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS ASOCIADOS A LOS SEDIMENTOS DE FONDO DE LA CUENCA DEL RÍO TUY, VENEZUELA

Barrios Carlos¹, Guerra Jesús¹ y Meléndez, Williams¹

¹*Instituto de Ciencias de la tierra, Universidad Central de Venezuela, Caracas. carlos.barrios@ciens.ucv.ve*

RESUMEN

Se realizó un estudio con sedimentos de fondo procedentes de la cuenca hidrográfica del Río Tuy a fin de identificar los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) presentes en el sistema. Se realizó la captación de nueve muestras, cuatro en el río principal: Hacienda Buena Paso, Boca de Paparo, Cúa y Guayas; y cinco en los afluentes: Guaire, Caucagua, Qda. Guayas, Qda. Cúa y Chuspita. Mediante la técnica de cromatografía de gases acoplada a masas se identificaron once de los dieciséis HAPs listados como contaminantes principales por la EPA U.S.A, en las nueve muestras captadas en la cuenca Río Tuy, como consecuencia de la buena selectividad y excelente resolución del instrumental empleado. Los compuestos detectados corresponden a: naftaleno, acenaftileno, fenantreno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, antraceno y benzo[g,h,i]perileno. Los índices moleculares entre los isómeros antraceno-fenantreno y fluoranteno pireno, proponen que el origen de los HAP en los sedimentos de la Cuenca del Río Tuy, es primordialmente pirolítico, tanto proveniente de los combustibles fósiles como por la quema de vegetación, madera y otros materiales ricos en materia orgánica en las áreas cercanas. Sin embargo, en zonas como Qda. Cúa y Río Guaire, la fuente de estos hidrocarburos corresponde a una mezcla entre fuentes pirolíticas y petrogénicas.

Palabras Claves: *Río Tuy, Contaminación, Sedimentos, Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos.*

ABSTRACT

A study of bottom sediments from the Tuy River basin to identify polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) present in the system was performed. Uptake was performed nine samples, four in the main river: Hacienda Buena Paso, Boca de Paparo, Cua and Guayas; and five tributaries: Guaire, Caucagua, Qda. Guayas, Qda. Cua and Chuspita. By the technique of gas chromatography coupled to mass eleven of the sixteen PAHs listed as major pollutants by EPA USA, in the nine samples captured in the Tuy River basin as a result of good selectivity and excellent resolution of the instruments used were identified. Correspond to the detected compounds: naphthalene, acenaphthylene, phenanthrene, fluoranthene, pyrene, benzo (a) anthracene, benzo (b) fluoranthene, benzo [a] pyrene, dibenzo [a, h] anthracene, anthracene and benzo [g, h, i] perylene. Molecular indices between anthracene-phenanthrene isomers fluoranthene and pyrene, propose that the source of PAHs in the sediments of the Tuy River Basin is primarily pyrolytic both from fossil fuels as the burning of vegetation, wood and other materials rich in organic matter in the nearby areas. However, in areas such as Quebrada Cua and Guaire, the source of these hydrocarbons corresponds to a mixture of pyrolytic and petrogenic sources.

Key words: *Tuy River, Contamination, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.*

INTRODUCCIÓN

En Venezuela se encuentra una gran variedad de sistemas fluviales, destacándose entre ellos la cuenca del Río Tuy, ubicada en la región nor-central del país, con un área oscila alrededor de los 6600 km² y con una extensión territorial que abarca el estado Miranda, parte del estado Aragua y Distrito Capital (zonas con densidad poblacional elevada). Dicha cuenca sirve como una de las principales fuentes de abastecimiento de agua para la región; sin embargo, el ingreso de desechos tanto orgánicos como inorgánicos producto de las actividades agropecuarias, industriales y domésticas es cada vez mayor (Zambrano, 1970).

Autores como Guillén (1982), Lugo (1982), Mogollón *et al.* (1989), Meléndez (1987) y Nasser (2012) han realizado trabajos referentes al estudio de los niveles de contaminación de especies metálicas y de materia orgánica presente tanto en sedimentos suspendidos como en sedimentos de fondo procedentes del Río Tuy y de sus afluentes o tributarios. No obstante, en la fracción orgánica no se han realizado estudios sobre los HAPs que pudieran estar presentes en los sedimentos de ésta cuenca. De acuerdo a las propiedades toxicológicas de estos compuestos y a la relación existente entre el Río Tuy y la población distribuida dentro de su cuenca hidrográfica, surge la necesidad de realizar un estudio de los HAPs presentes en este sistema fluvial. Estudiar los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) presentes en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, Venezuela.

MATERIALES Y MÉTODOS

La etapa de campo consistió en la captación de nueve muestras, cuatro en el río principal: Hacienda Buena Paso, Boca de Paparo, Cúa y Guayas; y cinco en los afluentes: Guaire, Caucagua, Qda. Guayas, Qda. Cúa y Chuspita (una por cada punto).

Una vez captadas las muestras se analizaron en el laboratorio siguiendo el protocolo recomendado por la *Environmental Protection Agency* (EPA, USA). En el procedimiento experimental se sustituyó el método de extracción soxhlet por el sistema automatizado Randall. Para ello se utilizaron 10 gramos de muestra y 100 mL de diclorometano como solvente extractor. Una vez hecho esto, se purificaron los extractos orgánicos a través de columnas empacadas con silica gel, alúmina, sulfato de sodio anhidro y cobre activado. Los HAPs fueron separados de la fracción aromática mediante la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. La identificación de los HAPs se realizó comparando los tiempos de retención (TR) y los espectros de masas de cada poliaromático con los reportados en patrón empleado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediante los resultados obtenidos se observó la presencia de once (11) hidrocarburos aromáticos que corresponden a: naftaleno, acenaftileno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[a]pireno y dibenzo[a,h]antraceno. El análisis de los resultados muestra que las mayores intensidades corresponden a fluoranteno, seguido de benzo[a]antraceno y benzo(b)fluoranteno.

De todas las muestras analizadas, Quebrada Cúa fue la que registró mayor número de poliaromáticos y las señales más intensas de los mismos. De la misma manera ocurre con la muestra procedente de Guayas la cual reportó el mismo número de HAPs que Qda. Cúa, pero en menor intensidad. Caso contrario a lo que se observó en las muestras procedentes de Chuspita y Caucagua, las cuales sólo reportaron dos HAPs con señales de baja intensidad (fluoranteno y benzo(a) antraceno). El análisis del origen de los HAPs mediante el uso de índices moleculares indica un predominio de las fuentes pirolíticas sobre las de origen petrogénico. Principalmente los HAPs procedentes de los puntos menos contaminados como Chuspita, la Hda. Buen Paso y Paparo provienen de la combustión de la materia orgánica durante los incendios forestales (emisiones predominantes durante los primeros meses del año). Con respecto a las zonas de mayor contaminación los HAPs detectados tienen un origen petrogenético (además del origen pirogénico antes discutido). En este caso, los poliaromáticos están asociados a desechos procedentes de actividades industriales, domésticas y agropecuarias, en las que se emplean diversos tipos de combustibles, aceites y lubricantes. En el análisis químico también se identificó la presencia de algunos contaminantes como el dibutil ftalato y el bis(2-ethylhexyl), los cuales proceden de algunos polímeros y plásticos de frecuente uso en el laboratorio.

REFERENCIAS

- Guillén, R. (1982). Análisis químico de los elementos: Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Ni, Mn, Fe, Co, As, Hg y Carbono orgánico en los sedimentos del Río Tuy. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas.
- Lugo, I. (1982). *Estudio geoquímico de los sólidos suspendidos transportados por el Río Tuy*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas.
- Meléndez, W. (1987). *Caracterización de la materia orgánica presente en los sedimentos de la cuenca del Río Tuy*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas.
- Mogollón, J. Ramírez, A. Guillen, R. y Bifano, C. (1989). Heavy metals and organic carbon in the sediments from the Tuy River basin, Venezuela. *Environmental Geochemistry and Health*, 12, 277pp.
- Nasser, K. (2012) Estudio de la distribución de carbono, nitrógeno, fósforo y azufre en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, Venezuela. Trabajo especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Departamento de Geoquímica.
- Zambrano, S. (1970) Estudio Fisiográfico Regional de la Cuenca del Río Tuy. Boletín de Geología. N° 21. Caracas

ESTUDIO DE LA DISTRIBUCIÓN DE CARBONO, NITRÓGENO, FÓSFORO Y AZUFRE EN LOS SEDIMENTOS DE FONDO DE LA CUENCA DEL RÍO TUY, VENEZUELA

Barrios Carlos¹, Nasser Kamal¹ y Meléndez, Williams¹

¹*Instituto de Ciencias de la tierra, Universidad Central de Venezuela, Caracas. carlos.barrios@ciens.ucv.ve*

RESUMEN

En el presente trabajo se determinó la distribución del C, N, P y S en la fracción limo-arcilla en los sedimentos de fondo del Río Tuy. Para ello se tomaron 31 muestras distribuidas a lo largo de la cuenca del río y en sus principales afluentes, además se consideraron seis muestras en puntos considerados como estratégicos de acuerdo con su ubicación a lo largo del Tuy, en las cuales los elementos anteriormente mencionados se determinaron en todas las fracciones del sedimento. En la fracción más fina del sedimento las concentraciones de CT, CO, CI, NT, PT y ST, oscilaron entre los siguientes valores: 0,66 - 3,76 %; 0,09 - 3,19 %; 0,21 - 1,18 %; 0,05 - 0,44 %; 315 - 1802 µg/g, y 0,014% - 0,716%, respectivamente. De manera general la distribución de estas especies muestra que las mayores concentraciones fueron encontradas en las zonas correspondientes a la Quebrada Guayas, Río Ocumarito y Quebrada Cúa, exceptuando los valores encontrados para el CI, en donde las concentraciones más elevadas se encontraron en la zona correspondiente a Tácata. La relación C/N mostró un valor promedio de 6,11; con un máximo de 12,10 para la muestra de la Colonia Tovar. Mientras que para la razón C/P se obtuvo un valor promedio de 11,45; encontrándose como punto de máximo valor 25,82 para la muestra correspondiente a la Quebrada Cúa. Finalmente para los puntos estratégicos se encontró un aumento en la concentración de CO, NT, PT y ST con la disminución del tamaño de grano.

ABSTRACT

In this paper the distribution of C, N, P and S was determined in the silt-clay in bottom sediments of the Río Tuy fraction. This 31 samples distributed throughout the river basin and its main tributaries, plus six samples were considered as strategic points considered according to their location along the Tuy, which were taken in the above elements are determined in all fractions of the sediment. In the finest fraction of the sediment concentrations of CT, CO, CI, NT, PT and ST, ranged from the following values: 0.66 to 3.76%; 0.09 to 3.19%; 0.21 to 1.18%; 0.05 to 0.44%; 315 - 1802 mg / g, and 0.014% - 0.716%, respectively. In general the distribution of these species shows that the highest concentrations were found in areas corresponding to the Quebrada Guayas River Ocumarito and Quebrada Cua, except the values found for CI, where the highest concentrations were found in the corresponding zone to Tácata. The C / N ratio showed an average value of 6.11; with a maximum of 12.10 for the sample of Colonia Tovar. As for the ratio C / P a mean value of 11.45 was obtained; point was found as 25.82 maximum value for the corresponding sample to the Gorge Cua. Finally for strategic points found an increase in the concentration of CO, NT, PT and ST with decreasing grain size.

INTRODUCCIÓN

En Venezuela, una de las cuencas hidrográficas que ha resultado con una fuerte intervención antrópica corresponde a la cuenca del Río Tuy. Dicha cuenca recibe aportes de una amplia gama de desechos generados por el conjunto de actividades agropecuarias, industriales y domésticas provenientes de los asentamientos de población ubicados en los alrededores. En la década de los ochenta fueron realizados una serie de trabajos (Guillen, 1982; Lugo, 1982; Meléndez, 1987) enfocados hacia el estudio de los sólidos suspendidos y sedimentos depositados en el Río Tuy y sus afluentes principales; determinándose cierto grado de contaminación en algunos de los puntos muestreados. Durante los últimos veinte años hubo un vacío de información referente a los niveles de contaminación por ciertos elementos y especies químicas en la cuenca objeto de estudio del presente trabajo, lo que resultaría de gran importancia a la hora de realizar políticas de mitigación del problema ambiental en dicho sistema natural. En la actualidad se ha retomado el estudio de los sólidos suspendidos y sedimentos depositados en la Cuenca del Río Tuy (Henríquez, 2011 y Navarro, 2011) haciendo énfasis en la determinación de metales pesados, encontrando que las concentraciones para los elementos Zn, Cu, Pb, Cr, Ni, As, Hg y Cd son superiores a los valores promedios esperados para ríos no intervenidos; este hecho ha sido atribuido a las actividades antrópicas y no a la litología adyacente a la cuenca. Además, los autores plantean la asociación de muchos de los metales estudiados con la fase orgánica presente en los sedimentos; sin embargo, no ha sido realizada la determinación de elementos como el carbono, nitrógeno, fósforo y azufre; los cuales están fuertemente vinculados a la materia orgánica presente en el sistema. Es por ello, que el presente trabajo plantea como parte fundamental el estudio de la distribución de C, N, P y S en distintas fracciones de los sedimentos de fondo de la Cuenca del Río Tuy a fin de evaluar la relación de los metales estudiados en trabajos anteriores con dichos elementos, específicamente en con la concentración determinada por Henríquez en 2011, destacando que en la presente investigación los análisis fueron realizados a partir de las muestras recolectadas por el mencionado autor.

MATERIALES Y MÉTODOS

La recolección de las muestras de sedimentos fue llevada a cabo entre los meses julio, agosto y septiembre de 2010, distribuidos en 16 puntos a lo largo de la cuenca del Río Tuy y 15 puntos referidos a los principales afluentes. Las 6 muestras recolectadas en lo que se denominaron puntos estratégicos, los cuales se consideran como representativos de la zona de

estudio, ya que los mismos están ubicados cerca de la naciente, en la parte media y en la desembocadura del Río Tuy, permitió evaluar el comportamiento de las especies determinadas a lo largo del sistema, en cada fracción granulométrica obtenida, estas son: gravas, arenas muy gruesa, gruesa, media, fina y muy fina (>2 mm, 1-2 mm, 0,50-1 mm, 0,25-0,50 mm, 0,125-0,25 mm, 0,0625-0,125 mm, respectivamente). Las concentraciones de carbono total (CT) y azufre total (ST), fueron determinadas a través de un equipo analizador marca LECO modelos C-144 y SC-432, basados en el método de la combustión seca. El carbono orgánico (CO) se determinó por el método de Walkley Black (1934), el inorgánico por diferencia entre el carbono total y orgánico. El nitrógeno total (NT) en las muestras fue determinado por la metodología planteada por Kjeldahl, modificado por Jackson (1976), el cual está basado en la conversión de nitrógeno a sulfato de amonio. Finalmente el fósforo total (FT) se determinó por el método colorimétrico desarrollado por Murphy & Riley (1962).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La concentración de CT osciló entre 0,66 y 3,76 %, con un promedio igual al 1,44%, y una mediana de 1,32%; donde el valor más alto fue el encontrado para la muestra recolectada en la Quebrada Cúa con un porcentaje de 3,76%. El porcentaje de CO se encontró entre 0,09 y 3,19 %, con un promedio de 0,83% y una mediana de 0,68%; con un valor extremo en la muestra tomada en la Quebrada Cúa de un 3,19%. Existe un aumento considerable en los niveles de CO comparado con Guillen (1982), lo cual se atribuye a las actividades antrópicas. El CI varió entre 0,21 y 1,18 %, con un valor promedio de 0,61% y mediana de 0,62%; ubicándose el mayor valor en Tàcata con 1,182%. Se encontró que los valores más altos de CI se relacionan con aportes litológicos, en aquellas zonas donde existen fuentes de rocas ricas en carbonatos. Por su parte el porcentaje de NT se encuentra en el rango comprendido entre 0,05 y 0,44 %, con un promedio de 0,14% y mediana 0,10%. El valor más alto fue el determinado para la muestra correspondiente al Río Ocumarito (0,44%). Estas concentraciones están controladas por la descomposición de la materia orgánica, y por el uso de fertilizantes. En cuanto al PT este osciló entre 315 y 1802 µg/g, con un valor promedio de 727µg y una mediana de 708µg. el valor más alto se consiguió en el Río Ocumarito. Las concentraciones de PT coinciden con los mayores porcentajes encontrados para las mismas muestras en CO, por lo que se concluye que ambos elementos están relacionados. De igual forma se encuentran en los lugares donde los asentamientos urbanos sobrepasan el millón de habitantes y donde se desarrollan actividades industriales y agrícolas, lo que indica un gran impacto por parte de las actividades antrópicas hacia el sistema. En lo que respecta al ST, las concentraciones mostraron una distribución irregular, con valores que van desde 0,014% hasta 0,716% con un valor promedio de 0,209% y una mediana igual a 0,045%. El máximo valor encontrado para este elemento fue en la zona correspondiente a la Quebrada Guayas (0,716%). Al igual que el PT, el ST mostró un mayor porcentaje en aquellas muestras donde la concentración de CO era mayor se infiere que este elemento está íntimamente relacionado con la materia orgánica.

La relación C/N presenta un promedio de 6,11, donde la razón C/N oscila entre 1,09 para la muestra correspondiente a Boca de Cagua y un valor máximo de 12,10 para la muestra tomada en la Colonia Tovar. Esto indica que la materia orgánica proviene del fitoplancton y microfitas. La razón C/P determinada osciló entre 3,43 en la muestra tomada en Tàcata, y 25,82 para la muestra correspondiente a la Quebrada Cúa, con un valor promedio de 11,45. A partir de estos valores se deduce que la materia orgánica en los sedimentos analizados también se origina de fuentes bacterianas, animal y vegetal.

En cuanto las determinaciones llevadas a cabo en las diferentes fracciones granulométricas de los sedimentos, se observa un incremento de de CO, NT, PT y ST con la disminución del tamaño de grano. Por lo que se concluye que estas especies se acumulan y preservan mejor en la fracción fina debido a los niveles bajos de energía allí observados, lo cual permite la preservación y acumulación de la materia orgánica.

REFERENCIAS

- Guillen, R. (1982). Análisis químico de los elementos: Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Ni, Mn, Fe, Co, As, Hg y Carbono orgánico en los sedimentos del Río Tuy. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Caracas.
- Henríquez, R. (2011). Caracterización geoquímica de metales pesados en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Departamento de Geoquímica. Caracas. 103 p.
- Meléndez, W. (1987) *Caracterización de la materia orgánica presente en los sedimentos de la cuenca del Río Tuy*. Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Caracas.
- Jackson, M. (1976). Análisis químico de suelos. Edición Omega, S. A. España. 662 p.
- Lugo, I. (1982). Estudio geoquímico de los sólidos suspendidos transportados por el Río Tuy. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Caracas.
- Murphy, J., and Riley, J. (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytical Chemical Acta*, 27: 3 – 36 p.
- Navarro, A. (2011). Estudio geoquímico de metales pesados en los sólidos suspendidos de la cuenca del Río Tuy. Trabajo especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Departamento de Geoquímica. Caracas. 121 p.

CARACTERIZACION HIDRODINAMICA DEL ACUIFERO KARSTICO DE LA SIERRA DE SAN LUIS, ESTADO FALCON

Barrios, Rosa¹

¹*Departamento de Hidráulica, Universidad Nacional experimental Francisco de Miranda, Santa Ana de Coro, Estado Falcón. mebaro@gmail.com*

RESUMEN

Este trabajo de investigación tiene como objetivo determinar las principales características hidrodinámicas de acuífero de tipo kárstico ubicado en la Sierra de San Luis en el estado Falcón. Esta reserva acuífera es de gran importancia ya que actualmente es la fuente de suministro de agua para las poblaciones de mayor desarrollo urbanístico e industrial del estado y para las poblaciones asentadas en esa Serranía.

La metodología de estudio se desarrolló en tres fases: la primera consistió en recolectar la información documental, de campo y experimental sobre el acuífero; la segunda se basó en determinar las características geológicas, topográficas, climáticas e hidrológicas del sistema, así como también la hidroquímica e isotopía de las aguas, mediante la aplicación de técnicas geoinformáticas, modelación hidrológica y geoquímica y la tercera fase consistió en integrar los resultados obtenidos con el propósito de caracterizar al acuífero como un sistema hidrodinámico elemental, cuantificar los procesos hidrológicos superficiales y subterráneos, cuantificar sus reservas, asociar trayectorias de flujo y mostrar la calidad de sus aguas a partir de las características físico-químicas.

Los resultados mas relevantes indican para el acuífero una capacidad de almacenamiento de $120.211,82 \times 10^6 \text{ m}^3$, un volumen de reservas renovables anuales promedio de $157,63 \times 10^6 \text{ m}^3$, además posee 52 manantiales que descargan $20,08 \text{ m}^3/\text{s}$, en sus cinco cuencas. Así mismo, se comprobó la relación hidrológica de manantiales a partir del análisis de series en el dominio del tiempo y la frecuencia. La composición química predominante de las aguas subterráneas es bicarbonato-cálcicas y la isotopía muestra valores cercanos al del agua de lluvia y al caudal de los manantiales estudiados. Se concluye dentro de otros aspectos que la reacción química de disolución de la caliza es predominante en la interacción agua-roca que determina la composición mayoritaria de las aguas, las reservas acuíferas provienen de las recargas por lluvia y sus descargas de caudal base generan los manantiales permanentes mas importantes de la región.

Palabras claves: kárstico, hidrodinámica, hidrogeoquímica, isotopía

ABSTRACT

This research aims to determine the main characteristics of the hydrodynamic karstic aquifer that is located in the Sierra de San Luis at Falcón State. This water reserve is of great importance because it is currently the source of water supply for populations most urban and industrial development of the State and for the populations in the highlands.

The methodology was developed in three phases: the first was to collect the documentary, and experimental field on the aquifer; the second was based on determining the geological, topographical, climatic and hydrological system, as well as the hydrochemical and isotopic water through the application of Geoinformatics techniques, hydrological and geochemical modeling; and the third was to integrate these results and characterize the aquifer as an elementary hydrodynamic system, quantify surface and underground hydrologic processes, quantify its reserves, associated flow paths and show the quality of its water from physicochemical characteristics.

The most important results indicate for the aquifer storage capacity $120,211.82 \times 10^6 \text{ m}^3$ and an average annual renewable reserves volume of $157.63 \times 10^6 \text{ m}^3$, has 52 springs discharging $20.08 \text{ m}^3/\text{s}$, in the five basins. Hydrological relationship was found springs from time series analysis and frequency. The predominant chemical composition of groundwater is bicarbonate-calcium and also shows close isotopic values in the rain and springs flow. It is concluded within other aspects that the chemical reaction of dissolution of limestone is predominant in water-rock interaction and determines the majority composition of water, water reserves refills come from rain and base flow discharges generated by springs permanent most important in the region.

Keywords: karst, hydrodynamics, hydrochemistry, isotopy

INTRODUCCIÓN

Los acuíferos kársticos, que aunque en principio también constan de la roca matriz y sus aguas, no pueden abordarse de idéntica manera que los acuíferos intergranulares, para los cuales se han descrito los principios mas usados en el análisis del flujo en medio poroso saturado para hidrogeología e hidráulica subterránea. En esta

situación se enmarca el acuífero de kárstico de San Luis, cuyo aprovechamiento es fundamentalmente por captación superficial, encontrándose que la satisfacción de demandas de agua se ha visto afectada al presentarse consecutivos años secos, a pesar de contar con obras de embalsamiento.

Sin embargo, hasta el presente, su estudio, contabilización confiable de sus reservas, y por tanto su manejo no se han realizado, por lo que el desarrollo y culminación de este trabajo de investigación proporciona información relevante hidrogeológica, hidrodinámica e hidroquímica, que permite explicar relativamente el comportamiento de los acuíferos kársticos actualmente explotados en América Latina, específicamente en la región del Caribe y el norte de Sur América. El aporte fundamental está en la modelación que represente las diferentes condiciones de cambio en el tiempo que van ocurriendo dentro del acuífero y que se manifiestan fundamentalmente en los fenómenos hidráulicos y químicos que caracterizan a estas reservas subterráneas. Así mismo, se contará con una importante herramienta para apoyar el manejo de las reservas del Acuífero de San Luis y que pudiera ser extrapolada en su aplicación a otros sistemas calcáreos de la región tropical.

MATERIALES Y MÉTODOS

La metodología de esta investigación se desarrolló en tres fases: la primera consistió en recolectar la información documental, de campo y experimental sobre el acuífero, para lo cual se seleccionaron las series climáticas e hidrológicas, las imágenes digitalizadas de la zona, se aforaron los manantiales permanentes y se tomaron muestras de sólidos. La segunda fase se basó en determinar las características geológicas, topográficas, climáticas e hidrológicas del sistema, así como también la hidroquímica e isotopía de las aguas, mediante la aplicación de técnicas geoinformáticas, modelación hidrológica y geoquímica, separando esta fase en estudios. Para el estudio geológico se realizó la delimitación del área que corresponde al Acuífero de San Luis bajo criterios referidos a la litología y topografía. En el estudio climático se procesó la cantidad, espacialidad y temporalidad de las variables climáticas en su acción sobre el proceso de karstificación del acuífero. En el estudio hidrológico se procesa y genera información de base referente a hidrología superficial, se aplica un modelo de simulación determinística para obtener la lámina de escorrentía y evapotranspiración real del sistema, además se simula el comportamiento de la precipitación y caudales como procesos estocásticos y se realiza la primera asociación entre aguas de entrada (precipitación) y aguas de salida (caudales) mediante una función de transferencia. En el estudio hidrogeológico se recopilaron e integraron datos que permiten caracterizar al sistema en su componente subterráneo y relacionarlo con el componente superficial. Para el estudio hidrogeoquímico e isotópico se obtuvieron, en laboratorio, las características físico-químicas de las aguas y sólidos. En la tercera fase se integraron los resultados obtenidos, con el propósito de caracterizar al acuífero como un sistema hidrodinámico elemental, cuantificar los procesos hidrológicos superficiales y subterráneos, cuantificar sus reservas, asociar trayectorias de flujo y obtener la calidad de sus aguas a partir de las características físico-químicas.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

La simulación determinística de los caudales mostró resultados globales diferentes a nivel mensual con respecto al nivel diario, en el sentido de lograrse la calibración del modelo de lluvia – escorrentía en la mayoría de las cuencas representadas por un manantial cuando se modeló en intervalo mensual, mientras que a nivel diario no se logró acoplar los caudales con la lluvia del mismo día en ninguna de las cuencas. En el análisis estadístico, al igual que en la lluvia, las series mensuales de caudal muestran deriva en su promedio y un carácter estacional.

Los índices de saturación presentan la condición de insaturación en casi todos los ensayos, con valores muy cercanos y no permiten identificar trayectorias claras de entrada y salida del agua, en cuanto a cambios en la condición de saturación, ya que en manantiales lejanos en los flancos y dentro de la cuenca central (Curimagua) se obtienen los valores más negativos. Las diferencias de caudales medios observados viene dada por: el efecto de fricción a mayor recorrido, el diámetro de los conductos y a la mayor o menor fuga que se produce hacia profundidades de no retorno, ya que no se evidenció relación entre tipo de manantial y desnivel (recarga – descarga).

REFERENCIAS

Dafonte, J., Escariz, M., Soto, B. y Valcárcel, M. (2009). **Composición en isótopos estables (18O y deuterio) y silicio disuelto del agua de lluvia, de manantiales y de río en la cuenca de cabecera del Río Landro (Lugo)**. Cadernos Lab. Xeolóxico de Laxe Coruña. Vol. 34, pp. 215-226 ISSN: 0213-4497. Extraído el 14 de julio de 2012, desde: <http://ruc.udc.es/dspace/bitstream/2183/8353/1/CA%2034%202009%20art%2014.pdf>

Jiménez, P., Carrasco, F., Durán, J., Andreo B. & López-Geta J. (2004). *Análisis de la respuesta hidrodinámica de acuíferos carbonáticos de la Cordillera Bética occidental (Sur de España)*. **Boletín Geológico y Minero**, 115 (2): 187-198

INFLUENCIA DEL CARBONO ORGÁNICO DISUELTO LIXIVIADO POR TRES ESPECIES DE HOJARASCA SOBRE DISTINTOS RESERVORIOS DE P EN UN BOSQUE TROPICAL ESTACIONALMENTE INUNDABLE

Bastianoni Alessia¹, Chacón Noemi¹, Flores Saúl¹

¹Laboratorio Ecología de Suelos, Centro de Ecología, IVIC. abastiano@ivic.gob.ve / alebastianoni@gmail.com

RESUMEN

La reducción microbiana de los minerales de hierro (Fe) III ha sido propuesta como un mecanismo para la liberación de fósforo (P) en suelos inundables. Este proceso depende entre otros factores, de la presencia de carbono (C) lábil para suministrar la energía a los organismos involucrados. En estos ecosistemas, el C orgánico disuelto (COD) proveniente de la lixiviación de la hojarasca, representa una de las principales fuentes de C lábil. Considerando esto, se evaluó si el COD lixiviado por tres especies de hojarasca influía sobre las relaciones Fe-P del suelo de un bosque tropical estacionalmente inundable. Para tal fin, fue determinado el pH (como medida indirecta de la reducción de los minerales de Fe) y las concentraciones de P inorgánico (Pi) y orgánico (Po) en suspensiones suelo:agua (1:2) bajo condiciones anaeróbicas y en presencia de hojarasca de *Pouteria orinocoensis* (PO), *Alibertia latifolia* (AL) y *Acosmium nitens* (AN). El control (suspensión sin hojarasca) junto con el tratamiento AL, presentaron los valores más altos de pH, pero ningún cambio significativo se detectó en Pi. Un comportamiento opuesto fue observado en AN. Adicionalmente, una interacción significativa y negativa entre Pi y Po, fue detectada en este tratamiento. El incremento pronunciado en el pH de las suspensiones en presencia de AL, parece reflejar la reducción de minerales de Fe (III), sin embargo, su influencia en la producción de Pi no pudo ser claramente establecida probablemente debido a reacciones secundarias de precipitación de minerales Fe-P (vivanita). La fuerte interacción negativa entre los reservorios de Pi y Po en aquellas en presencia de AN, parece sugerir una influencia importante de la mineralización del Po, como fuente del Pi. De esta forma, los resultados apuntan que el mecanismo de liberación de Pi que se desarrolle en estos suelos, dependerá de la fuente de COD disponible.

Palabras clave: *Alibertia latifolia*, *Acosmium nitens*, *Pouteria orinocoensis*, lixiviados de hojarasca, COD

ABSTRACT

The microbial reduction iron (Fe) minerals, has been considered as a mechanism that allows the release of phosphorus (P) from flooded soils. This process is controlled, among other factors, by the presence of labile carbon (C), which supplies the energy for the organisms involved. In these ecosystems, the main source of labile C is in the form of dissolved organic C (DOC) leached from forest litter. Considering this, we evaluated if the DOC leached by three litter species influenced soil Fe-P relations in this seasonally flooded tropical forest. To do so, in anaerobic soil slurries (soil-to-water ratio 1:2) prepared with litter from *Pouteria orinocoensis* (PO), *Alibertia latifolia* (AL) and *Acosmium nitens* (AN) we determined soil pH along with the concentrations of inorganic P (Pi) and organic P (Po). The highest pH values, were observed in the control slurry (slurry with no litter) and in the slurry with AL. However differences in P concentrations were not observed for both treatments. An opposite trend was observed in the AN treatment. Slurries with AN, also had a negative and significant interaction among Pi and Po. The marked pH increase in slurries with AL litter, seemed to reflect an important reduction of Fe (III) minerals, nevertheless, its influence over P release could not be clearly observed possibly as a consequence of the formation of secondary Fe-P minerals (i.e. vivianite). On the other hand, the strong and negative relation between Pi and Po in slurries with AN, might reflect a greater influence of Po mineralization as a mechanism for the release of Pi in these soils. Thus, we conclude that the mechanism involved in P release in the studied ecosystem will be affected by the DOC source considered.

Keywords: *Alibertia latifolia*, *Acosmium nitens*, *Pouteria orinocoensis*, litter leachates, DOC

INTRODUCCIÓN

En ambientes bajo condiciones anaeróbicas la degradación de la materia orgánica del suelo (MOS) conlleva a la reducción de los óxidos de hierro (Fe) (III) presentes en el suelo, ya que estos actúan como aceptores de electrones alternativos al oxígeno para los organismos descomponedores (Chacón et al. 2006). La ocurrencia de estas reacciones de óxido-reducción, determinan la movilidad y biodisponibilidad de nutrientes como nitrógeno (N) y fósforo (P) que pudieran encontrarse en el suelo, asociados a estos minerales (Chacón et al. 2008 y referencias allí incluidas). Es por tal razón que Chacón et al. (2006), entre otros, han propuesto la reducción de los óxidos de Fe (III) acoplada a la oxidación de la MOS, como un mecanismo viable para aumentar la concentración de P disponible para la biota. De acuerdo a O'Connell et al. (2000), en ambientes inundables, la lixiviación de la hojarasca puede contribuir con 30% o más del C orgánico disuelto (COD) presente en el ecosistema. Teniendo esto en mente, autores como Chacón et al. (2006), proponen que la

hojarasca puede representar uno de los pulsos de C lábil capaz de contribuir con la liberación de P a través de la reducción de los minerales de Fe (III). Esto es de particular importancia en bosques tropicales desarrollados sobre suelos altamente meteorizados, donde el P representa un nutriente limitante y puede encontrarse fuertemente asociado a minerales de Fe (III), disminuyendo aún más su disponibilidad (Chacón et al. 2006 y referencias allí incluidas). Por lo tanto, y considerando el efecto potencial sobre las relaciones Fe-P, de los flujos de C generados en la superficie del suelo a raíz de la lixiviación de la hojarasca, fue planteado el siguiente objetivo: determinar la influencia del COD lixiviado por distintas especies de hojarasca sobre la liberación de P en forma orgánica e inorgánica, en un suelo de un bosque tropical estacionalmente inundable.

MATERIALES Y MÉTODOS

Fueron elaboradas suspensiones suelo:agua (1:2), utilizando suelo libre de raíces muestreado al final de la estación seca en la zona de máxima inundación de la planicie del Río Mapire (edo. Anzoátegui, Venezuela). A las suspensiones se les añadió hojarasca cominutada de las especies *Pouteria orinocoensis* (Sapotaceae), *Alibertia latifolia* (Rubiaceae) y *Acosmium nitens* (Fabaceae), para un total de 3 tratamientos experimentales (PO, AL y AN). Adicionalmente, se elaboró una batería de suspensiones de suelo sin hojarasca, que representaron el tratamiento control (CR). Cada tratamiento fue elaborado por cuadruplicado y muestreado destructivamente luego de 1, 3, 6, 13, 36 y 46 días ($n=16$ por tiempo; $N=96$). Luego de cada muestreo, y para cada tratamiento, fueron tomadas 3 alícuotas de aproximadamente 5 mL, para determinar: humedad, pH y realizar una extracción ácida (HCl 0,5M), que permitió determinar las concentraciones de P inorgánico (Pi) y total (Pt), de acuerdo a la metodología de Chacón et al. (2006). Para la obtención del Pt, una alícuota del extracto ácido fue digerida con persulfato de sodio (Chacón et al. 2006). Las concentraciones de Pi y Pt, fueron luego obtenidas colorimétricamente, aplicando el método del azul de molibdeno- ácido ascórbico desarrollado por Murphy y Riley (1962). La concentración de Po fue calculada a partir de la diferencia entre las concentraciones de Pt y Pi, considerando que el Pt representa la suma de Pi y Po (Tiessen y Moir, 1993). Las diferencias entre los tratamientos fueron evaluadas mediante un ANCOVA ($\alpha=0,05$), siendo el tiempo la covariable. La relación entre Po y Pi, fue analizada utilizando el coeficiente de correlación de Pearson ($\alpha=0,05$). Todos los análisis fueron realizados en la plataforma R studio (R core team, 2012).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El pH, presentó diferencias significativas entre los tratamientos en el tiempo ($p<0,05$) siendo los tratamientos CR y AL los que mostraron el incremento más pronunciado luego de 46 días de incubación. Por su parte, AN presentó el menor incremento en el pH, manteniéndose alrededor de 4 luego del mismo período de tiempo. Ponnampertuma (1972), demostró que un incremento en el pH bajo condiciones anaeróbicas es un reflejo de la ocurrencia de la reducción de los minerales de Fe (III), pues estas reacciones involucran el consumo de protones. De esta manera, los resultados obtenidos sugieren que el C presente en el suelo control y en el tratamiento AL, tiene efecto mayor sobre la reducción del Fe (III), mientras que el C asociado al tratamiento AN, pareciera no promover la reducción mineral. También fueron observadas diferencias significativas en las concentraciones de Pi y Pt ($p<0,05$), siendo las concentraciones más elevadas de ambos reservorios observadas en el tratamiento AN, llegando a estar alrededor de 50 y 60 $\mu\text{gP/g}$ suelo, respectivamente. En el caso del Po, si bien no fueron observadas diferencias significativas, sí existieron correlaciones negativas y significativas entre la concentración de Pi y la de Po, tomando el valor más elevado en el caso del tratamiento AN ($r=-0,524$; $\alpha=0,05$). Esta situación permite sugerir que en el caso del tratamiento AN, la mineralización del Po es la principal fuente de Pi, siendo este proceso independiente de la fuente de C disponible. Por otra parte, el incremento del pH observado en el caso del tratamiento AL, permite suponer una mayor influencia del C proveniente de la hojarasca sobre la reducción de los minerales de Fe (III) del suelo. El Fe (II) puede interactuar con el Pi, para formar fases minerales secundarias como vivianita. Esta situación pudiera estar afectando la concentración de Pi detectada. Finalmente, puede sugerirse que en zonas del bosque donde predomine *Acosmium nitens*, la mineralización del Po representa una fuente importante de Pi para la biota; mientras que en zonas donde no exista una contribución abundante de hojarasca (suelos descubiertos) o donde predomine *Alibertia latifolia*, la reducción de los minerales de Fe (III) puede resultar en el aporte necesario de Pi para los organismos.

REFERENCIAS

- Chacón N, Silver WL, Dubinsky E, Cusack, D (2006). Iron reduction and soil phosphorous solubilization in humid tropical forests soils: the roles of labile carbon pools and an electrons shuttle compound. *Biogeochemistry* **78**:67-84.
- O'Connell M, Baldwin DS, Robertson AI, Rees G (2000) Release and bioavailability of dissolved organic matter from floodplain litter: influence of origin and oxygen levels. *Freshwater Biology* **45**: 333-342.
- Ponnampertuma FN (1972) The chemistry of submerged soils. *Advances in agronomy* **24**:29-96.
- Tiessen H, Moir JO (1993) Characterization of available P by sequential extraction. En: *Soil sampling and methods for soil analysis* (special publication of the Canadian Society of Soil Science). Carter MR (ed). pp-75-86. Boca Raton: Lewis.

GEOQUÍMICA ORGÁNICA DEL ÁREA VLA-6/9/21. CUENCA DEL LAGO DE MARACAIBO, ZULIA VENEZUELA.

Bracho, Edeberto¹, Martínez, Eduardo¹, Martínez, Katheryn¹, Estévez, Iván²

¹ Estudios Integrados de Yacimientos PDVSA, División Occidente, Maracaibo, Zulia, Venezuela.

² Unidad de Geoquímica, Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas. INZIT. brachoevt@pdvsa.com

RESUMEN

La presente investigación está enfocada en el estudio geoquímico de crudos en el área VLA-6/9/21, bloque I Lago de Maracaibo, Venezuela. El estudio geoquímico basado en la fracción de hidrocarburos livianos C₁₅ servirá para demostrar la comunicación o no de los intervalos productores en áreas donde existe una gran variación de °API (19°-32°). Se realizaron correlaciones crudo-crudo mediante análisis de componentes principales, para establecer diferencias entre intervalos productores; estos resultados permiten ratificar un ambiente deposicional marino carbonático y de acuerdo al índice de isoheptano las muestras son maduras y sobremaduras térmicamente. Los diagramas de estrella permiten advertir claramente dos patrones, el primero representado por pozos distribuidos al oeste del área a lo largo del flanco occidental del área de estudio, productores de los intervalos BLR, C y además, los que están en producción conjunta BLR/C; el otro patrón enmarca pozos ubicados al este del área VLA-6/9/21 y se trata exclusivamente de productores de las areniscas C. En algunos casos se probaron conexiones entre pozos, indicando que se comunican las areniscas de BLR y C, en la zona de coalescencia. Otros parámetros permitieron establecer la ocurrencia de multieventos de llenado de trampas en los yacimientos del área VLA-6/9/21, estas diferencias observadas son consecuencia de variaciones en la facies orgánica de la roca madre. Se encontraron evidencias de procesos post-entrapamiento, fraccionamiento evaporativo y maduración en yacimiento. Se propone que el proceso de fraccionamiento evaporativo podría explicar las variaciones de °API y la presencia de la zona de baja movilidad. De acuerdo a los resultados observados la zona más prospectiva en el área VLA-6/9/21 se encuentra al oeste de la misma.

Palabras claves: *Geoquímica de crudos, yacimiento BLR, areniscas "C", producción conjunta.*

ABSTRACT

This research is focused on the geochemical study of crude oil in the area VLA-6/9/21, Block I Lake Maracaibo, Venezuela. A Geochemical study based on the fraction of light hydrocarbons C₁₅ will demonstrate whether there is communication among producing intervals in areas where °API varies (19°-32°). Crude-crude correlations were performed using principal component analysis in order to establish differences among producing intervals; these results allow to ratifying a carbonatic marine depositional environment and according to the isoheptane index the samples are thermally mature and sobremature. Fingerprint diagrams clearly show two patterns, the first represented by wells arranged in a line northeast - southwest along the western flank of the study area, producers of the BLR, C intervals and commingled production BLR / C; another pattern involving wells located east of the VLA-6/9/21 area and producing exclusively from C sandstones. In some cases connections between wells were proved, indicating that the BLR and C sandstones communicate in the coalescence zone. Other parameters helped to establish the occurrence of multiple events filling traps in the reservoirs of VLA-6/9/21 area, these observed differences are consequence of variations in organic facies of the bedrock. Evidence of post-entrapment processes, evaporative fractioning and reservoir maturation were found. It is proposed that the evaporative fractioning process may provide an explanation for the variations in °API and the presence of the low mobility zone. According to the results observed the most prospective zone in VLA-6/9/21 area is located to the west.

Keywords: *Geochemistry of crude, Reservoir BLR, sandstones "C", commingled production.*

INTRODUCCIÓN

Con la finalidad de aplicar la geoquímica de producción en el área VLA-6/9/21 del yacimiento BLR VLA-0006, para realizar correlaciones crudo-crudo y establecer posible comunicación entre diferentes intervalos productores, 16 muestras de crudo fueron analizadas mediante GCMS por Esteves (2012). La interpretación geoquímica y el manejo estadístico o visual de datos obtenidos de la fracción de hidrocarburos denominada C₁₅, que es utilizada debido a la susceptibilidad de la misma frente a los procesos de post-acumulación tales como: biodegradación, fraccionamiento evaporativo y lavado por aguas, así como la rapidez con la cual estos compuestos alcanzan el equilibrio termodinámico (Tissot, 1980) dentro de la matriz del crudo en un tiempo geológico relativamente corto fue clave para el análisis del estudio, para así establecer la posible comunicación de los intervalos BLR y las Areniscas C. Permitiendo determinar específicamente las áreas de contacto en la discordancia angular BLR - Areniscas C.

MATERIALES Y MÉTODOS

La metodología usada para el presente estudio se basó en tomar muestras de crudos de 16 pozos del área VLA-6/9/21. La selección de los pozos se llevó a cabo tomando en cuenta los objetivos del estudio, el conocimiento previo del yacimiento y la problemática a estudiar. Las muestras de crudo fueron tomadas a nivel de cabezal de pozo. Posteriormente los crudos fueron recolectados en dos tipos de muestra, una primera muestra o testigo en envases de plástico de 1 galón de capacidad previamente inspeccionados para evitar la contaminación de la muestra y una segunda muestra de crudo para el análisis de crudo total por *fingerprint*, fueron colectadas en viales de vidrio de 20 mL, los cuales se tapan a presión con un equipo crimper para evitar el escape de volátiles. Las muestras fueron analizadas siguiendo los procedimientos descritos en Halpern, H., 1995. Se realizó análisis cromatográfico de crudo total (whole oil GC) incluyendo isoprenoides, fracción C₁₅ y análisis cuantitativo de la fracción saturada y aromática del crudo por cromatografía de gases con espectrometría de masa (biomarcadores saturados y marcadores aromáticos), obtenida por la integración automática del equipo. Todos los cálculos estadísticos fueron realizados usando el programa MVSP Versión 3.11h de *Kovach Computing Services* manejado por Esteves (2001).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La distribución de compuestos C₇ constituye una forma de confirmar el ambiente depositacional de la Formación La Luna, principal roca madre de los crudos de la cuenca del occidente de Venezuela en un ambiente depositacional marino carbonático, también las muestras se encuentran entre maduras y sobremaduras térmicamente.

Se ha demostrado conexión entre los pozos ubicados al oeste del área de estudio y dicha conexión ocurre a través de la coalescencia. Los parámetros de Mango (1990) permitieron establecer la ocurrencia de multieventos de llenado de trampas en los yacimientos del área VLA-6/9/21, y las diferencias observadas son consecuencia de variaciones en la facies orgánica de la roca madre.

El resultado de la técnica *fingerprint* indica que es suficientemente sensible para detectar el agrupamiento de las muestras dependiendo de las arenas de las cuales provienen, por tal motivo se puede emplear la herramienta geoquímica para evaluar la producción conjunta en Peter (2005). Se obtuvieron valores para cuatro pozos en producción conjunta. La técnica de *fingerprint* pone de manifiesto la existencia de una extensa mezcla de crudos el área VLA-6/9/21.

El área VLA-6/9/21 presenta evidencias de procesos post-entrapamiento como fraccionamiento evaporativo y madurez térmica en reservorio de acuerdo al diagrama propuesto por Thompson (1987). Los procesos post entrapamiento pueden explicar las variaciones en °API y la presencia de la zona de baja movilidad observadas en el campo. De acuerdo a los resultados observados la zona más prospectiva en el área VLA-6/9/21 se encuentra al oeste de la misma.

REFERENCIAS

- Thompson K.F.M. (1987). Fractionated Aromatic Petroleum and The Generation of Gas-Condensates: Org. Geochem., Vol. 11, No. 6, pp. 573-590.
- Esteves, I., Bracho, E., Martínez, E., Martínez, K. (2012). Informe técnico, Estudio geoquímico del área VLA-6/9/21, U.P. Lagomar. INZIT-PDVSA
- Esteves, I. y Martínez, M., (2001) Estadística multivariada de elementos traza en Carbones de Táchira y Mérida. XI Congreso Latinoamericano de Geología, III Congreso Uruguayo de Geología. Montevideo, Uruguay.
- Halpern, H., 1995. Development and Applications of Light-Hydrocarbon-Based Star Diagrams. AAPG Bulletin, Vol 79: 6, 801-815.
- Mango, F. D. 1990 The Origin of Light Hydrocarbons in Petroleum: A Kinetic Test of the Steady-State Catalytic Hypothesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta.*;54:1315-1323.
- Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. (2005). The Biomarker Guide, Volume 2: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History, Cambridge University Press.
- Tissot B. y Welte D. (1980). Petroleum Formation and Occurrence. A new Approach to Oil and Gas Exploration. Springer-Verlag.

MEDICIONES ISOTÓPICAS DE AZUFRE PARA DETERMINAR EL ORIGEN DEL H₂S EN EL ÁREA DE FRAMOLAC, OCCIDENTE DE VENEZUELA

Cabrera, Frank¹, Vásquez, Jhaisson¹, Toro Isnardy³, Toro Isnardy³, Delfín Rivas¹, Angulo, Beatriz¹,
Martínez Lisandro¹, Guerrero Blanca², Duno Lawrys²

¹PDVSA-Intevep, Gerencia de Investigación Estratégica de Exploración y Yacimientos. cabrerafs@pdvsa.com

²PDVSA-Occidente, Gerencia de Estudios Integrados ³PDVSA-Gas Occidente.

RESUMEN

Esta investigación presenta resultados preliminares sobre la determinación de las relaciones isotópicas de azufre (³⁴S/³²S) en muestras de crudo, agua de formación y H₂S en los yacimientos del Eoceno B Superior (Formación Misoa) pertenecientes a los campos Franquera, Moporo y La Ceiba (FRAMOLAC) ubicados al sureste de la Cuenca del Lago de Maracaibo. Los valores de δ³⁴S fueron determinados para 10 muestras de crudo, 7 muestras de SO₄²⁻ en aguas de formación y 10 muestras de H₂S. Las mismas fueron analizadas con un Espectrómetro de Masas de Relaciones Isotópicas (IRMS) de Thermo Scientific acoplado a un Analizador Elemental (EA). Los resultados indican que las relaciones isotópicas en crudo, agua de formación y H₂S son similares y ligeramente enriquecidas en ³⁴S, sugiriendo en primera instancia que el H₂S fue formado a partir del craqueo térmico de la materia orgánica. No obstante, no es descartado la contribución de H₂S debido a la actividad microbiana en el tiempo geológico, considerando que las condiciones del sistema fueron favorables para el crecimiento de bacterias sulfato-reductoras previo a la etapa de basculamiento de la cuenca.

Palabras claves: Isótopos de azufre, origen del H₂S, FRAMOLAC

ABSTRACT

This research shows preliminary results about determination of sulfur isotopic relations (³⁴S/³²S) in crude oil, formation water and H₂S samples from Upper Eocene B reservoir (Misoa Formation), belonging to Franquera, Moporo and La Ceiba oilfields (FRAMOLAC) and located in southeastern of Maracaibo Lake Basin. The values of δ³⁴S were determined for 10 crude oils samples, 7 SO₄²⁻ samples (formation water) and 10 H₂S samples. These were analyzed by using Isotopic Relation Mass Spectrometry (IRMS) of Thermo Scientific coupled to Elemental Analyzer (EA). The results indicate that isotopic relations in crude oil, formation water and H₂S are similar and slightly enriched in ³⁴S, suggesting that H₂S was formed initially by thermal cracking of organic matter. However, it is not discarded the contribution of H₂S due microbial activity in past geologic, once the system conditions were favored for growth of sulphate reducing bacteria prior to tilting stage of basin.

Keywords: Sulfur isotope, H₂S source, FRAMOLAC

INTRODUCCIÓN

El H₂S asociado a los fluidos de yacimiento puede ser generado a través de procesos geológicos durante la evolución de la cuenca (Orr, 1977; Worden *et al.*, 1995). Este proceso es denominado *geologic souring* (Eden, 1993) ya que el H₂S es producido en el pasado geológico y su generación no está vinculado a procesos propios de las operaciones de extracción de hidrocarburos, como por ejemplo la inyección de vapor. El área de FRAMOLAC comprende los Campos Franquera, Moporo y La Ceiba, ubicados en el sureste de la cuenca del Lago de Maracaibo. Actualmente, la mayor producción en FRAMOLAC está limitada al yacimiento Eoceno B Superior (Unidades B1 y B4) (figura 1). La concentración de H₂S en el campo Moporo es de 40 a 80 ppm, relativamente más elevada que para el resto del complejo (< 40 ppm); lo cual sugiere que hay una zona de mayor concentración de H₂S en el área central de FRAMOLAC (Cabrera *et al.*, inédito).



Figura 1. Ubicación geográfica de la zona de estudio

MATERIALES Y MÉTODOS

Diferentes muestras de crudo, agua de formación y H₂S fueron captadas en cabezal de pozo para su posterior análisis isotópico de azufre (³⁴S/³²S). La fase acuosa fue filtrada con una membrana millipore de 0,45 μm y el sulfato fue precipitado con una solución de BaCl₂ (figura 2). Las muestras de gas fueron captadas utilizando un separador bifásico; el H₂S fue precipitado en campo como Ag₂S utilizando una solución saturada de

AgCH₃COO. La determinación de $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ fue realizada en el Laboratorio de Isótopos Estables de PDVSA Intevep en un Espectrómetro de Masas de Relaciones Isotópicas (IRMS) de Thermo Scientific, modelo DELTA V Plus, acoplado a un Analizador Elemental (EA) marca Thermo Scientific, modelo Flash EA 1112. Los patrones utilizados fueron el PSO_1 y PSR_1 los cuales están referenciados con el patrón internacional NBS-127. Los resultados son presentados como $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ y con una reproducibilidad en las mediciones de $\pm 0,3\%$.



Figura 2. Metodología de muestreo

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 3 muestra que los isótopos de azufre fueron ligeramente fraccionados durante el proceso de reducción (si la causa es debida a Bacterias Reductoras de Sulfato). Por lo tanto, la composición isotópica del azufre en el H₂S es diferente a su precursor de azufre inorgánico. Es decir, la huella isotópica del H₂S está ligeramente más agotada en ³⁴S que para el SO₄²⁻ en las aguas de formación. Un fraccionamiento isotópico máximo de 3,5‰ sugiere que la actividad bacteriana en un “sistema cerrado” pudo estar involucrado en el proceso redox en algún momento de la evolución de la cuenca. Valores más grandes de fraccionamiento isotópico pueden ser logrados cuando la actividad bacteriana es llevada a cabo en un “sistema abierto” (Cavallaro *et al.*, 2006) el cual no es el caso de FRAMOLAC. Los valores de $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ relativamente similares para el H₂S y crudo (figura 3), indican que el sulfuro de hidrógeno fue producido en parte durante la transformación del querógeno a hidrocarburos. Posteriormente, el H₂S junto con los hidrocarburos migraría desde la roca fuente a la roca yacimiento.

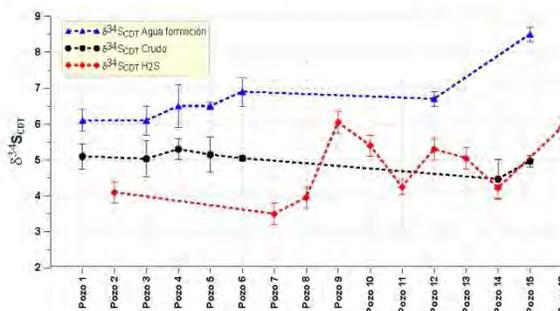


Figura 3. Valores isotópicos de $\delta^{34}\text{S}$ para el crudo, SO₄²⁻ en agua de formación y H₂S

CONCLUSIONES

El origen del H₂S en el yacimiento Eoceno B Superior sugiere una mezcla de procesos que ocurrieron en el pasado geológico, cada uno independiente del otro. El contenido de azufre relativamente alto en el crudo (1,5-1,9%), la concentración de H₂S en el área (15-80 ppm), las composiciones isotópicas de azufre similares entre el crudo y H₂S y otra serie de evidencias, permitieron concluir que: *i.*- el H₂S en un principio fue generado a partir del craqueo térmico de la materia orgánica (roca fuente carbonatada) y *ii.*- la Reducción Bacteriana del Sulfato (RBS) ocurrió cuando las condiciones del sistema favorecieron el crecimiento de bacterias sulfato reductoras.

REFERENCIAS

- Cabrera F., *et al.* (Inédito) Origen y migración del H₂S en el área de Franquera, Moporo y La Ceiba (FRAMOLAC).
 Eden B., Laycock P. J., Fielder M. (1993) Oilfield Reservoir Souring. OTH 92 385. UK Health & Safety Executive HMSO Publication.
 Cavallaro A. N., Cerroni M., Alberdi M. I., Ostera H. (2006). H₂S Associated With Heavy Oils in Reservoirs Under Primary Production: Cases of Grimbeck and El Alba Fields in Gulf of San Jorge Basin, Argentina. SPE 103920
 Orr W. L. (1975) Geologic and Geochemical Controls on the Distribution of Hydrogen Sulphide in Natural Gas. In: R. Campos y J. Goni (eds). *Advances in Organic Geochemistry*. 571-597
 Worden R. H., Smalley P. C., Oxtoby N. H. (1995). Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140 °C. *Bulletin of American Association of Petroleum Geologists* 79 (6), 854-863

EFFECTO DE LODOS ROJOS NEUTRALIZADOS CON SALMUERAS MARINAS, SOBRE LOS PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS DEL RÍO ORINOCO

Caccamo, Mariana¹, Marrero, Santiago¹; José Vicente, Gutiérrez¹

¹Instituto de Ciencias de la TierraFacultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, mariana_2302@hotmail.com

RESUMEN

Los resultados obtenidos indicaron que todos los parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, oxígeno disuelto, alcalinidad, sólidos disueltos) del Río Orinoco son alterados al ser mezclados con lodos rojos (LR) y lodos rojos neutralizados (LRN) bajo condiciones estáticas de mezcla. Sin embargo, la descarga inmediata de una hora de producción de lodos rojos neutralizados por parte de la empresa CVG Bauxilum, no afectaría de manera notable la mayoría de los parámetros fisicoquímicos aquí estudiados, lo que sugiere una ventaja en el proceso de neutralización de lodos rojos con salmueras marinas.

Palabras claves: *Lodos rojos, neutralización, agua de mar, impacto ambiental y contaminación*

ABSTRACT

The results indicated that all of the Orinoco River physicochemical parameters are altered when mixed with red mud and red mud neutralized mixture under static conditions. However, the immediate discharge of one hour production of neutralized red sludge from CVG Bauxilum not significantly affect most of the physicochemical parameters studied here, suggesting an advantage in the process of neutralization of red mud with marine brines.

Keywords: *red mud neutralization, sea water, environmental impact and pollution*

INTRODUCCIÓN

La bauxita es la materia prima utilizada en la actualidad para la obtención del aluminio a nivel mundial. En este proceso de obtención del aluminio son generados los lodos rojos, considerados un problema para el ambiente y la salud por su elevado pH y contenido de elementos tóxicos (Yanju et al., 2011). Por esta razón es propuesto el uso de salmueras marinas como agente de de neutralización de los lodos rojos.

Además se ha propuesto estudiar el efecto de una posible descarga de este material al curso de agua más importante de Venezuela como lo es el Río Orinoco y cuyo curso bordea las lagunas de almacenamiento de lodos rojos de CVG Bauxilum Para esto se determinó el pH, alcalinidad, oxígeno disuelto, conductividad, sólidos totales y suspendidos, así como el análisis de elementos mayoritarios como: Na, Mg, Ca, Fe, Al y traza tales como: As, Cd, y Zn en aguas del río Orinoco, y en mezclas de aguas del Río Orinoco con lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas en distintas proporciones.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras de agua colectadas del Río Orinoco fueron mezcladas en distintas proporciones con lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas y se determinaron los parámetros a estudiar antes y después de realizadas las mezclas. La determinación del pH, conductividad, salinidad y oxígeno disuelto fue realizada mediante una sonda multi-paramétrica, marca Thermo Scientific, serie Do Meter y la alcalinidad mediante una titulación potenciométrica. Los sólidos suspendidos y totales por la técnica establecida del Método Estándar de examinación de aguas y aguas residuales (APHA). (1995). y el análisis elemental mediante la técnica de espectroscopia de emisión atómica con fuente de plasma inductivamente acoplado (ICP).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la neutralización de los lodos rojos (LR) con salmueras marinas(SM) se tiene una variación del pH inicial de 14,03 unidades a 6,81 unidades para la relación 5/25 LR/SM y un valor de 8,1 unidades para la relación 100/25 LR/SM. Esta disminución de pH es observada durante los primeros minutos después de haber realizado la mezcla, lo cual indica una velocidad de reacción muy alta para la formación de los compuestos tipo hidrotalcitas responsables de la disminución del pH según Tosiani, y Fernandes, (2010). El pH fue monitoreado a lo largo de varios días en atmósfera abierta sin observarse reversibilidad.

Por otra parte, la medición de parámetros físico químicos en las aguas del río Orinoco, y en las mezclas de aguas de este río con lodos rojos y lodos rojos neutralizados en varias proporciones, indican que todos los parámetros fisicoquímicos del Río Orinoco son alterados bajo condiciones estáticas de mezcla. Sin embargo,

la descarga correspondiente a una hora de producción de la empresa CVG Bauxilum (aproximadamente dos toneladas de lodos rojos), no afecta de manera notable la mayoría de los parámetros fisicoquímicos aquí estudiados. Por otro lado en la tabla I se aprecia que las concentraciones de los elementos químicos aquí estudiados se encuentran por debajo a los valores permisibles según la norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes para el recurso agua, luego de haber sido realizadas las mezclas.

Tabla 1: Análisis elemental. Las mezclas corresponden al volumen de agua que pasa en una sección transversal del río en un segundo con la masa de lodo rojo equivalente a una producción 24 horas en planta.

ELEMENTOS	CONCENTRACIÓN DEL RÍO ORINOCO (ppm)	CONCENTRACIÓN (ppm)		VALORES MÁXIMOS PERMITIDOS NORMA DE CALIDAD AMBIENTAL
		Río Orinoco con lodos rojos	Río Orinoco con lodos rojos neutralizados	
Ca ± 0,6	3,4	1,5	3	**
Fe ± 0,06	0,9	*	*	10
Mg ± 0,6	2,3	1,9	6	**
Na ± 0,6	8,1	7,6	9	**
Al ± 0,06	0,55	0,65	0,4	5,0
As ± 0,0006	0,00302	*	*	0,5
Cd ± 0,005	0,04	*	*	0,2
Zn ± 0,006	0,025	*	*	5,0

* Valor no detectado (LD= 0, 0005)

** Valor no reportado en la norma

REFERENCIAS

- American Public Health Association (APHA). (1995). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Washington DC. 19th edition. pp. 932-938.
- Tosiani, T., Fernandes, M. (2010). *Neutralización de lodos rojos provenientes de la planta Bauxilum*. Jornadas de Investigación y Extensión Facultad de Ciencias.
- Yanju, L. Ravi, N y Hui, M. (2011). *Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases*. *Geoderma*. 163, 1-12.

IDENTIFICACIÓN DE FUENTE Y MADUREZ DE LA MATERIA ORGÁNICA EN SECCIONES DE LA FORMACIÓN REDONDO DE LA CUENCA TALARA-PERÚ

Casado, Sandra¹, Soto, Johnatan², López, Liliana¹, Lo Mónaco, Salvador¹, Bruzual, Jenny³

¹Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias. ²Escuela de Geología, Minas y Geofísica, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela. ³ChemiConsult C.A. Caracas, Venezuela. sancasa18@hotmail.com

RESUMEN

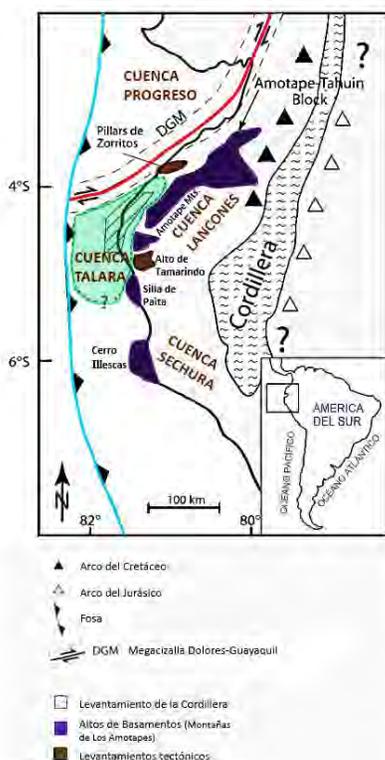
Para la identificación de la fuente y madurez de la materia orgánica en secciones de la Formación Redondo de la cuenca Talara-Perú, se estudiaron 31 muestras de rípos de 4 pozos (Laguna Sur 5655, Coyonitas P-39, Ollocos 5135 y Zapotal 5880). Para determinar los parámetros que definen la fuente y madurez de la materia orgánica, se realizó el análisis por Pirólisis Rock-Eval, y de los biomarcadores y marcadores aromáticos. Los resultados indican un aporte de materia orgánica mixta (marina-terrestre), generada a partir de querógeno tipo II-III, sedimentada bajo condiciones subóxicas-anóxicas. Estas rocas presentan un potencial para la generación de hidrocarburos entre regulares a muy buenas, en una etapa de madurez temprana a pico de generación.

Palabras Claves: materia orgánica, condiciones de sedimentación, biomarcadores, madurez.

ABSTRACT

In order to identify the source and maturity of organic matter in sections from Redondo Formation Talara-Peru basin, 31 cuttings samples from 4 wells (Laguna Sur 5655, Coyonitas P-39, Ollocos 5135 and Zapotal 5880) were studied. To determine the parameters defining the source and maturity of organic matter in the rocks, Rock-Eval Pyrolysis, biomarker and aromatic markers were analyzed. The results indicate the contribution of mixed (marine and terrestrial) organic matter, generated from kerogen type II-III, which were deposited in anoxic-suboxic conditions. These rocks present regular to very good potential for hydrocarbon generation, in an early to peak of generation.

Keywords: organic matter, sedimentation conditions, biomarkers, maturity.



INTRODUCCIÓN

La cuenca Talara está ubicada al NO del Perú (Figura 1), involucra unidades de edad Cretáceo superior a Eoceno superior (Carozzi et al., 1993). Se descubrió en la segunda mitad del siglo XIX y se está explotando intensamente desde inicios del siglo pasado (Ráez, 1999; Fildani et al., 2005). La cuenca Talara fue perforada en 1874, siendo la primera cuenca petrolífera explotada en Sudamérica (Travis, 1953). Sin embargo, se requiere de más estudios para la exploración de esta cuenca, donde muchos de estos hidrocarburos aún faltan por ser encontrados y extraídos. Por esta razón, es necesario continuar los estudios que permitan comprender el sistema petrolífero de la cuenca Talara (Fildani et al., 2005). El objetivo de este trabajo fue determinar en 31 muestras de rípos de la Formación Redondo en la cuenca de Talara en Perú, la fuente y madurez de la materia orgánica a partir del análisis de Pirólisis Rock-Eval, biomarcadores y marcadores aromáticos.

Figura 1. Mapa generalizado de los límites de la cuenca Talara-Perú (Fildani et al., 2005).

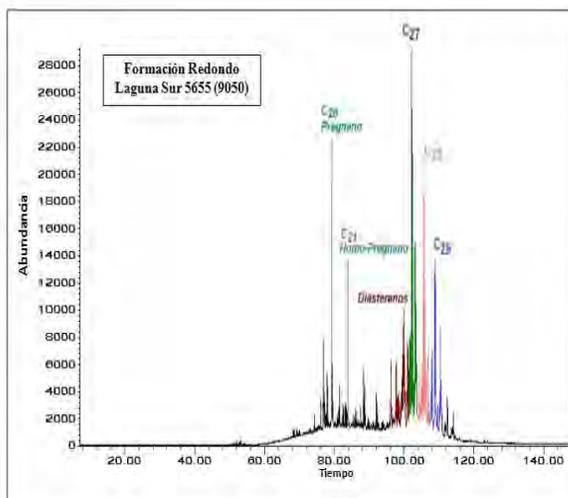
MATERIALES Y MÉTODOS

Se analizaron 31 muestras de rípos de perforación de la Formación Redondo distribuidas en cuatro pozos (Laguna Sur 5655, Coyonitas P-39, Ollocos 5135 y Zapotal 5880), a diferentes profundidades de la cuenca de Talara-Perú. La extracción del bitumen (30 a 40 g de muestra) fue realizada en equipos Soxhlet utilizando diclorometano. Los

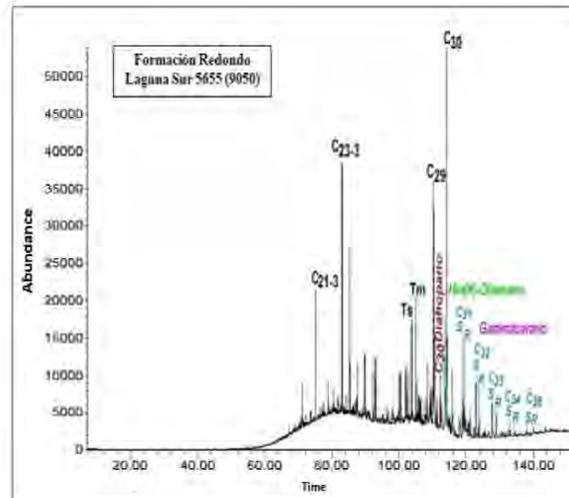
bitúmenes obtenidos fueron separados del solvente por rotaevaporación y cuantificados. En 10 muestras seleccionadas de la Formación Redondo, se determinó la madurez y la fuente de materia orgánica por pirólisis Rock-Eval (RE-6), mediante el método básico para análisis de roca total. En las 31 muestras de los cuatro pozos se analizaron los biomarcadores y marcadores aromáticos por CG-EM, mediante esta técnica se obtuvieron los cromatogramas de masas de la fracción de hidrocarburos saturados correspondiente a los *n*-alcanos, pristano y fitano ($m/z = 113$), terpanos ($m/z = 191$), esteranos ($m/z = 217$ y 218) y de la fracción de hidrocarburos aromáticos los cromatogramas de masas para el fenantreno y sus homólogos metilados ($m/z = 178$ y 192), como para el dibenzotiofeno y sus homólogos metilados ($m/z = 184$ y 198).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con los análisis de pirólisis Rock-Eval, los valores de Tmax (433 y 439 °C) y la reflectancia de la vitrinita calculada a partir de Tmax (0,63-0,74) indican una etapa de generación de temprana a pico de generación de hidrocarburos. Para las 4 muestras analizadas por pirólisis Rock-Eval, el potencial de generación de acuerdo a los valores de COT (1,7-5,9%), bitumen (609-3374 ppm), índice de producción (PI = 0,06-0,13), hidrocarburos libres ($S_1 = 0,07$ -1,16 mgHc/groca) e hidrocarburos generados por pirólisis ($S_2 = 0,73$ -14,92 mgHc/groca), indican que las rocas presentan un potencial para la generación de hidrocarburos entre regulares, buenas a muy buenas. Del análisis de *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos, y a través del gráfico pristano/*n*-C₁₇ (Pr/*n*-C₁₇) contra fitano/*n*-C₁₈ (F/*n*-C₁₈) (Hunt, 1995), se obtuvo que la materia orgánica que constituye estas rocas fuente, se sedimentó en condiciones subóxicas-anóxicas y corresponde a materia orgánica mixta (marina-terrestre), por lo tanto fue originada a partir de querógeno tipo II-III. Con el análisis de los esteranos regulares C₂₇, C₂₈ y C₂₉ ($m/z = 218$), cuya distribución es típica de la contribución de algas y la distribución de los terpanos ($m/z = 191$), donde se observó la presencia de 18 α (H)-oleanano (aporte de plantas angiospermas), lo que indica un origen de materia orgánica mixta. Por otra parte, se trabajó con 25 muestras para los análisis de biomarcadores y marcadores aromáticos utilizados para indicar madurez, sugieren que se alcanzó la etapa de madurez temprana, a pico de generación de hidrocarburos.



Distribución de esteranos $m/z = 218$



Distribución de terpanos $m/z = 191$

CONCLUSIONES

Las 31 muestras de rípios de perforación analizados se caracterizan por una sedimentación en condiciones anóxicas-subóxicas, con aporte de materia orgánica mixta (marina-terrestre), correspondiente a querógeno tipo II-III. Presentan un potencial para la generación de hidrocarburos entre regulares a muy buenas y alcanzaron la etapa de generación de temprana a pico de generación de hidrocarburos.

AGRADECIMIENTOS

Al CDCH-UCV (PG-03-8204-2011) y al FONACIT (2012002299.), por los financiamientos otorgados para esta investigación.

REFERENCIAS

- Carozzi, A., and Palomino, R. (1993). The Talara forearc basin: Depositional models of oil-producing Cenozoic clastic systems. *Journal of Petroleum Geology*. **16**: 5-32.
- Fildani, A.; Hanson, A.; Chen, Z.; Moldowan, J., and Graham, S. (2005). Geochemical characteristics of oil and source rocks and implications for petroleum systems, Talara basin, northwest Peru. American Association of Petroleum Geologists Bulletin. **89**: 1519-1545.
- Hunt, J.M., 1995. Petroleum Geochemistry and Geology. Second Edition. *Freeman W.H. and Company. USA. 743.*
- Ráez, M. (1999). Tectónica en la cuenca Talara costa-afuera, nor-oeste Perú. Ingepet. Sociedad Geológica del Perú. EXPR-1-MR-12.
- Travis, R.B. (1953). La Brea-Paríñas oil field, northwest Peru. American Association of Petroleum Geologists Bulletin. **37**: 2093-2118.
- Zuñiga-Rivero, F.; Keeling J.A., and Hay-Roe, H. (1998). Peru's coastal basins: 2-Peru onshore deep-water basin should have large potential. *Oil & Gas Journal* 96. **19**: 88-95.

MÉTODOS FÍSICOS DE ESTIMACIÓN DE MADUREZ TÉRMICA EN LA MATERIA ORGÁNICA SEDIMENTADA: UNA REVISIÓN

Cepeda, Maria¹ y Garban, Grony²

¹*Spectrum Servicios Técnicos México S.A de C.V, México.*

²*Universidad Central de Venezuela, Instituto de Ciencias de la Tierra, Venezuela. angeles.cepeda@spectrumstm.com*

RESUMEN

Los modelos de generación del petróleo han ido cambiando sus enfoques, aunque desde sus inicios se ha supuesto que el petróleo proviene de la transformación de la materia orgánica que se encuentra atrapada en las rocas generadoras generalmente constituidas por sedimentos calcáreos o terrígenos de grano fino y de colores oscuros. La caracterización de cualquier intervalo productor involucra la evaluación de la madurez térmica de la materia orgánica sedimentada, considerando la evolución térmica de la roca fuente durante las etapas de diagénesis, catagénesis y metagénesis; lo que hace que se generen diversos cambios en las propiedades físicas y químicas de dicha materia orgánica. En muchos estudios que abordan la caracterización de la historia térmica de las cuencas sedimentarias, se han planteado propuestas que buscan establecer aspectos asociados a la generación de hidrocarburos y la maduración de la materia orgánica depositada. Cuando se establece la historia térmica de un intervalo rico en materia orgánica, no solo se evalúa si existen condiciones para la generación de hidrocarburos, sino también, involucra el estudio de patrones de migración y entrapamiento al momento de la expulsión de dichos hidrocarburos. Es por esta razón que, la cantidad, tipo y madurez de la materia orgánica acumulada y preservada en rocas, para la generación de hidrocarburos, ha sido muy discutida por diversos autores. Por consiguiente, la generación de hidrocarburos, depende fundamentalmente del grado de madurez de la roca, estando esto a su vez íntimamente ligado a dos factores muy importantes: la temperatura y el tiempo. Desde el punto de vista geoquímico, se ha considerado el uso de diversas herramientas que buscan establecer la historia de evolución térmica de la materia orgánica sedimentada. Con este trabajo de investigación se realizó un escrito compilatorio sobre los diferentes métodos físicos aplicados para la estimación de la madurez térmica de la materia orgánica sedimentada, bien sea aplicados sobre la matriz orgánica o sobre la matriz mineral de la roca.

Palabras claves: *materia orgánica; métodos físicos; geoquímica; madurez térmica.*

ABSTRACT

The oil generation models have been changing their approach, but since its inception it has been assumed that oil comes from the transformation of organic matter trapped in source rocks that generally consist of calcareous sediments and fine-grained terrigenous sediments with dark colors. The characterization of any producing interval involves the evaluation of the thermal maturity of the deposited organic matter, considering the thermal evolution of the source rock during the stages of diagenesis, catagenesis and metagenesis, which makes the generation of various changes in physical and chemical properties on the organic matter. In many studies dealing with the characterization of the thermal history of sedimentary basins, have put forward proposals which seek to establish aspects related to hydrocarbon generation and maturation of organic matter deposited. When you set the thermal history of an interval rich in organic matter, not only assesses whether there are conditions for hydrocarbon generation, but also involves the study of patterns of migration and entrapment at the time of removal of these hydrocarbons. For this reason, the amount, type and maturity of organic matter accumulated and preserved in rocks for hydrocarbon generation has been much discussed by various authors. Therefore, the generation of hydrocarbons, mainly depends on the degree of maturity of the rock, this in turn being closely linked to two important factors: the temperature and time. From the geochemical point of view, we have considered the use of various tools that seek to establish the history of thermal evolution of sedimentary organic matter. With this research we conducted a written compilation of the different physical methods applied to estimate the thermal maturity of organic matter in sedimentary rocks, whether applied to the organic matrix or on the mineral matrix of the rock.

Keywords: *organic matter, physical methods, geochemistry, thermal maturity.*

INTRODUCCION

A través del análisis del conocimiento actual sobre la generación del petróleo, se pueden resaltar tres premisas básicas: El petróleo es un derivado de la materia orgánica (querógeno) contenida en las rocas sedimentarias; los modelos numéricos de generación del petróleo están gobernados por las leyes básicas de la cinética química y el factor fisicoquímico más importante en la generación de hidrocarburos es la temperatura. La evolución térmica de la roca fuente durante las etapas de diagénesis, catagénesis y metagénesis, hace que se generen diversos cambios en las propiedades físicas y químicas de la materia orgánica que a lo largo del tiempo son las principales

reacciones observadas en las moléculas depositadas originalmente en las cuencas sedimentarias y que son consideradas como indicadores de madurez. En función de la importancia de determinar la estimación de la madurez térmica de la materia orgánica como herramienta indispensable para la caracterización de los sistemas petroleros, se han establecido algunos métodos comúnmente basados en la examinación óptica, análisis fisicoquímicos del querógeno y en el análisis del bitumen. Los análisis ópticos ofrecen un sinfín de ventajas, ya que restos de plantas y organismos preservados en ambientes recientes pueden ser observados, además este tipo de técnicas incluyen análisis de bajo costo y la inspección microscópica revela características de la materia orgánica diseminada que no pueden ser obtenidas por métodos químicos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Esta investigación estuvo orientada a la identificación de características y rasgos relevantes de los métodos físicos aplicados en la matriz orgánica y mineral utilizados como indicadores de evolución térmica en la materia orgánica sedimentada. Puesto que la realización de toda investigación parte de la generación de conocimientos válidos y confiables sobre el tema abordado, se puede decir que este diseño corresponde a una investigación de tipo documental. La presentación de este trabajo estuvo enfocado en: Definir algunas generalidades para el desarrollo de la investigación, así como también en la revisión del efecto de la madurez térmica sobre las transformaciones sufridas por la materia orgánica sedimentada con el propósito de establecer la importancia del estudio de la madurez térmica para el desarrollo de modelos de generación, migración y expulsión de hidrocarburos. De igual manera, se realizó la revisión de los métodos físicos aplicados tanto a la matriz orgánica como mineral utilizados en la determinación de la madurez térmica en la materia orgánica, tales como: reflectancia de vitrinita, grafitización del querógeno, índice de alteración térmica (TAI), illitización de las arcillas, huellas de fisión en apatito, índice de alteración de color en conodontos (CAI), entre otros; y se llevó a cabo un análisis comparativo entre los métodos físicos estudiados para la discriminación de un criterio de selección del método más adecuado para estimar la madurez térmica en la materia orgánica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Dentro de los métodos más empleados para realizar la evaluación de rocas fuente, se incluye la estimación de % de reflectancia de vitrinita, análisis por pirólisis rock-eval, índice de alteración térmica, entre otros. La reflectancia de vitrinita es una herramienta poderosa para la evaluación de madurez de la materia orgánica. Sin embargo debido a sus limitaciones, este método debe ser usado en conjunto con otras técnicas ópticas como la fluorescencia, al igual que con métodos químicos indicadores de madurez. Las ventajas de métodos como el TAI, el TCI, CAI y la fluorescencia de Acritarcos radican en que son análisis rápidos, poco costosos y no requieren de instrumentación sofisticada. Sin embargo, la ventaja ofrecida por estos métodos es que proveen información en cuanto a la edad de la materia orgánica que debe coincidir con el intervalo penetrado por un pozo. El incremento de la aromaticidad y el desarrollo de una estructura atómica como el grafito ocurre en función del incremento del nivel de catagénesis (temperatura) los diferentes grados de grafitización (o aromaticidad) en el querógeno pueden estar relacionados con la historia térmica por lo tanto esta relación tiene potencial como herramienta en paleotermometría. Los análisis de huellas de fisión en apatitos son útiles ya que proporciona información de tiempo y temperatura en un rango que coincide con la generación de hidrocarburos. Por coincidencia la temperatura de la "ventana de petróleo" coincide con aquella en la cual las huellas de fisión comienzan a sufrir aniquilamiento. Para Lo Mónaco y López (1999), la illitización de las arcillas constituye una técnica de apoyo importante a estudios de la geoquímica del petróleo, ya que en el sustrato inorgánico las transformaciones ocurren en pocos sistemas minerales y los cambios que sufren son simples y en general bien entendidos. Las técnicas ópticas y químicas no deben ser consideradas como alternativas de competencia, sino como métodos complementarios.

REFERENCIAS

- Le Bayon, R., Adam, C., and Ferreiro, R. (2012) Experimentally determined pressure effect on vitrinite reflectance at 450 °C. *International Journal of Coal Geology*, **92**, 69-81.
- Lo Mónaco, S., López, L. (1999) Minerales de arcilla como indicadores de madurez térmica en rocas fuente de petróleo. *Revista de la Sociedad Venezolana de Química*. **22** N° 4, 27-34.
- Petersen, H., Schovsbo, N., Nielsen, A. (2013) Reflectance measurements of zooclasts and solid bitumen in Lower Paleozoic shales, southern Scandinavia: Correlation to vitrinite reflectance. *International Journal of Coal Geology*, **114**, 1-18.

ESTUDIO DE LA DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE CARBONO, NITRÓGENO, Y AZUFRE EN LOS SÓLIDOS SUSPENDIDOS DE LA CUENCA DEL RÍO TUY, VENEZUELA

Chacón, Yelismar, Meléndez, Williams y Barrios, Carlos

Instituto de Ciencias de la tierra, Universidad Central de Venezuela, Caracas. yelismar41@gmail.com

RESUMEN

El estudio de la distribución espacial de carbono, nitrógeno y azufre en los sólidos suspendidos (SS) de la cuenca del Río Tuy, fue realizado con la finalidad de establecer el comportamiento de la materia orgánica presente en un sistema fluvial contaminado, así como la posible fuente. Para ello fueron recolectadas 26 muestras a lo largo del río y sus principales afluentes, determinando las concentraciones de carbono total (Ct), carbono orgánico (Corg), carbono inorgánico (Ci), nitrógeno total (Nt) y azufre total (St). Los resultados obtenidos indicaron que las concentraciones de Ct, Corg, Ci, Nt y St en los SS oscilaron entre 1,47-17,83%; 0,63-16,2%; 0,69-3,26%; 0,09-1,61% y 0,03-1,65%, respectivamente. De manera general, las zonas que presentaron los valores más elevados de los elementos estudiados corresponden a Qda. Ocumarito, Qda. Guayas y Qda. Cúa, que son áreas ampliamente intervenidas por las actividades domésticas e industriales. Las relaciones C/N obtenidas mostraron una variación dentro del intervalo comprendido entre 3,01 y 11,63 con un promedio de 6,18, infiriendo que la materia orgánica posee un origen mixto natural (micrófitas y fitoplancton) y antrópico (presencia de aguas residuales urbanas).

Palabras Claves: sólidos suspendidos; carbono; nitrógeno; azufre; Río Tuy.

ABSTRACT

The study of the spatial distribution of carbon, nitrogen and sulfur in the suspended solids (SS) of the Río Tuy, was conducted in order to establish the behavior of the organic matter present in a contaminated river system, and the possible source. For this purpose were collected 26 samples along the river and its major tributaries, determining the concentrations of total carbon (Ct), organic carbon (Corg), inorganic carbon (Ci), total nitrogen (Nt) and total sulfur (St). The results showed that concentrations of Ct, Corg, Ci, Nt and St in SS ranged from 1.47 to 17.83%; 0.63 to 16.2%; 0.69 to 3.26%; 0.09 to 1.61% and 0.03 to 1.65% respectively. In general, areas that had the highest values correspond to the elements studied Qda. Ocumarito, Qda. Guayas and Qda. Cua, which are widely areas disturbed by domestic and industrial activities. The C/N ratios obtained showed a variance within the range between 3.01 and 11.63, with an average of 6.18, inferring that organic matter has a natural mixed origin (microphyte and phytoplankton) and anthropogenic (presence of urban waste water).

Keywords: suspended solids; carbon; nitrogen; sulfur; Tuy River.

INTRODUCCIÓN

En Venezuela, se encuentran importantes recursos hídricos que presentan diferentes grados de alteración, entre los cuales se encuentra la cuenca del Río Tuy, la cual es de singular importancia, ya que representa la cuenca hidrográfica de mayor área superficial del estado Miranda, convirtiéndose en una de las principales fuentes de abastecimiento de agua para la región capital. La mayoría de los trabajos realizados en la cuenca del Río Tuy se han enfocado en la determinación de especies metálicas en solución, así como en sedimentos y sólidos suspendidos, con la finalidad de establecer posibles fuentes de contaminación. Sin embargo, son escasos los trabajos orientados en el estudio de los elementos constituyentes de la materia orgánica como C, N, P y S que pueden ser transportados tanto en la fase disuelta como en los sedimentos y sólidos suspendidos (SS) y representan un factor importante de alteración antrópica. Esto ha generado interés en realizar un estudio relacionado con la distribución y cuantificación de C, N, y S en los sólidos suspendidos de la cuenca del Río Tuy, con la finalidad de establecer las posibles fuentes naturales y/o antrópicas de estos elementos y establecer relaciones con los metales pesados determinados anteriormente en la cuenca.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras de sólidos suspendidos (SS) fueron captadas en envases plásticos de 25L de capacidad, dejados en reposo para su sedimentación y posterior separación por decantado. El Ct y St fueron determinados mediante un analizador marca LECO modelo C-144 y SC-432, respectivamente, a través del método de combustión seca. El Corg fue obtenido mediante el método de Walkley- Black (1934), y el Ci fue obtenido por diferencia entre Ct y Corg. El Nt se determinó a través de la técnica de digestión ácida Kjeldahl.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las concentraciones de Ct en los SS a lo largo de la cuenca del Río Tuy y sus afluentes oscilaron entre 1,47 y 17,83%, los valores más elevados fueron encontrados en las muestras recolectadas en Qda. Ocumarito (17,83%) y Qda. Guayas (12,35%). Las elevadas concentraciones de Ct en estas zonas pueden ser atribuibles a la gran inyección de efluentes industriales y domésticos, ya que se ubican en sitios donde hay una elevada densidad poblacional. El porcentaje de Corg obtenido mostró variaciones dentro del intervalo de 0,63 y 16,2%, las zonas que presentaron los valores más elevados fueron Qda. Cúa y Qda. Guayas con 16,2 y 9,09%, respectivamente. Estos valores son similares a los reportados por Dinelli et al (2005) para el río contaminado Arno en Italia. Los datos de concentración obtenidos para Ci estuvieron comprendidos entre 0,69 y 3,26%, donde los valores más elevados fueron encontrados para las muestras de Qda. Guayas y Boca de Cagua con 3,26 y 2,60%, respectivamente. Estos valores, pueden ser atribuidos a los aportes litológicos, especialmente en estas zonas donde la bibliografía reporta la existencia de rocas carbonáticas. Por su parte, el Nt mostró variaciones entre 0,09 y 1,61%, ubicándose el mayor valor en la muestra perteneciente a Qda. Guayas con 1,61%. La distribución de Ct, Corg y Nt en los SS de la cuenca del Río Tuy y sus afluentes, puede estar influenciada por el aporte de desechos que tienen su origen en las actividades industriales, domésticas y agropecuarias, que son inyectadas a dicho sistema natural. El porcentaje de St estuvo en un intervalo comprendido entre 0,03 y 1,65%, donde los valores más elevados fueron encontrados en las muestras pertenecientes a Qda. Cúa, Qda. Guayas y Qda. Ocumarito con 1,65; 1,42 y 1,19%, respectivamente. Estas zonas a su vez han sido consideradas como de alta contaminación. El S presente en los SS está asociado principalmente a fases inorgánicas y se atribuye a fuentes litológicas, en particular a la presencia de sulfuros. Así como también, a fuentes antrópicas como partículas de sulfato provenientes de fertilizantes utilizados en actividades agrícolas. Las relaciones C/N obtenidas para cada una de las muestras analizadas oscilaron dentro del intervalo comprendido entre 3,01 y 11,63, con un promedio de 6,18 (Fig. 1). Con estos resultados se infiere que la materia orgánica presente en la cuenca del Río Tuy tiene un origen principalmente mixto, natural (microfitas) y antrópico (presencia de aguas residuales urbanas). Finalmente, no se obtuvo correlación entre los metales determinados por Navarro (2011) y el Corg determinado en la presente investigación, por lo que pareciera que no existe un control de la materia orgánica sobre la distribución de los metales pesados en la cuenca del Río Tuy.

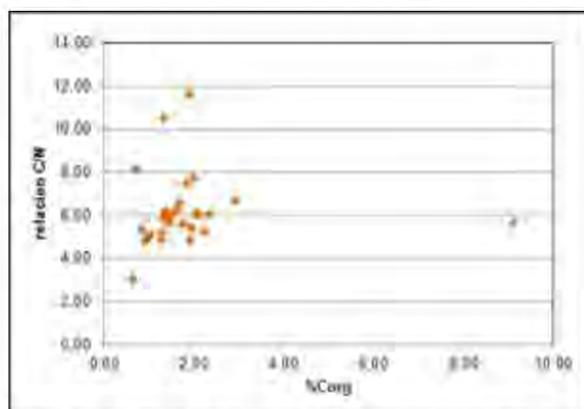


Figura 1. Correlación entre C/N con respecto al Corg.

REFERENCIAS

- Dinelli, E. Cortecchi, G. Lucchini, F. y Zantedeschi, E. (2005). Sources of major and trace elements in the stream sediments of the Arno river catchment (northern Tuscany, Italy). *Geochemical Journal*, **39**, 531-545.
- Nasser, K. (2012). *Estudio de la distribución de carbono, nitrógeno, fósforo y azufre en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, Venezuela*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas.
- Navarro, A. (2011). *Estudio geoquímico de metales pesados en los sólidos suspendidos de la cuenca del Río Tuy*. Trabajo especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Departamento de Geoquímica, Caracas.

ENFOQUE DE LA GEOQUÍMICA DE PRODUCCIÓN EN EL ESTUDIO DE LA GENERACIÓN DE H₂S POR INYECCIÓN DE VAPOR EN LA FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO (FPO)

Cabrera Frank ¹, Custodio Sissy ², Vásquez Jhaisson ¹, Arenas Jennifer ¹, Centeno José ¹

¹PDVSA-Intevep, Gerencia de Investigación Estratégica de Exploración y Yacimientos cabrerafs@pdvsa.com

²Universidad Central de Venezuela (UCV), Facultad de Ciencias, Escuela de Geoquímica

RESUMEN

Este trabajo muestra un enfoque de la geoquímica de producción para estudiar el proceso de generación de H₂S (reacciones de acuatermolisis) asociado a la inyección de vapor en crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO). En ese sentido, la comprensión de la reactividad química de los compuestos organosulfurados presentes en el crudo resulta de gran importancia para el desarrollo de un modelo cinético que permita estimar la producción de H₂S *in situ* como consecuencia de la inyección de vapor. Bajo este contexto, se propone una matriz experimental de ensayos de interacción con la fase vapor considerando muestras de crudo, fracciones de asfaltenos y maltenos y dos compuestos puros (tiofeno y dibenzotiofeno) a tres temperaturas diferentes (105 °C, 180 °C y 260 °C). Los resultados preliminares con muestras de crudo del Bloque Junín señalan un incremento en la concentración de H₂S en función de la temperatura debido a que el mecanismo de reacción se favorece a temperaturas más altas

Palabras claves: H₂S, acuatermolisis, Faja Petrolífera del Orinoco (FPO), tiofeno

ABSTRACT

This research shows a new approach of production geochemistry to study the H₂S generation process (aquathermolysis reactions) related by steam injection in Orinoco Heavy Oil Belt. The understanding of chemical reactivity of organosulfur compounds present in crude oils is of great importance to develop a kinetic model that allows estimating the H₂S production as consequence of steam injection. Under this context, it is proposed an experimental matrix of interaction tests between steam phase and samples of: extra-heavy oil, fractions of crude oils (asphaltenes and maltenes) and two pure compounds (thiophene and dibenzothiophene) for three temperatures (105 °C, 180 °C and 260 °C). Preliminary results with crude oil samples from Junín Block shows an increment in H₂S concentration with regards temperature due the reaction mechanism is favored by higher temperatures.

Keywords: H₂S, aquathermolysis, Orinoco Heavy Oil Belt, thiophene

INTRODUCCIÓN

La producción de crudo pesado y extra-pesado en la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) representa un reto tecnológico para la industria petrolera nacional debido a su alta viscosidad y por ende, su baja movilidad en el medio poroso. Uno de los métodos de recobro proyectado a corto plazo para la extracción de crudo es la inyección de vapor, bien sea de forma continua o alternada. No obstante, el crudo de la FPO posee un alto contenido de azufre (3-6%), condición que promueve junto con las altas temperaturas del vapor inyectado, cambios en la composición del crudo y producción de gases ácidos (H₂S y CO₂) en el yacimiento. Este proceso de transformación fisicoquímica es conocido como acuatermolisis (Lamoureux-Var, 2011). Consecuentemente, la producción no deseada de dichos gases incrementa los costos operacionales de producción dada la necesidad para su manejo y control.

En la FPO no han sido establecidos aún los mecanismos y variables involucradas en la producción de H₂S bajo las condiciones de inyección vapor. Basado en lo anterior, esta investigación tiene como objetivo mostrar un enfoque de la geoquímica de producción que permita estudiar la composición química y la estabilidad térmica de los compuestos organosulfurados presentes en el crudo para comprender la cinética en la generación de H₂S por reacciones de acuatermolisis (interacción fase orgánica-fase vapor).

MATERIALES Y MÉTODOS

La figura 1 resume la matriz experimental propuesta para estudiar las reacciones de acuatermolisis utilizando un sistema Multireactor Parr, modelo 5000, acoplado a un cromatógrafo de gases con detector de quimioluminiscencia para azufre (SCD). Las muestras a utilizar son las siguientes: *i.* - crudo del Bloque Junín, *ii.* - fracciones de maltenos y asfaltenos y *iii.* - compuestos puros (tiofeno y dibenzotiofeno).

Todas las muestras son sometidas a una presión única de 500 psi y temperaturas de 105°C, 180°C y 260°C, respectivamente. El seguimiento de la reacción es realizado a 24, 72 y 168 horas con la finalidad de construir un modelo cinético para las diferentes matrices a evaluar. Por su parte, los ensayos con las moléculas modelos (tiofeno y dibenzotiofeno) permitirán estudiar la reactividad química de ambos compuestos, así como también validar los mecanismos de reacción propuestos para dichos compuestos.



Figura 1. Resumen de los experimentos de acuatermolisis propuestos

RESULTADOS

Resultados preliminares de este estudio son mostrados en la figura 2 donde es observado que la producción de H_2S por reacciones de acuatermolisis en un crudo del Bloque Junín (9,0 °API) es más alta mientras mayor es la temperatura. Adicionalmente, la concentración de H_2S mostró una ligera disminución en función del tiempo, posiblemente atribuido a reacciones de repolimerización; éste comportamiento fue observado en muestras de crudo de Cold Lake, Canadá (Clark *et al.*, 1988). Cabe destacar que el H_2S puede disolverse “parcialmente” en las fases crudo y agua, una vez se favorezcan las condiciones de presión y temperatura del sistema. Para evaluar ambas hipótesis es necesario determinar los porcentajes de las fracciones del crudo así como medir %S en cada de ellas

Por otra parte, de acuerdo con Clark *et al.* (1983, 1984), el mecanismo de reacción para la acuatermolisis del tiofeno, comprende la protonación del compuesto seguido por la ruptura de uno de los enlace C-S que conlleva a la formación de un aldehído, esta especie permite la desulfurización y liberación del H_2S (figura 3).

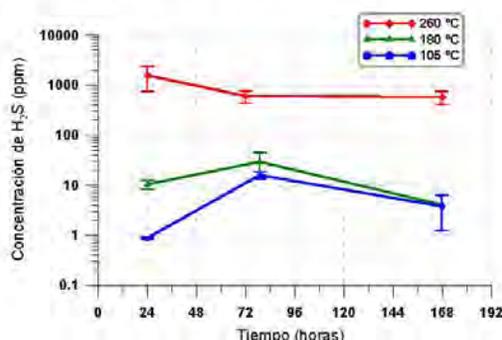


Figura 2. Resultados preliminares de producción de H_2S en un crudo del Bloque Junín

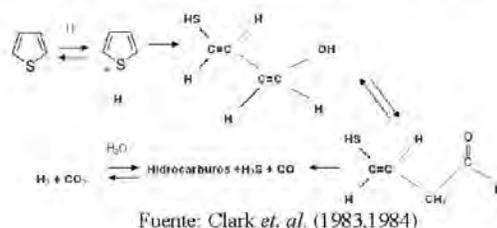


Figura 3. Mecanismos de reacción propuestos para el tiofeno

REFERENCIAS

- Clark, P., Clarke, K. y Hyne, J. (1988). The behaviour of various oil sands towards high temperature steams. Cuarta conferencia de euro pesdao y tarmas.
- Clark, P., Hyne, J., Tyrer, J. (1983). Chemistry of organosulphur compound types occurring in heavy oil sands 1. High temperature hydrolysis and thermolysis of tetrahydrothiophene in relation to steam stimulation processes. *Fuel*, 62, 959-962.
- Clark, P., Hyne, J. y Tyrer, J. (1984). Chemistry of organosulphur compound types occurring in heavy oil sands 2. Influence of pH on the high temperature hydrolysis of tetrahydrothiophene and thiophene. *Fuel*, 63, 125-128.
- Gates B., Katzer J., Schuit G. (1979). *Chemistry of catalytic processes*. McGraw Hill, New York.
- Lamoureux-Var, Violaine y Françoise Behar (2011). Aquathermolysis: pressure effect on gas production and oicomposition. 25th International Meeting on Organic Geochemistry, Interlaken, Switzerland, 18-23 September, 2011.

DETERMINACIÓN DE Al, Ca, Mg, Na, K, Rb y Sr EN SEDIMENTOS PROVENIENTES DEL GLACIAR COLLINS, ISLA REY JORGE, CONTINENTE ANTÁRTICO

Delgado, Alejandra¹, Ojeda, Alonso², Ramírez, Armando¹ (†), Marrero, Santiago¹

¹Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.

²Laboratorio de Agroecología, Centro de Ecología Aplicada, Instituto de Zoología y Ecología Tropical, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. alejandradelgadogil@gmail.com

RESUMEN

Para la realización de este trabajo fueron recolectadas 12 muestras de sedimentos superficiales, en la Isla Rey Jorge, Continente Antártico los cuales fueron separados en 9 tamaños de grano, que van desde $<2\mu\text{m}$ hasta $4000\mu\text{m}$. Cada fracción fue sometida a digestión ácida, empleando una mezcla de HF y HCl. Posteriormente, fue determinada la concentración de los elementos Al, Ca, K, Mg, Na y Rb a través de las técnicas de Espectrometría de Absorción Atómica y Espectrometría de Emisión óptica con Plasma Inductivamente Acoplado. Por medio de la técnica de Difracción de Rayos X, fue determinada la composición mineralógica. En cuanto a la composición química de los sedimentos, fueron encontrados valores por debajo del valor promedio para sedimentos correspondientes a dicha zona. Respecto a la composición mineralógica, se encontraron los minerales: albita, anortita, andesita, montmorillonita, y heulandita, lo cual indica un bajo grado de meteorización química en la zona.

Palabras clave: *Línea base, composición mineralógica, Glaciar Collins, meteorización.*

ABSTRACT

To accomplish this work they were collected 12 samples of superficial sediments, from the Collins Glacial, King George Island, Antarctic Continent, which were classified in 9 grain sizes, from $<2\mu\text{m}$ to $4000\mu\text{m}$. Each fraction was submit to an acid digestion, using a mix of HF and HCl. After that, it was determinate the concentration of the elements Al, Ca, K, Mg, Na and Rb using atomic absorption spectroscopy and inductively coupled plasma optical emission spectrometry tecnic. Employing X Rays Diffraction tecnic, the mineralogical composition was determinate. The chemical composition of the sediments, their values were found under the mean values for sediments from the studied zone. In case of the mineralogical composition, there were found minerals such as: albite, anortithe, andesine, montmorillonite, y heulandite, which indicatea low chemical meteorization degree in the zone

Key Words: *Base Line, mineralogical composition, Collins Glacial, meteorization.*

INTRODUCCIÓN

En el año 2008 Venezuela inició el Programa Antártico Venezolano, con la finalidad de cambiar su condición de país adherente a miembro pleno dentro del Tratado de Madrid y poder así participar en las iniciativas de paz e investigación en el Continente Antártico. Los acelerados cambios climáticos en nuestro planeta han despertado el interés de la comunidad científica internacional, la cual ha utilizado los glaciares como sistemas de alerta temprano sobre dichos cambios. Asociado a los glaciares se encuentran importantes depósitos sedimentarios, como son los lagos glaciares, los cuales proporcionan información paleoclimática y paleoecológica ya que los sedimentos lacustres aportan un conjunto de datos y evidencias acerca del cambio climático. Con este trabajo se pretende establecer una línea base de concentración de elementos como: Al, Ca, K, Mg, Na y Rb en áreas adyacentes al Glaciar Collins, en la Isla Rey Jorge, en el Continente Antártico, la cual puede ser utilizada como referencia en estudios posteriores de contaminación en la zona.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se establecieron 4 estaciones de muestreo, de las cuales 3 se encuentran en pendientes de alteración del Glaciar y otra en un lago periglacial, adyacente al Glaciar Collins, recolectándose un total de 12 muestras. Una vez en el laboratorio, fue realizada la separación de las muestras en húmedo, a través de tamices de 10, 18, 35,60, 120, 230 y 325 mallas, de acero inoxidable y la separación de los limos y arcillas fue realizada mediante columnas de decantación. Para la disolución de los sedimentos, se utilizó una mezcla de ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico, se calentó hasta sequedad y posteriormente se filtró la solución y aforó hasta 50 ml. El análisis químico se realizó mediante la técnica de Espectrometría de Absorción y Emisión Atómica para elementos como Al, Ca, K, Mg y Na; y la técnica de Espectrometría de Emisión óptica con Plasma

Inductivamente Acoplado para la determinación de Sr. La determinación de la composición mineralógica fue realizada mediante la técnica de Difracción de Rayos X.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo a la bibliografía consultada (Bai, Guerra, Malandrino, Navas), la litología de la zona corresponde a rocas andesíticas. En las muestras analizadas en el presente trabajo se encontraron los siguientes minerales: **albita, andesina, anortita, heulandita y montmorillonita**, por lo tanto puede concluirse que la composición mineralógica de los sedimentos corresponde a rocas andesíticas. Además de ello, se reporta la presencia de la arcilla montmorillonita, la cual es característica de ambientes en los cuales la meteorización química es muy baja. En cuanto a la variación en la composición mineralógica entre en las fracciones granulométricas estudiadas se observó que no hay diferencias notables, por lo cual se concluye que en la zona existe predominio de la meteorización física.

La composición química encontrada en los sedimentos estudiados se presenta en la tabla 1.

Tabla 1. Concentración promedio de cada elemento analizado en el trabajo

Elemento	Al	Ca	K	Mg	Na	Rb	Sr
Concentración (mg/L)	70184	8071	21988	2487	10116	ND	510

ND: no detectado con la técnica analítica utilizada.

Los valores de concentración reportados en el presente trabajo, se encuentran por debajo de los valores promedio en zonas adyacentes. Por otra parte, se observa poca diferencia en los valores de concentración en las diferentes fracciones, encontrándose valores similares de concentración en las fracciones de mayor tamaño como en las de menor tamaño, lo cual indica un bajo grado de meteorización química dado que la disminución del tamaño de grano no esta asociada a pérdida de elementos móviles, demostrándose nuevamente que en la zona predomina la meteorización física.

Bibliografía

- Bai, J., Lui, B., Chen, B., Zhang, K., Deng, W., Gao, H., Xiau, R. (2011). Spatial distribution and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments from a typical plateau lake Wetland, China. *Ecological Modelling*. **222**.301-306.
- Guerra, R., Fetter, E., Ceschim, L., Martins, C. (2011). Trace metals in sediments cores from Deception and Penguin Islands (South Shetland Islands, Antarctica). *Marine Pollution Bulletin*. **62**. 2571-2575.
- Malandrino, M., Abollino, O., Buoso, S., Casalino, C., Gasparon, M., Giacomino, A., La Gioia, C., Mentasti, E. (2009). Geochemical characterisation of Antarctic soils and lacustrine sediments from Terra Nova Bay. *Geoderma*. **92**. 21-31.
- Navas, A., López- Martínez, J., Casas, J., Machín, J., Durán, J., Serrano, E., Cuchi, J., Mink, S. (2008). Soil characteristic on varying lithological substrates in the South Shetland Islands, maritime Antarctica. *Geoderma*. **144**. 123-239.

MODELO DE INVESTIGACIÓN GEOQUÍMICA PARA ANÁLISIS DE ZONAS DE TAR-MAT EN YACIMIENTOS CLÁSTICOS.

Duno, Laurys¹, Androne, Delia^{2,4}, Márquez, Miguel¹, Faraco, Ana¹, Pascual, Jean Claude², Escobar, Marcos³

¹ Estudios Integrados de Yacimientos PDVSA, División Occidente, Maracaibo, Venezuela.

² Beicip-Franlab, Rueil-Malmaison, Francia

³ La Universidad del Zulia; Carbozulia, Maracaibo, Venezuela. dunolj@pdvsa.com

⁴ "Alexandru Ioan Cuza" University Iasi, Romania

RESUMEN

Se realizó el estudio con la finalidad de investigar la posible presencia de tar-mat o de enriquecimientos de compuestos pesados (tipo "tar") dentro del medio poroso, al igual que caracterizar geoquímicamente los crudos involucrados. El programa de trabajo comprendió: selección de pozos, toma de muestras de núcleo, ripios y crudos en cabezal de pozos, análisis geoquímico complejo, interpretación de datos obtenidos, conclusiones y recomendaciones. Los resultados obtenidos indicaron que el Yacimiento Eoceno C VLG-3676 presenta un factor bloqueador de tipo "tar" en el medio poroso, con predominio en las Zonas Central y Sur, ubicado en las unidades estratigráficas C-1, C-2, C-3, C-4 y C-5. El crudo proviene de una roca madre carbonática, depositada en ambiente marino anóxico, bajo condiciones fuertemente reductoras y la materia orgánica suele ser de Tipo II (marino algal) o ligeramente cercana a un tipo de crudo mixto de Tipo II y III. En la Zona Norte del yacimiento, existe presencia evidente de condiciones paleoambientales más subóxicas, con aporte de materia orgánica terrestre. La madurez térmica de la roca madre al momento de la expulsión del crudo presenta un incremento relativo desde las arenas B hasta las arenas C-2 y C-3. La biodegradación parece estar presente especialmente en los pozos del centro del yacimiento, extendiéndose hacia el norte, en la parte sur de la Zona Norte del yacimiento.

Palabras clave: tar-mat, pirólisis Rock-Eval 6 en modo "yacimiento", RMN, PLT, SARA, biomarcadores, biodegradación.

ABSTRACT

The present study has been carried out in order to investigate the presence of tar-mat or of any tar-like heavy compounds enrichments that might occur within the porous media and equally, to characterize from a geochemical point of view the involved crudes. The work programme included: wells selection, core, cuttings and crude samples collection, complex geochemical analyses, data interpretation, conclusions and recommendations. The obtained results inferred that the Eocene C VLG-3676 Reservoir presents a tar-like blocking factor within the porous media, predominantly in the Central and Southern Areas, located within the C-1, C-2, C-3, C-4 and C-5 stratigraphic units. The crude proceeds from a carbonatic source rock, accumulated in an anoxic marine ambient, under highly reducing conditions and the organic matter seems to be of Type II marine algal or lightly close to a mixed type. In the Northern Area there is clear evidence of more suboxic palaeoenvironmental conditions, favoring a terrestrial input. The source rock thermal maturity at the expulsion moment presents an increase from the B sands towards the C-2 and C-3 sands. Biodegradation seems to be present especially in the wells belonging to the Central Area and extend towards north, within the southern part of the Northern Area.

Key words: Maracaibo Basin, tar-mat, Rock-Eval 6 pyrolysis in "reservoir" mode, NMR, PLT, SARA, biomarkers, type II organic matter, carbonatic source rock, anoxic ambient, maturity, biodegradation.

INTRODUCCIÓN

La base conceptual clave de la geoquímica de yacimientos, consiste en la investigación de las variaciones composicionales detectadas en los fluidos (crudo, gas, agua), en la roca almacén y en sus extractos, para identificar los mecanismos que le dieron origen e interpretar los datos a fin de posteriormente evaluar y predecir el comportamiento del sistema, integrando todo en un modelo geoquímico. Uno de estos tipos de heterogeneidades dentro del yacimiento, conocido como crudo asfáltico o "tar-mat", puede ser inducido por la concentración de crudos enriquecidos en compuestos polares pesados, de tipo NSO (asfaltenos), en ciertos niveles estratigráficos que frecuentemente están ubicados cerca de las discontinuidades geológicas, pero no solamente limitados a ellas, tales como contactos agua-petróleo. Debido a la alta viscosidad introducida por el enriquecimiento en compuestos polares, los tar-mats pueden actuar como barreras de permeabilidad y por lo tanto, iniciar o aumentar la compartimentalización del yacimiento y de esta manera inducir consecuencias que resultan ser negativas para la producción de petróleo.

MATERIALES Y MÉTODOS

La metodología usada para el presente estudio se estructuró en dos conjuntos de métodos analíticos desarrollados a fin de: a) Identificar y/o corroborar la presencia de tar-mat y b) Caracterizar geoquímicamente los crudos involucrados. El muestreo para roca (núcleo) se realizó considerando una serie de reglas y precauciones específicas, a fin de evitar la contaminación por lodo de perforación y obtener muestras representativas del medio poroso. En primera instancia se realizaron análisis de pirolisis con un equipo Rock-Eval 6 en modo “yacimiento” marca Vinci Technologies patentado por el IFP. Los resultados positivos de este método se comprobaron con otros tipo de análisis, como la petrografía orgánica de epifluorescencia, para establecer si los compuestos pesados detectados rellenan toda la porosidad de la roca, representando un verdadero tar-mat, o constituyen solo vetas aisladas, sin extensión vertical. La caracterización geoquímica de los crudos y extractos de roca incluyó: análisis elemental de vanadio y níquel, análisis SARA (TLC-FID; HPLC WATERS, provisto de un controlador 600, un detector rotable de absorbancia 486 nm y un refractómetro diferencial 410); análisis de biomarcadores (equipo de cromatografía de gases marca *Agilent Technologies*, modelo *6890N Network DCSystem*, acoplado a un detector de masas *MS Agilent 5973 Network Mass Selective Detector*). Los análisis geoquímicos mencionados fueron aplicados sobre un total de ciento ochenta y seis (186) muestras de núcleos, doscientos ochenta y tres (283) muestras de ripios y veintiocho (28) muestras de crudo pertenecientes a veintiún (21) pozos ubicados entre las Zonas Norte, Central y Sur del yacimiento Eoceno C VLG-3676, Bloque VII Ceuta, Cuenca del Lago de Maracaibo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La mayor parte de las muestras investigadas provienen de una roca fuente con materia orgánica de Tipo II (marino algal) o ligeramente cercana a un tipo de crudo mixto, según el diagrama de las relaciones Fitano / n -C₁₈ vs. Pristano / n -C₁₇. Generalmente, los resultados analíticos obtenidos infieren la proveniencia de una roca madre carbonática (alta relación C_{23.3} / C₃₀ Hop y relación C₂₉ / C₃₀ Hop cerca de 1), depositada en ambiente marino anóxico (relación C_{26.3} / C_{25.3} baja < 1 y relación C_{31R} / C₃₀Hop > 0,25; relación C₃₀Hopanos / C₂₉Esteranos (S+R) < 5), bajo condiciones de alta salinidad y estratificación de aguas (altos valores del Índice del Gammacerano).

El análisis de pirolisis Rock-Eval 6 en modo “yacimiento”, permite la puesta en evidencia de los compuestos pesados termovaporizables (el pico S_{2a}) y de los no pirolizables, de tipo NSO (el pico S_{2b}), junto a los compuestos volátiles (el pico S_{1res}) del crudo presente dentro de la muestra de roca. La presencia de la relación S_{2b} > S_{2a}, indicando un mayor contenido de compuestos pesados asfaltenicos, junto a una concentración calculada de compuestos NSO > 20 mg HC/g roca, representa un primer paso en la identificación de una estructura enriquecida en compuestos pesados de tipo “tar” (Carpentier *et al.*, 2006). Los análisis de pirolisis, corroborados con petrografía orgánica de epifluorescencia indican que el Yacimiento Eoceno C VLG-3676 posee un factor bloqueador en el medio poroso, de tipo “tar”, con predominio en la Zona Central y Sur, ubicado en las unidades estratigráficas C-1, C-2, C-3, C-4 y C-5. En la Zona Central del yacimiento se observan niveles de enriquecimiento de compuestos pesados de tipo tar en el pozo VLG-3919, ubicado en la unidad estratigráfica C-4, puesto en evidencia con análisis de pirolisis Rock-Eval 6 en “modo yacimiento”. Sin embargo, en ausencia de alta densidad vertical y areal de muestras y de una representatividad más confiable de las mismas, no se puede concluir a estos niveles como un manto asfáltico en si y denominarlo tar-mat, sino una acumulación mas limitada de compuestos de tipo “tar”. Datos petrofísicos de resonancia magnética (RMN), comprobaron la presencia de un crudo viscoso a los niveles respectivos, al mostrar un tiempo de relajación (T₂) muy breve y una porosidad baja (< 10%). Igualmente se utilizaron perfiles de producción (PLT), mediante los cuales se puede inferir que la carencia de contribución efectiva de petróleo ante una arenisca con excelentes propiedades petrofísicas, es un indicativo de la presencia de un crudo pesado que bloquea el medio poroso.

REFERENCIAS

- Carpentier B., Arab H., Pluchery E., Chautru J. (2006). Tar-mat and residual oil distribution in a giant oil field offshore Abu Dhabi. ScienceDirect.
- Duno L. et al. (2012). Análisis geoquímico de muestras de núcleos del pozo VLG-3782 con la técnica Rock-Eval 6 Modo Yacimiento. PDVSA. Cota del documento: NT-OC-2012-156,DLS.
- Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. (2005). The Biomarker Guide, Volume 2: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History, Cambridge University Press.
- Tissot B. y Welte D. (1980). Petroleum Formation and Occurrence. A new Approach to Oil and Gas Exploration. Springer-Verlag.
- Wilhelms A., Larter S. (1994 a). Origin of tar mats in petroleum reservoirs. Part I: introduction and case studies. Marine and petroleum Geol. Vol. 11, N°4.
- Wilhelms A., Larter S. (1994 b). Origin of tar mats in petroleum reservoirs. Part II: formation mechanisms for tar mats. Marine and petroleum Geol. Vol. 11, N°4.

ESTUDIO DE MEZCLAS DE LODOS ROJOS NEUTRALIZADOS CON SALMUERA MARINA Y SUELO DE SABANA

Fernandes, María, Meléndez Williams, Marrero, Santiago
Instituto de Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias. UCV. ilevaho@gmail.com

RESUMEN

Fueron recolectadas muestras de lodos rojos de CVG Bauxilum para realizar ensayos de neutralización con salmuera marina. Pudo observarse que la neutralización es efectiva, disminuyendo el pH de 11 a valores cercanos a 8. Así mismo, para poder estudiar el efecto que puede presentarse en mezclas de lodos rojos sin tratamiento y neutralizados con salmuera marina, fueron mezclados con suelos ácidos, para así obtener por medio de columnas de elución, la solución del suelo. Fue determinado el pH, la conductividad eléctrica y la concentración de Ca y Mg presente en la solución del suelo. Estos ensayos indican que la solución del suelo no es afectada en gran medida por la presencia de lodos rojos neutralizados con salmuera marina. En consecuencia, las mezclas de suelos ácidos con lodos rojos neutralizados podrían ser aptos para aplicar futuros planes de revegetación en zonas cercanas a la empresa.

Palabras clave: Lodos rojos, neutralización, salmuera marina, solución del suelo, suelo de sabana.

ABSTRACT

Samples of red mud were collected from CVG Bauxilum for neutralization assays with sea brine. It was observed that neutralization is effective, decreasing pH from 11 to close to 8. Likewise, in order to study the effect that can occur in mixtures of red mud untreated and neutralized with sea brine was mixed with acid soils, for thus obtained through the elution columns, the soil solution. It was determined the pH, electrical conductivity and the concentration of Ca and Mg present in the soil solution. These tests indicate that the soil solution is largely unaffected by the presence of neutralized red mud with sea brine. Accordingly, mixtures of acids soils neutralized red mud might be suitable for future implementation plans revegetation areas close to the company.

Keywords: Red mud, neutralization, marine brine, soil solution, soil savanna

INTRODUCCIÓN

La alúmina (Al_2O_3) es obtenida a través del proceso Bayer, que consiste en hacer reaccionar la bauxita con NaOH concentrado, bajo condiciones de presión y temperatura elevadas (Wehret al., 2006). Nuestro país es productor de alúmina y no escapa de los inconvenientes que implica dicho proceso, tal es el caso de generar pasivos ambientales llamados lagunas de lodos rojos. Las lagunas de lodos rojos representan el mayor inconveniente en la producción de alúmina y su almacenamiento constituye un problema ambiental, debido a su naturaleza cáustica (Brunori et al., 2005). Aunque los lodos rojos no son directamente adecuados para el crecimiento de plantas, debido a su pH elevado (pH mayor o igual a 12), conductividad eléctrica de 60 a 350 dS m^{-1} , y bajo contenido de nutrientes; en muchos casos los residuos neutralizados son utilizados en planes de revegetación para conseguir su remediación (Buchanan et al., 2010). Es por ello que este trabajo tiene la finalidad de determinar el efecto que puede presentarse en la solución del suelo, cuando suelos cercanos a CVG Bauxilum son mezclados con lodos rojos sin tratamiento y neutralizados con salmuera marina orientando estos resultados a propósitos de revegetación.

MATERIALES Y MÉTODOS

La metodología abarcó esencialmente 3 fases. Primero la recolección de las muestras de suelo de sabana y de lodos rojos de las lagunas 3B y 3C. Luego, fueron realizadas pruebas de neutralización a los lodos rojos con salmuera marina y finalmente fueron realizados los ensayos de elución para la obtención de la solución de suelo. Para poder evaluar la interacción de los lodos rojos con el suelo de sabana, fue diseñado un sistema que simulara los primeros 15 cm del perfil de un suelo. Para ello, fueron utilizados cilindros de cloruro de polivinilo (PVC), donde en cada cilindro (columna) fue colocada en un extremo una tapa con múltiples orificios para poder añadir paulatinamente agua deionizada y así recolectar solución del suelo (extractos). Para cada columna fue pesada y dispuesta la cantidad necesaria de suelo y lodos rojos sin tratamiento ó neutralizados con salmuera marina simulando así el perfil de suelo. Fueron identificadas las columnas como SLRC 3B y SLRN 3B a las mezclas de suelo con lodos rojos sin tratamiento y neutralizadas con salmuera marina respectivamente, pertenecientes a la laguna de lodos rojos 3B. De igual manera se identificó como SLRC 3C y SLRN 3C para las mezclas de suelo y lodos rojos sin tratamiento y neutralizadas de la laguna 3C. Fue añadida paulatinamente agua deionizada, equivalente a la medida anual de pluviosidad que registra el sur del país (2000 mm) recolectándose la solución

del suelo en alícuotas de 25 mL. A cada alícuota, fue determinado el pH, la conductividad eléctrica y la concentración de Ca y Mg utilizando el equipo de absorción atómica marca Perkin Elmer AAnalyst 200.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los lodos rojos sin tratamiento de las lagunas 3B y 3C poseen valores de pH entre 11,00 y 11,04 correspondiendo a desechos alcalinos. Al neutralizar los lodos rojos con salmuera marina, disminuye el pH a valores entre 8,00 y 8,56 indicando la eficiencia de la salmuera en inmovilizar los iones oxidrilos (OH^-). Como lo menciona Johnston et al. 2010 y Hanahan et al. 2004, la neutralización de los lodos rojos ocurre por medio de la formación de nuevos minerales tipo hidrotalcitas ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaAl}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

En los ensayos de elución en las columnas, la equivalencia entre los días de lluvia que deben transcurrir para poder recolectar 25 mL de solución de suelo (una alícuota), corresponden a 40 días de lluvia en el perfil. Así pues, existe una perturbación evidente en el suelo cuando son incorporados los lodos rojos, ya que el pH cambia de 6,14 (suelo solo) hasta valores tan altos como 11,27 (mezcla SLRC 3B) en los primeros 40 días de lluvia en el perfil. Las mezclas SLRN 3B y SLRN 3C poseen valores menores de pH (8,27 y 8,58 respectivamente). Las medidas de pH en la solución del suelo muestran el impacto mayor inmediato que el pH puede tener en la disponibilidad de iones en el crecimiento de plantas, aún cuando no puede predecir el grado de amortiguación del pH en la solución del suelo (Rengel, 2002). Así mismo, durante los primeros 40 días de lluvia, se obtuvieron valores de conductividad muy bajos en el suelo sin mezclas de lodos rojos (66,05 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Sin embargo, cuando el suelo es mezclado con lodos rojos, alcanza valores de 18180 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (SLRC 3B) y de 12975 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (SLRC 3C). Para las mezclas SLRN 3B la solución del suelo posee una CE de 42350 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y la de SLRN 3C de 44700 $\mu\text{S}/\text{cm}$, indicando que al estar el suelo en contacto con lodos rojos neutralizados, a pesar de proporcionar valores menores de pH en la solución del suelo, generan los valores de CE más elevados comparados con el suelo sin mezclas. El Ca no fue detectado en la solución del suelo para las mezclas de suelo con lodos rojos sin tratamiento. Por otro lado, en las mezclas SLRN 3B, fue determinado 522 mg/L de Ca equivalentes a 13,05 m mol/L de Ca. Así mismo, fue determinado 383,1 mg/L de Ca equivalentes a 9,58 m mol/L en las mezclas SLRN 3C para los primeros 40 días de lluvia en el perfil del suelo. Es conocido como promedio mundial (Sparks, 2003) valores de concentración de Ca entre (0,27 – 12,86) m mol/L en la solución del suelo. Esto podría indicar que, los valores encontrados no se alejan significativamente de los valores reportados a nivel mundial. En cuanto a la concentración de Mg, fue mayor en el suelo sin mezclas (2 mg/L) con respecto al perfil con mezclas de lodos rojos sin tratamiento durante los primeros 40 días de lluvia en el perfil. Para la mezcla SLRC 3B pudo obtenerse 0,008 m mol/L y para el sistema SLRC 3C fue determinado 0,028 m mol/L. Esto podría indicar un efecto de adsorción del metal por parte de los lodos rojos a medida que percola agua a través de la columna, haciendo que el Mg sea retenido en el perfil. Es reportado (Sparks, 2003) como promedio mundial valores de concentración de Mg entre (0,12 – 2,48) m mol/L en la solución del suelo, por cuanto los valores encontrados en este estudio no se alejan significativamente de los valores reportados a nivel mundial. Por otro lado, en los perfiles donde están presentes lodos rojos neutralizados se obtuvo en la mezcla SLRN 3B 29,37 m mol/L en Mg y para SLRN 3C 31,25 m mol/L en Mg. Estos valores son mayores con respecto a los reportados como promedio de concentración de Mg en la solución del suelo a nivel mundial. Esto puede indicar que la inmovilización del Mg ocurre en posibles fases minerales nuevas formadas durante la neutralización de los lodos rojos. También puede estar presente un exceso de iones Mg^{2+} que no forman nuevas fases minerales, siendo adsorbidos en el material fino particulado, y luego son fácilmente liberados durante los primeros días de lluvia.

Los ensayos realizados indican que la solución del suelo no es afectada en gran medida por la presencia de lodos rojos neutralizados con salmuera marina y por lo tanto, las mezclas de suelos ácidos con lodos rojos neutralizados podrían ser aptos para aplicar futuros planes de revegetación en zonas cercanas a la empresa.

REFERENCIAS

- Brunori, C., Cremisini, C., Massanisso, P., Pinto, V., Torricelli, L. (2005). Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility. *Journal of Hazardous Materials B* 117, 55-63.
- Buchanan, S.J., So, H.B., Kopittke, P.M., Menzies, N.W. (2010). Influence of texture in bauxite residues on void ratio, water holding characteristics, and penetration resistance. *Geoderma* 158, 421-426.
- Hanahan, C., Mc Conchie, D., Pohl, J., Creelman, R., Clark, M., Stocksiek, C. (2004). Chemistry of seawater neutralization of bauxite refinery residues (red mud). *Environmental engineering science*, 21 (2), 125-138.
- Johnston, M., Clark, M.W., McMahon, P., Ward, N. (2010). Alkalinity conversion of bauxite refinery residues by neutralization. *Journal of Hazardous Materials* 182, 710-715.
- Rengel, Z. (2002). *Plant Growth. pH as the Master Variable*, Marcel Dekker, Inc. New York, 433p.
- Sparks, D., (2003). *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, Elsevier Science. San Diego, 352p.

CARACTERIZACIÓN DEL DEPÓSITO DE ARCILLA CAOLINITICA DEL SECTOR TIERRA BLANCA, ESTADO BOLIVAR, VENEZUELA

Fuentes, Irania¹, Reátegui, Katya¹, Bastos, Vannesa²

¹*Instituto de Ciencias de la Tierra, Universidad Central de Venezuela, Venezuela*

²*Instituto de Tecnología Venezolana para el Petróleo (INTEVEP), Los Teques, Venezuela. iraniafuentes@gmail.com*

RESUMEN

La caracterización del prospecto de caolín del Sector Tierra Blanca, Bolívar, Venezuela, fue realizada con la finalidad de contribuir con los estudios de los recursos mineros a nivel nacional que pudieran ser utilizados por la industria petrolera. Los ensayos realizados en esta investigación fueron: porcentaje de humedad, gravedad específica, área superficial y distribución granulométrica; la mineralogía fue estudiada por difracción de rayos X (DRX) y una lupa binocular. Los análisis químicos fueron realizados mediante la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX) y espectroscopia de emisión atómica acoplada a plasma (ICP-MS). Los resultados indicaron que el caolín está constituido en un 58,13% SiO₂, 27,17% Al₂O₃, 2,05% (TiO₂ + Fe₂O₃) y 0,37% (CaO+ MgO+ K₂O+ Na₂O); la mineralogía está conformada principalmente por caolinita, cuarzo y cantidades menores de minerales pesados como ilmenita, magnetita y circón. Los valores elevados de superficie específica permiten inferir una caolinita de baja cristalinidad. La alta esfericidad de los granos de cuarzo y aristas redondeadas de los minerales pesados, así como la presencia de laminación y estratificación cruzada del depósito, permiten inferir que los sedimentos ricos en caolinita fueron transportados desde su fuente y posteriormente depositados en la zona hoy conocida como Tierra Blanca. Por su parte la composición félsica de la arcilla y su relación con la geología local permiten asignar al granito Rapakivi de Parguaza como fuente de estos sedimentos.

Palabras Claves: *Caracterización, Caolín, Tierra Blanca.*

ABSTRACT

Characterization of kaolin prospect Sector Tierra Blanca, Bolívar, Venezuela, was performed with the aim of contributing to studies of mineral resources at the national level that could be used by the oil industry. The tests performed in this research were: moisture content, loss on ignition, specific gravity, surface area and particle size distribution; mineralogy was studied by X-ray diffraction (XRD) and a binocular microscope. Chemical analyzes were performed by the technique of X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy and coupled plasma atomic emission (ICP). The results indicated that the kaolin is chemically constituted by 58.13% SiO₂, 27.17% Al₂O₃, 2.05% Fe₂O₃ and TiO₂ + 0.37% CaO + MgO + Na₂O + K₂O, and has a mineral composition consisting mainly kaolinite, quartz, and minor amounts of heavy minerals such as ilmenite, zircon and magnetite. The high surface area of the sieve fraction can infer a low crystallinity kaolinite. The high sphericity of quartz grains and rounded edges of the heavy minerals and the presence of lamination and cross-bedding of the deposit can be inferred transport of sediments rich in kaolinite that were transported from their source and subsequently deposited in the area now known Tierra Blanca. Meanwhile the felsic composition of the clay and its relation to the local geology allow deployment of Parguaza Rapakivi granite as a source of these sediments.

Keywords: *Characterization, kaolin, Tierra Blanca.*

INTRODUCCIÓN

Venezuela posee yacimientos importantes de caolín (que superan los 40 millones de toneladas en reservas) en la región nororiental del estado Bolívar, donde destacan las zonas al oeste del río Caroní, la región de Upata y la región del kilómetro 88 (MIBAM, 2009). Este mineral es ampliamente utilizado, principalmente, en la industria de la cerámica, papel, pintura, farmacia y plásticos. Recientemente diversas investigaciones destinadas al desarrollo de productos alternativos para la industria petrolera han incluido al caolín como materia prima, en operaciones de perforación y producción de crudo y gas natural. Esto conlleva a la industria petrolera nacional a ampliar sus horizontes y evaluar los distintos depósitos comerciales de caolín nacional, así como aquellos que han sido muy poco estudiados y que pudieran ser un gran prospecto a nivel comercial. Este es el caso que se presenta en la localidad conocida como Tierra Blanca, al sur del río Parguaza, ubicada en el Municipio General Manuel Cedeño, al oeste del estado Bolívar, donde aflora un lente, de aproximadamente 500m de largo, de arcilla

caolínica. Es por ello que este trabajo se concentra en caracterizar física, química y mineralógicamente al depósito de arcilla caolínica del Sector Tierra Blanca, Estado Bolívar.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras fueron recolectadas en tres puntos a lo largo del lente de caolín expuesto en el margen izquierdo del río Parguaza. Fueron homogenizadas, tamizadas vía húmeda y secadas. El porcentaje de humedad fue evaluado por calentamiento a 100 °C. La gravedad específica fue determinada mediante un picnómetro de Helio; la distribución del tamaño de partícula fue analizada utilizando un dispersómetro láser y por último el área superficial específica fue medida por el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) mediante adsorción de nitrógeno. Para conocer la composición mineralógica de la muestra fue utilizada la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) y una lupa de 50X. Por su parte la composición química fue determinada por Fluorescencia de Rayos X (FRX) y espectroscopia de emisión atómica acoplada a plasma (ICP-MS).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La capa de caolín de Tierra Blanca, presenta un porcentaje de humedad promedio de 21,460% \pm 0,008, el cual es un poco alto y está posiblemente asociado al agua absorbida en los poros del caolín debido a la época de lluvia. La gravedad específica promedio de las muestras tamizadas fue de 2,604g/cm³ \pm 0,001 indicando el alto contenido de caolinita. La distribución granulométrica de partículas es bimodal; indicando que las muestras están conformadas por dos poblaciones: una correspondiente al rango arena fina-limo grueso y la otra población constituida por partículas de tamaño arcilla media-limo fino. Al tamizar las muestras de Norte a Sur (fracción <325 mallas) se encontró un incremento del 30% en volumen de partículas tamaño arcilla hacia el sur de la zona de muestreo, lo que indica fluctuaciones de mayor a menor energía del ambiente de depositación. Esta disminución del tamaño de partícula hacia el Sur de la zona de estudio se evidencia con el incremento de la superficie específica de 28,0115 m²/g a 38,7336 m²/g; este comportamiento permiten inferir que la caolinita presente en las muestras está conformada por cristales con un alto grado de desorden estructural (Bensoain, 1987).

Los resultados de DRX indican una mineralogía compuesta por caolinita y cuarzo principalmente, coincidiendo con el análisis químico que permitió calcular a partir de relaciones de % SiO₂ y %Al₂O₃ una concentración promedio de 68,76% de caolinita. A partir de la diferencia entre el porcentaje de SiO₂ total y el determinado para la caolinita se encontró un 28,06% de cuarzo, lo que suman un 96,82%, por lo cual se atribuye la diferencia de un 1,34% a minerales pesados como ilmenita, magnetita y circón, identificados con lupa. Murray (2007) describe caolines con aplicación industrial a aquellos que presenten porcentajes de Fe y Ti menor al 4%, por lo cual puede considerarse que el caolín de Tierra Blanca se encuentra libre de impurezas, lo cual es relevante para su producción comercial.

En la lupa se observan cristales de cuarzo de alta esfericidad y baja angulosidad y minerales pesados igualmente con aristas redondeadas. Las características físicas descritas, así como la presencia de estratificación cruzada y laminaciones en el caolín, indican un origen sedimentario para el depósito. La presencia de cuarzo, ilmenita, magnetita y circón sugiere que la fuente litológica de sedimentos caolínicos es félsica, esto permite inferir como fuente al granito Rapakivi de Parguaza, coincidiendo con Reyes y Rodríguez (2011). El caolín de Tierra Blanca presenta por lo menos dos eventos de formación. El primero asociado a la alteración química *in situ* de la roca parental; probablemente del granito de El Parguaza, que dio origen al desarrollo de una fuente importante de arcilla caolínica, y el segundo asociado a la erosión de este material y posteriormente su depositación, en lo que parece ser tres flujos de carga de material caolínico, identificados en campo como diferentes niveles de caolín de acuerdo al color, competencia y estructuras sedimentarias observadas.

BIBLIOGRAFÍA

- Bensoain E. (1985) Mineralogía de Arcillas de Suelos. San José. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. 1205 p.
- MIBAM (2009) Caolín Venezolano el mejor del mundo. En: Paréntesis. Análisis y reflexiones sectoriales. Tercera edición. [Documento pdf en línea]. Disponible en: <<http://www.mibam.gob.ve/portal>> [Consulta, noviembre. 2011]
- Reyes, L., Rodríguez, R. (2011) Caracterización geológica y geoquímica de uno de los posibles depósitos de caolín, para determinar su calidad como mineral industrial, ubicado en el sector Tierra Blanca, Municipio General Manuel Cedeño, estado Bolívar. Tesis especial de grado. Universidad de Oriente. Escuela de Ciencias de la Tierra. Departamento de Geología. 186 p.

FRACCIONAMIENTO GEOQUÍMICO DE PLOMO Y CADMIO EN PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS SEDIMENTADAS EN LA CIUDAD DE CUMANÁ, ESTADO SUCRE

Gamboa, Adriana y Álvarez, Carlos

Coordinación de Procesos Químicos, Universidad Politécnica Territorial del Oeste de Sucre "Clodosbaldo Russián", Carretera Cumaná-Cumanacoa, Km 4, Cumaná 6101. agamboa@uptos.edu.ve

RESUMEN

Con el objeto de analizar la concentración de Pb y Cd en PAS de la ciudad de Cumaná, se recolectaron muestras en 20 localidades, ubicadas en las principales vías de circulación vehicular de la ciudad. Se realizó un análisis granulométrico ($>590\mu\text{m}$, $590-420\mu\text{m}$, $420-297\mu\text{m}$, $297-149,8\mu\text{m}$ y $<149,8\mu\text{m}$) y se aplicó una extracción secuencial según Tessier *et al.*, 1979 (en la fracción $<149,8\mu\text{m}$) para obtener los extractos intercambiable (F1), asociado a carbonatos (F2), a óxidos de Fe y Mn (F3), a materia orgánica (F4) y residual (R). Las fracciones granulométricas mayoritarias en la ciudad resultaron $297-149,8\mu\text{m}$ y $<149,8\mu\text{m}$. El Cd (58,43% asociado a F1+F2) resultó con mayor movilidad en comparación con el Pb (16,70 % asociado a F1+F2). Las localidades donde se evidenció la mayor presencia de F1 y F2, para Pb y Cd son adyacentes a estaciones de servicio.

Palabras clave: Metales, geoquímica, partículas sedimentadas, extracción secuencial

ABSTRACT

In order to analyze the concentration of Pb and Cd in sedimentary atmospheric particles (SAP) in the city of Cumaná, samples were collected from 20 localities in the main routes of traffic flow in the city. Sieve analysis was performed ($>590\mu\text{m}$, $590-420\mu\text{m}$, $420-297\mu\text{m}$, $297-149.8\mu\text{m}$ and $<149.8\mu\text{m}$) and a sequential extraction ($<149.8\mu\text{m}$) was applied to obtain the extracts: exchangeable (F1) bound to carbonates (F2) Fe and Mn oxides (F3), organic matter (F4) and residual (R). The city size fractions in greater quantity were $297-149.8\mu\text{m}$ and $<149.8\mu\text{m}$. Cadmium was identified as potentially the most bioavailable element as it had the highest percentage bound to exchangeable and carbonates

Keywords: metals, geochemistry, street dust, sequential extraction

INTRODUCCIÓN

Las partículas presentes en la atmósfera se clasifican como contaminantes primarios o secundarios, y se originan de fuentes naturales y antrópicas. Las primarias, pueden ser gruesas o finas, causan efectos a escala local y se asocian con fuentes de combustión tales como tráfico e industrias. Las secundarias, mucho más finas, se originan por medio de transformaciones físicas y químicas de gases precursores tales como NO_x , SO_x y COV, y causan efectos a nivel regional o global (Banerjee, 2003; Wilson *et al.*, 2005). La cantidad de partículas atmosféricas sedimentables (PAS) y sus componentes asociados (orgánicos e inorgánicos) son indicadores de contaminación (Yonming *et al.*, 2006; Sayed *et al.*, 2010). En un medio urbano, los elementos que entran al sistema son sometidos a una serie de cambios (combustión, corrosión, meteorización) que afectan los materiales que los transportan, antes de ser acumulados o trasladados fuera de los límites de la ciudad. Desde un punto de vista geoquímico, los elementos se comportan dentro de este medio de la misma forma que lo harían en la naturaleza siguen ciclos geoquímicos, desde una fuente de la que son movilizados, hasta los sumideros donde se acumulan (De Miguel *et al.*, 2002). En general, se han realizado estudios que abordan aspectos como concentraciones promedio, fuentes de emisión, variabilidad espacial y temporal de metales en aerosoles urbanos, PAS o suelos (Por ejemplo: Ferreira-Baptista & De Miguel, 2005; Amed *et al.* 2013). En Venezuela, también se cuenta con algunos estudios sobre contaminantes en PAS (Fernández & Galarraga, 2001; Fernández & Ramírez 2002; Fernández, *et al.*, 2008). Sin embargo, en la ciudad de Cumaná no se tienen reportes en referencia al análisis del contenido de metales en este tipo de muestras. Es por ello, que este trabajo se orienta al fraccionamiento geoquímico de Cd y Pb en polvo sedimentado en las calles de la ciudad, ya que se encuentran ampliamente distribuidos en el ambiente y provienen entre otras fuentes de la quema de combustibles fósiles.

MATERIALES Y MÉTODOS

La recolección de las muestras se realizó en las calles de la ciudad por medio de un barrido con brocha y pala en el año 2008. Las muestras se secaron a temperatura ambiente y se tamizaron ($>590\mu\text{m}$ a $<149,8\mu\text{m}$) para el análisis granulométrico. La extracción de las partículas $<149,8\mu\text{m}$ por duplicado, se realizó según Tessier *et al.*, (1979) para obtener los extractos: (F1) intercambiable (MgCl_2 1mol/L), (F2) asociada a carbonatos (CH_3COONa 1mol/L), (F3) óxidos de Fe y Mn (clorhidrato de hidroxilamina 0,1mol/L acidificada con HNO_3), (F4) materia orgánica (H_2O_2 8,8 mol/L- $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 3 mol/L), (R) Residual (HNO_3 -HCl/2:1). Finalmente el contenido de Pb y Cd se determinó por EAA con llama.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

El análisis granulométrico (Figura 1A) indica que las fracciones mayoritarias de PAS en la ciudad son 297-149,8 μm (33%) y $<149,8\mu\text{m}$ (32%). Los valores promedio del contenido de metales para la fracción de $<149,8\mu\text{m}$ se muestran en la Tabla 1, donde se evidencia que se supera en ambos casos el contenido promedio mundial para suelos no contaminados (Cd= 0,53 y Pb= 44 mg/Kg). En la Figura 1 B se indica el patrón de fraccionamiento de Cd y Pb asociados a PAS, donde Cd resultó ser más móvil (mayor contenido F1+F2) en comparación con Pb que mostró mayor asociación con la fracción residual (57,07%). En función de las localidades, el contenido de metales en las mayoría de los extractos mostró variación estadísticamente significativa ($p<0,05$), según la prueba de Kruskal-wallis (prueba no paramétrica) a excepción de Cd F3, Cd F4. Las localidades que presentaron mayor contenido de metales en las fracciones más móviles (F1 y F2) son adyacentes a estaciones de servicio (E/S) o vías transitadas como producto de mayor flujo vehicular.

Tabla 1. Concentración de Pb y Cd en los diferentes extractos (mg/Kg), obtenidos según Tessier *et al.*, 1979

Metal	F1	F2	F3	F4	R
Pb					
Rango	10,14-31,42	1,38-232,90	2,40-239,55	n.d-383,22	12,81-1449,43
Promedio	14,59	66,72	47,15	102,30	444,25
Desv. Est.	4,50	56,55	58,26	132,96	447,99
Cd					
Rango	n.d-5,41	0,21-0,31	n.d-0,78	n.d-0,59	n.d-8,88
Promedio	3,76	1,44	0,40	0,22	4,13
Desv. Est.	1,29	0,59	0,19	0,17	2,14

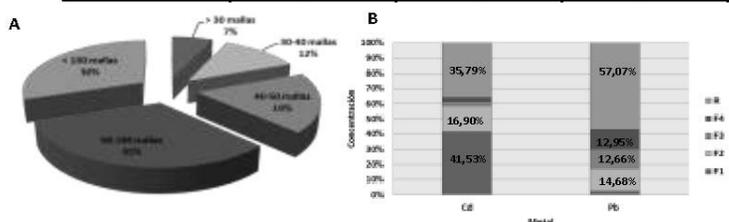


Figura 1. (A) Distribución de tamaño de partícula de PAS en la ciudad. (B) Patrón de fraccionamiento químico de los metales

CONCLUSIONES

La fracción granulométrica que se acumula preferencialmente en la ciudad corresponde a 297-149,8 μm . El contenido de Cd y Pb en F1 y F2 en las adyacencias de las E/S y zonas de alto tráfico vehicular, indican una contribución importante de estos a las PAS en la ciudad por parte de los combustibles fósiles aunque no alcanzan niveles de alta contaminación.

REFERENCIAS

- Wilson, J., Kingham, S., Pearce, J., Sturman, A. (2005). A review of intraurban variations in particulate air pollution: Implications for epidemiological research. *Atmospheric Environment* **39**, 6444–6462
- Yongming, H., Peixuan, D., Junji, C., and Posmentier, E. (2006) Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts in Xian, central China. *Science of the Total Environment*, 355: 176–186.
- Banerjee, A.D.K. (2003): Heavy metal levels and solid phase speciation in street dust of Delhi, India. *Environmental Pollution*, 123: 95–105.
- El – Sayed, A., Girgis, B., Rajab, M. & Nassar, E. (2010) Trace metal concentrations in street dust samples in Zagazig city, Egypt and their risk assessment. *Proceeding of fifth scientific environmental conference, ZAGAZIG UNI.*, 37 - 47
- Ferreira-Baptista, L., De Miguel, E. (2005) Geochemistry and risk assessment of street dust in Luanda, Angola: A tropical urban environment. *Atmospheric Environment* **39**, 4501–4512
- Fernández, R. & A. Ramírez. (2002). Geoquímica de la contaminación urbana. *Ciencia*, 10(1):94-101.

- Fernández, R. & F. Galarraga. (2001). Lead concentration and composition of organic compounds in settled particles in road tunnels from the Caracas Valley-Venezuela. *Environmental Geochemistry and Health* **23**: 17-25.
- Fernández, R., Handt, H., Benzo, Z., Gómez, C. & Marcano, E. Chemical Associations of Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V and Zn in dust samples from schools in Caracas Venezuela, *ATMOSFERA*, Vol. 21 N°4, 2008.
- Tessier, A., Cambell, P & Visón, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal. *Anal. Chem.* 51:844-851.

DETERMINACIÓN DE NIVELES DE BIODEGRADACIÓN DE CRUDOS DEL YACIMIENTO LAGUNILLAS INFERIOR-07 DEL ÁREA MIOCENO, DE LA UNIDAD DE PRODUCCIÓN LAGUNILLAS.

García José Luis¹, Iván Esteves².

1 Dirección ejecutiva de Producción Occidente, Petróleos de Venezuela, Cabimas, Venezuela Garciaji@pdvsa.com. y Garciaji140170@gmail.com

2 Iván Esteves Unidad de aprovechamiento de desechos y sub-productos industriales. Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas. Km 15 Vía La Cañada de Urdaneta. Zulia. iesteves@inzit.gob.ve y Ivan.esteves.s@gmail.com

RESUMEN

Con la finalidad estudiar la biodegradación del Yacimiento Lagunillas Inferior – 07 de la Cuenca del Lago de Maracaibo, fueron colectadas 13 muestras de crudo provenientes de tres intervalos productores (Miembro Laguna, Miembro La Rosa LR y Formación Lagunillas LL) del yacimiento en cuestión. Las muestras fueron sometidas separación SARA, así como análisis de la fracción C15⁺ empleando cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas GSMS. Los resultados indican que los crudos del área exhiben al menos dos grados de biodegradación, niveles (0-1) y (6-7). La presencia de compuestos incongruentes indica que el yacimiento se caracteriza por la presencia de mezclas de crudos en las trampas de todos los intervalos productores, las cuales se infiere son mezcla de un crudo severamente biodegradado, diluido con dos tipos de crudo, uno fresco con características de maduro y liviano y otros que se encuentra entre moderados a fuertemente alterados. Se propone que las heterogeneidades del yacimiento son consecuencia de un proceso de múltiple carga y mezcla de crudo en las trampas mientras ocurre una biodegradación continua.

Palabras clave: *Cuenca del Lago de Maracaibo, biomarcadores, niveles de biodegradación, mezcla de crudos.*

ABSTRACT

In order to study biodegradation processes in the oilfield Lagunillas Inferior - 07 of Maracaibo Lake basin, 13 samples of oil were collected from three producing intervals (Laguna and La Rosa Members and Lagunillas Formation) in the Lagunillas Inferior – 07 area. Samples were submitted to SARA, as well as the C15⁺ saturates and aromatics fraction analysis using gas chromatography coupled to mass spectrometry GSMS. The results indicate that crude from the area exhibit at least two degrees of biodegradation, levels (0-1) and (6-7). The presence of inconsistent compounds indicates that the site is characterized by the presence of oil mixtures in the traps of all producing intervals, which can be inferred as a mixture of severely biodegraded ones, diluted with two types of crude oil, one fresh with mature and light features and others that lies between moderate to strongly altered. It is proposed that heterogeneities of the site are the result of multiple load process and mix of crude oil in the traps occur while a continuous biodegradation.

Keywords: *Maracaibo Lake Basin, biomarkers, biodegradation levels, crude oil mixtures.*

INTRODUCCIÓN

La Unidad de Producción Lagunillas Lago se encuentra ubicada al noreste de la Cuenca del Lago de Maracaibo y cuenta con un área aproximada de 144 Km² en los Campos Bachaquero y Lagunillas. El yacimiento LL-07 tiene un POES oficial de 4,291 MMBLS y reservas remanentes de 262,8 MMBLS. El promedio de producción de petróleo es aproximadamente 17MBPD cuya °API oscila desde 15 a 22. El yacimiento bajo estudio se encuentra dentro del área que corresponde a la Unidad de Producción Lagunillas Lago y representa un yacimiento maduro que requiere la implementación de métodos de recuperación mejorada. Los datos geoquímicos sin duda coadyuvan hacia el afinamiento de las estrategias de producción y para ello, el establecimiento de posibles poblaciones y familias de crudos, así como también la identificación de la biodegradación y sus niveles constituyen el principal propósito del presente estudio.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los crudos fueron separados en asfaltenos y maltenos por agregado de n-C7 en relación 70:1 y posterior filtrado y posteriormente se obtuvieron las fracciones de compuestos saturados y aromáticos mediante cromatografía de columna con alúmina neutra activada eluyendo sucesivamente con n-C6, Tolueno y una mezcla 70:30 Tolueno Metanol. Las fracciones fueron analizadas siguiendo los procedimientos descritos en *Halpern (1995)*, en un equipo de Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de Masas (GCMS) Agilent GC 6890N/ MS 5973N. Las señales correspondientes a los biomarcadores de interés en cada fragmentograma fueron identificadas mediante comparación de los tiempos de retención con muestras de referencia interna del laboratorio y por comparación de la biblioteca de compuestos del *NIST Rev.2.01 2001*. Para el cálculo de las relaciones geoquímicas e interpretaciones se emplearon las áreas de las señales obtenidas por la integración automática del equipo. Todos los cálculos y análisis estadísticos fueron realizados usando *MATLAB 2008*.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados (Tabla 1) indican que las muestras analizadas constituyen crudos provenientes de una roca madre carbonática madura depositados en ambiente anóxico típico de crudos de la Fm. La Luna.

Tabla 1. Resultados de las variables geoquímicas

%API	%Sat	%Arom	%Res	%Asf	DBT/F	C27 ST/ C29 ST	C23-3/ C24-3	C29(H)/ C30(H)	%Rc	% 22S
19	52	30	12	5	0.7	1.3	2.1	0.9	0.850	0.574
4	7	6	4	2	0.1	0.2	0.1	0.3	0.029	0.067

Los crudos exhiben al menos dos grados de biodegradación según la escala de Peters and Moldowan (1993) niveles (0-1) y (6-7), lo cual constituye una situación incongruente ya que la serie homóloga parcial o total de 25-norhopanos no se forma hasta que el crudo está severamente biodegradado, así la presencia de hopanos regulares, n-alcanos e isoprenoides acíclicos en conjunto con norhopanos constituye una fuerte evidencia de la ocurrencia de mezcla de crudo severamente biodegradado con crudo no alterado (Philp, 1985). Las características geoquímicas indican que se trata de un crudo severamente biodegradado, diluido con uno que en algunos casos es fresco, con características de crudo maduro y liviano, mientras que en otros se encuentra entre moderado a fuertemente alterado. La distribución de los niveles de biodegradación mostrada en la figura 1. Indica que los niveles de biodegradación mayores están irregularmente distribuidos en los intervalos productores más someros mientras que los menos alterados se encuentran consistentemente en intervalos profundos.

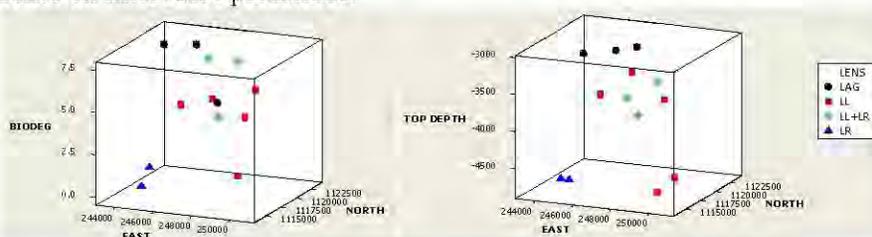


Figura 1. Gráfico de distribución de los niveles de biodegradación con respecto a la profundidad y distribución de las muestras.

Es posible advertir que no existe una relación consistente con respecto a la biodegradación y las proporciones relativas de los marcadores empleados, es decir muestras con concentraciones importantes de n-alcanos así como aquellas que no las tienen si se reporta la presencia de 25-NH, lo cual puede ser explicado mediante eventos de carga múltiple con biodegradación continua que conduce al agotamiento de los componentes menos estables al proceso de biodegradación en conjunto con la acumulación de aquellos que se consideran refractarios al mismo. Se propone que las heterogeneidades del yacimiento son consecuencia de un proceso de múltiple carga y mezcla de crudo en las trampas mientras ocurre una biodegradación continua.

CONCLUSIONES

- Los crudos estudiados provienen de una roca madre carbonática madura depositados en ambiente anóxico típico de crudos de la Fm. La Luna.
- Los crudos bajo estudio exhiben al menos dos grados de biodegradación, indicando que área presenta mezcla de crudos
- La distribución de los niveles de biodegradación y las proporciones relativas de marcadores puede ser explicada mediante un proceso de carga múltiple con biodegradación continua.

REFERENCIAS

- Peters K.E. and Moldowan J.M.,1993. The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments: EnglewoodCliff, NJ, Prentice Hall, p 476.
- Philp, R (1985). Fossil Fuel Biomarkers, Applications and Spectra. Elsevier Science Publishers B.V, 294 p.
- Halpern, H., 1995. Development and Applications of Light-Hydrocarbon-Based Star Diagrams. AAPG Bulletin, Vol 79: 6, 801-815.

FENÓMENO DE SUPRESIÓN Y RETARDACIÓN DE LA REFLECTANCIA DE LA VITRINITA

González, Erika¹, Martínez, Manuel¹

¹*Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Instituto de Ciencias de la Tierra, Los Chaguaramos, Caracas. erikayelisbeth@gmail.com*

RESUMEN

Desde los años 60, se han reportado estudios que permiten concluir que pueden ocurrir anomalías en la Reflectancia de la vitrinita (RV), normalmente manifestadas por la depresión de los valores de reflectancia, respecto al rango regional. Estas variaciones se conocen en la literatura como supresión/retardación de la RV. Este trabajo tiene como objetivo, presentar, discutir e interpretar los avances realizados en el estudio del fenómeno de supresión/retardación de la RV, a través del análisis documental de las publicaciones especializadas hasta el presente, incluyendo casos específicos venezolanos. De la revisión bibliográfica se pudo observar que el fenómeno de supresión de la RV, ocurre desde la depositación de los sedimentos en la cuenca, siendo afectados durante la diagénesis por la acción microbiana, lo cual resulta en una modificación de la estructura química de la vitrinita. Por su parte, la retardación se refiere a una reducción termoquímica en la velocidad de reacción, resultante del efecto de sobrepresión en una cuenca sedimentaria. La sobrepresión puede ser generada por diferentes mecanismos, puede desarrollarse a diferentes niveles de madurez y por ende las reacciones de maduración de la materia orgánica pueden actuar de manera diferente en sistemas sobrepresurizados. Las hipótesis planteadas para explicar ambos fenómenos, así como las técnicas propuestas para la corrección del mismo, presentan algunas incoherencias, lo que indica que es un fenómeno complejo que aún requiere más investigación. Aunque no estudiado en detalle en Venezuela, existen indicios de la presencia del fenómeno, tanto en Occidente como en la Cuenca Oriental.

Palabras claves: *materia orgánica, madurez, química de la vitrinita, degradación microbiana, sobrepresión.*

ABSTRACT

Several studies in recent decades have suggested that vitrinite reflectance anomalies may occur, normally manifested by depressed reflectance values compared to the expected regional rank gradient. This phenomenon is normally referred to as suppression/retardation of vitrinite reflectance. The aim of this study is to present, discuss and interpret progress in the study of the phenomenon of suppression of vitrinite reflectance, through documentary analysis of the literature published to date, including specific local cases. From the literature review it was observed that the phenomenon of suppression of vitrinite reflectance occurs from the deposition of sediments in the basin, being affected during diagenesis by microbial action. The suppression is mainly controlled by the chemical composition of vitrinite, which depends on the conditions of the depositional environment, type of organic matter deposited in the basin and sediment microbial degradation. Meanwhile, the retardation of vitrinite reflectance is generated by overpressure in the sedimentary basin. The pressure can be generated by different mechanisms. Overpressures developed at different maturity levels may have different effects on organic matter maturation. Hypotheses to explain both phenomena, as well as the proposed techniques for the correction, contain certain inconsistencies, indicating that it is a complex phenomenon that still needs more research. Although not studied in detail in Venezuela, there is evidence of the presence of this phenomenon in both, the West and the Eastern Basin.

Keywords: *organic matter, maturity, chemistry of vitrinite, microbial degradation, overpressure.*

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, varios investigadores han demostrado que pueden ocurrir anomalías en la RV, normalmente manifestadas por la depresión de los valores de reflectancia respecto al rango regional; fenómeno conocido en la literatura como supresión/retardación de la RV. Dada la relevancia de la información suministrada por este parámetro para la industria del petróleo y del carbón, es fundamental detectar éste fenómeno, puesto que traería como consecuencia rechazar un posible prospecto que contenga cantidades comerciales de petróleo o que se encuentre en etapa de generación de hidrocarburos, ó entorpecer procesos industriales con carbones de rango no adecuados. Este trabajo tiene como objetivo, presentar, discutir e interpretar los avances realizados en el estudio del fenómeno de supresión/retardación de la RV, a

través del análisis documental de las publicaciones especializadas hasta el presente, incluyendo casos específicos venezolanos.

METODOLOGÍA

El estudio se fundamentó en la recopilación de la información publicada desde 1961- hasta el presente, a través de la búsqueda de artículos en revistas especializadas (The American Association of Petroleum Geologists (AAPG), Organic Geochemistry, Geogaceta, Internacional Journal of Coal Geology, Marine and Petroleum Geology, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis y las normas ASTM 7708 y 2798). Adicionalmente se realizó consulta de libros, tesis doctorales y tesis de pregrado. Aquí serán citadas solo algunas pocas de ellas.

CONSIDERACIONES RELEVANTES DE LA INVESTIGACIÓN

Existen una serie de contradicciones en las hipótesis planteadas para explicar el fenómeno de supresión y retardación de la RV. Por lo que se puede indicar que es un fenómeno complejo, que a pesar de ser estudiado desde los años 60, aún requiere más investigación para su total comprensión.

La supresión puede ser generada por una serie de factores. La hipótesis más apoyada, es que la supresión es controlada principalmente por la composición química de la vitrinita, la cual depende de las condiciones del ambiente de depositación, tipo de materia orgánica depositada en la cuenca y degradación microbiana de los sedimentos (Carr, 2000). En el caso de la retardación, se conoce una causa común que genera el fenómeno de retardación de la materia orgánica, que es la sobrepresión. La sobrepresión es definida como una anormalmente alta presión de fluido de poro, la cual reduce la cinética de las reacciones de maduración de la materia orgánica y solo ocurre después de que suficiente enterramiento ha ocurrido para producir un sello de presión (Carr, 2000). La retardación tiene importantes implicaciones para la exploración y producción de hidrocarburos, debido a la posibilidad de encontrar en sistemas sobrepresurizados acumulaciones comerciales de crudo y gas condensado, al ser preservados a una mayor temperatura de enterramiento y rango de maduración, que lo normalmente esperado. Esta situación también es planteada en la prospección de mantos de carbón con alto contenido de metano, donde las condiciones de sobrepresión permiten mantener la microporosidad del carbón, facilitando acumulaciones comerciales de metano. En el caso del fenómeno de supresión, la generación de vitrinita per-hidratada en rocas fuentes y capas de carbón, son asociados con alta capacidad de generación de hidrocarburos (Hao *et al.*, 2007).

La complejidad del fenómeno de supresión y retardación de la RV se refleja en la dificultad de plantear métodos adecuados para corregir los valores suprimidos y más aún, los valores retardados de la RV. La retardación no puede ser removida empleando los mismos métodos para la supresión, ya que los bajos valores de reflectancia son producidos por una restricción física sobre las reacciones químicas, y no por diferencias en la composición química de la materia orgánica precursora de la vitrinita (Carr, 2000). En cuanto a los casos Venezolanos no se ha reportado como tal el fenómeno de supresión y retardación de la RV, debido a que Canónico *et al.*, (2004) mencionan el fenómeno, pero lo indican como poco probable, debido a que las muestras analizadas no se encuentran cerca de la ventana de petróleo. Sin embargo se han reportado algunas anomalías en este parámetro de madurez, que abren las puertas a la necesidad de indagar un poco, sobre la probabilidad de que estos fenómenos pudieran ocurrir en cuencas Venezolanas. Más aún con los trabajos de Ortiz (2004) y García- González (2006), quienes determinaron el fenómeno de supresión de la RV en la Formación La Luna, en Santander, Colombia.

REFERENCIAS

- Carr, A. D. (2000). Suppression and retardation of vitrinite reflectance, part I. Formation and significance for hydrocarbon generation. *Journal of Petroleum Geology*, **23**, 313-343.
- García-González, M. (2006). La supresión de la reflectancia de la vitrinita en las Formaciones La Luna y Hondita y sus implicaciones en la exploración de hidrocarburos en las cuencas del VSM y VMM, Colombia. *9th Simposio Bolivariano – Exploración Petrolera en las Cuencas Subandinas*.
- Hao, F., Zou, H., Gong, Z., Yang, S. and Zeng, Z. (2007). Hierarchies of overpressure retardation of organic matter maturation: Case studies from petroleum basins in China. *AAPG Bulletin*, **91** (10), 1467–1498 pp.
- Ortiz, H. (2004). *Nuevas consideraciones acerca del estado de madurez térmica de la Formación La Luna en el Valle Medio del Magdalena, Colombia*. Tesis de Pregrado no publicada. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- Canónico U., Tocco R., Ruggiero A. and Suárez H., 2004. Organic geochemistry and petrology of coals and carbonaceous shales from western Venezuela: *Int. J. Coal Geol.*, **57** (3-4), 151-165.

DETERMINACIÓN DE LOS METALES PESADOS Ba, Cd, Cr, Pb, Ni, Zn, Mn, Fe, Cu, V, Ag, Co y Mo EN RIPIOS DE PERFORACIÓN DEL ÁREA AYACUCHO DE LA FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO

González, Johanna⁽¹⁾, Montero, Ramón⁽²⁾, Angulo, Beatriz⁽¹⁾ y Carrillo, Víctor⁽¹⁾

⁽¹⁾ Gerencia Funcional de Ambiente de PDVSA – Intevep. gonzalezjue@pdvsa.com

⁽²⁾ Instituto de Ciencias de la Tierra. UCV.

RESUMEN

Durante la etapa de perforación de pozos petroleros se generan rípios los cuales son arrastrados a la superficie junto con el sistema de fluido utilizado en la operación, pudiendo aportar sustancias químicas como barita (BaSO_4) y metales pesados que posteriormente pueden fijarse a los sedimentos aumentando sus concentraciones naturales. Para evaluar el estado ambiental de los rípios de perforación en la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO), fueron seleccionadas 84 muestras de un pozo exploratorio, donde se determinó mediante el uso de la técnica de espectroscopia de emisión atómica en fuente de plasma inductivamente acoplada (ICP-AES), la concentración de los elementos Ba, Cd, Cr, Pb, Ni, Zn, Mn, Fe, V, Ag, Co y Mo y se compararon con los valores establecidos en la norma nacional. Las correlaciones lineales más significativas entre los elementos, así como el análisis de componentes principales, sugieren que su introducción a los rípios tiene un origen común. Aunque la litología es la principal fuente de aporte debe prestarse especial atención en elementos como el Ba, Fe, Ni y Cu que suelen estar presentes en las formulaciones de los fluidos de perforación.

Palabras claves: rípios de perforación, metales pesados, fluidos de perforación, Faja Petrolífera del Orinoco.

ABSTRACT

During drilling activities is generated a waste known as drill cuttings which are drawn to the surface along with the drilling fluid which may add on chemicals substances as barite (BaSO_4) and heavy metals. These substances can be attached to the sediments increasing their natural concentrations. To assess the environmental quality of drill cuttings in the Faja Petrolífera del Orinoco (FPO), were selected 84 samples of an exploratory well, where it was determined by using the technique of atomic emission spectroscopy source inductively coupled plasma (ICP-AES) the concentration of Ba, Cd, Cr, Pb, Ni, Zn, Mn, Fe, V, Ag, Co and Mo was determined and was compared with the values set out in the national standard. The most significant linear correlations between elements as well as the analysis of principal components suggest that their incorporation in drill cuttings has a common origin, although the lithology is the main contribution. Particular attention have to be taken regarding Ba, Fe, Ni and Cu due they could be present in drilling fluids formula.

Keywords: drill cuttings, heavy metals, drilling fluids, Faja Petrolífera del Orinoco.

INTRODUCCIÓN

Las crecientes operaciones de extracción en la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO), actualmente en 1.230.000 bbl/día, ha incrementado la generación de un tipo de desechos que se conocen con el nombre de rípios o recortes de perforación. La composición de los rípios varía según la litología perforada, así como con las sustancias químicas presentes en los fluidos de perforación como la bentonita $\text{Si}_4(\text{Al}_{(2-8)}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ni}))(\text{O}_{10}, \text{H}_2\text{O})(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na})_n\text{H}_2\text{O}$, barita (BaSO_4), incluso metales pesados, que pueden fijarse a los sedimentos aumentando las concentraciones naturales de éstos y resultando nocivos si superan ciertos límites (Huertos y Romero, 2008). Por esto, es importante conocer concentraciones de metales pesados en rípios, cuyo destino final será su disposición en lugares donde pueden ocurrir procesos de lixiviación facilitando su paso al ambiente. En vista de ello, se determinó la concentración de metales pesados en rípios de perforación de un pozo ubicado en la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) con la finalidad de aportar valores que sirvan como referencia para establecer una línea base ambiental en el área, así como compararlos con los estipulados en el Decreto 2635 (Gaceta oficial N° 5245, 1998), además de establecer su posible origen y variaciones verticales.

MATERIALES Y MÉTODO

El estudio se centró en la determinación de metales pesados en rípios de un pozo exploratorio del campo Ayacucho de la FPO, mediante el método 3052 de la EPA y espectroscopia de emisión atómica en fuente de plasma inductivamente acoplada (ICP-AES) por sus siglas en inglés. La evaluación ambiental de los rípios se realizó comparándolos directamente con los valores permitidos en la norma. El origen y comportamiento vertical fue establecido a través de perfiles de concentración y análisis de componentes principales.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los rípios de perforación del pozo estudiado consistieron en una mezcla de sedimentos no consolidados producto de los cortes de las Formaciones Mesa, Las Piedras, Freites, Oficina y Grupo Temblador. Los metales Ba, Cr, Pb, Zn, Cd y Ag presentaron concentraciones que no superan los valores máximos permitidos por la norma nacional, el Decreto 2635, por lo que su disposición puede representar un bajo riesgo ambiental de acuerdo al contenido de los metales evaluados (ver tabla 1). Adicionalmente, hay que destacar que todas las concentraciones obtenidas se encuentran entre los valores considerados de fuentes naturales.

Tabla 1. Concentraciones obtenidas, reportadas por el Decreto y de algunas fuentes naturales.

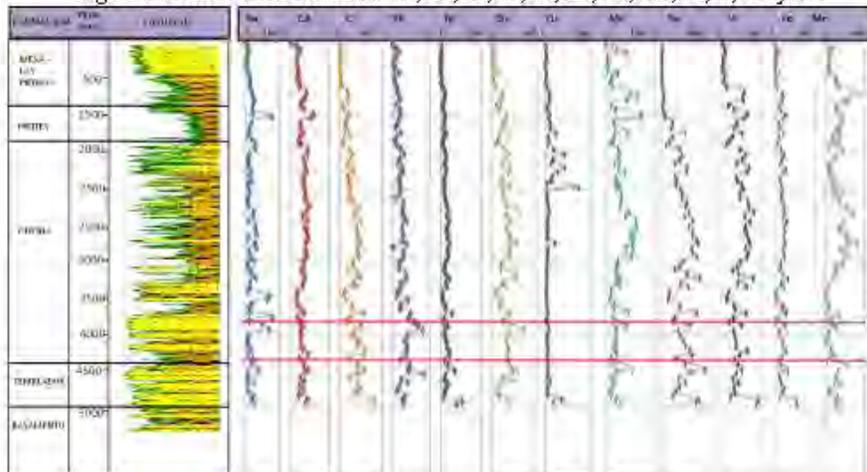
Elemento	Concentración obtenida (mg/Kg)	Mezcla confinamiento (mg/Kg) ^a	Mezcla esparcimiento (mg/Kg) ^a	Areniscas ^c (mg/Kg)	Arcillas ^c (mg/Kg)
Ba	129±65	40000	20000	190	2300
Cd	<LD	10	8	0,02	0,42
Cr	27±2	500	300	35	90
Pb	12±2	500	150	7	80
Ni	11±1	--	--	2	225
Zn	53±5	500	300	16	165
Cu	10±3	--	--	15	250
Mn	207±23	--	--	390	6700
Fe	14.538±425	--	--	9.800	65.000
V	40±1	--	--	20	120
Ag	<LD	10	5	0,12	0,1
Co	<LD	--	--	0,3	74
Mo	10±4	--	--	0,2	27

^aDecreto 2635, (1998); ^bFörstner y Wittmann, (1981); --: valores no reportados.

A través de un Análisis de Componentes Principales (ACP), con un 80,23% de varianza, se pudo establecer relación entre la litología y la concentración de metales. Correlaciones positivas entre los elementos Cd-V-Mn y Mo, Fe-Cr y Ni-Zn, sugieren que su introducción a los rípos tiene un origen común. Aunque el aporte litológico es el principal, debe prestarse especial atención en los elementos como el Ba que suele estar presente en las formulaciones de los fluidos de perforación.

Los principales cambios geoquímicos en la secuencia se reflejan en el marcador de primer orden A, que coincide con el límite Cretácico-Terciario (ver figura 1), el cual puede considerarse el límite estratigráfico más importante entre el grupo Temblador del Cretácico y la Formación Oficina del Mioceno. Por su parte, el marcador B corresponde a un aumento en las concentraciones de Pb, Zn y de Fe alrededor de los cuatro mil pies vinculado a la presencia de una fase de sulfuros, indicando así cambios en las condiciones de óxido-reducción del ambiente de deposición. El contenido metálico en los rípos no presentó variaciones verticales significativas, a excepción del Ba que exhibe un comportamiento anómalo a lo largo del perfil de perforación, atribuible a su presencia en los fluidos de perforación, en forma de barita.

Figura 1. Perfiles de los elementos Ba, Cd, Cr, Pb, Ni, Zn, Cu, Mn, Fe, V, Co y Mo



Estos resultados sugieren que los elementos estudiados están presentes en concentraciones que están dentro de los valores considerados naturales. Lo que podría permitir asumir, salvo en el caso del Ba que es más sensible a la composición del fluido de perforación, las concentraciones obtenidas en este trabajo como valores de fondo de la zona de estudio, ya que no existen otros de referencia.

REFERENCIAS

- Huertos, E., Romero, A. (2006). Contaminación de suelos por metales pesados. *Revista Masla* **10**, 48-60.
- Decreto 2.635, (1998). Normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos. Gaceta Oficial Extraordinaria No 5245.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). (1996). Method 3052, Microwave Assisted Acid Digestion of silicious and organically based matrices.
- Código Estratigráfico de las Cuencas Petrolíferas de Venezuela (CECPV) (1997). Comité interfilial de estratigrafía y nomenclatura de Venezuela. *PDVSA-Intevep*. Disponible en: <http://www.pdvsa.com/lesicio>
- Förstner, U., and Wittmann, G. (1981). *Metal Pollution in the Aquatic Environment*, Second edition, *Editorial Springer-Verlag*, 11-17, 30-57, 134.

ESTUDIO DE LA ABUNDANCIA DE LOS ELEMENTOS Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni y Zn EN LA FRACCIÓN LIMO-ARCILLA (LODO) DE LOS SEDIMENTOS DE FONDO DE LAGUNA GRANDE, EL CAZOTE Y LAGUNA ARENA DEL PARQUE NACIONAL DE TACARIGUA, EDO. MIRANDA.

González, Javier¹; Montero, Ramón¹; Meléndez, Williams¹; Malaver, Nora²; Rodríguez, María²

¹*Instituto de Ciencias de la Tierra (ICT), Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas.*

²*Instituto de Zoología y Ecología Tropical (IZET), Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas.*

Jav.gonzalezr@gmail.com

RESUMEN

Se determinó la concentración de los elementos Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni y Zn en la fracción lodo de 19 muestras de sedimentos de fondo de Laguna Grande, El Cazote y Laguna Arena de la Laguna de Tacarigua, Edo. Miranda, en el período de marzo de 2010 y los períodos de marzo y agosto de 2011. Los resultados indican que Cr y Zn son aportados a través de las actividades industriales y agrícolas, y movilizados mediante su sorción sobre oxihidróxidos amorfos y cristalinos de Fe y Mn, estos a su vez provienen de la litología de la zona. Los elementos Co y Cu se asocian fuertemente a la materia orgánica y al igual que el Zn, derivan de actividades industriales que tienen lugar en la zona. Igualmente, fue determinado un bajo factor de enriquecimiento (FE) en la mayoría de los sitios muestreados. Por su parte, el índice de geoacumulación (I_{GEO}), permitió clasificar a los sedimentos entre no contaminados ($I_{GEO} < 0$) en casi toda la zona de estudio y moderadamente contaminados ($0 < I_{GEO} < 1$), para la zona de Laguna Grande. Asimismo, Se puede indicar que las concentraciones de los metales pesados a pesar de no ser significativas en estos momentos, pueden representar un riesgo de contaminación a futuro en la zona de estudio.

Palabras clave: Laguna de Tacarigua, contaminación, metales pesados, sedimentos, lodo.

ABSTRACT

The concentration of the elements Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni and Zn was determined in the mud fraction of 19 samples of bottom sediments of Laguna Grande, Laguna Arena and The Cazote in the Tacarigua Lagoon, Miranda State, in the period of March 2010 and the period March to August 2011. The results indicate that Cr and Zn is supplied through industrial and agricultural activities, and mobilized by sorption on amorphous and crystalline Fe and Mn oxyhydroxides, these in turn come from the lithology of the area. The elements Co and Cu are strongly associated with the organic material and the like Zn, derive from industrial activities taking place in the zone. Similarly, it was determined low enrichment factor (EF) in most sites sampled. Meanwhile, the rate of geoaccumulation (I_{GEO}) allowed to classify between uncontaminated sediments ($I_{GEO} < 0$) throughout the study area and moderately contaminated ($0 < I_{GEO} < 1$), for the area of Laguna Grande. It also can be stated that the concentrations of heavy metals although not significant at the moment, can pose a risk of contamination to the future in the study area.

Keywords: Tacarigua Lagoon, pollution, heavy metals, sediment, mud.

INTRODUCCIÓN

Las lagunas costeras son espacios acuáticos, generalmente de aguas tranquilas y cuyo contacto con las aguas marina ocurre a través de una boca, donde su característica más resaltante es la acumulación de sedimentos generados durante el proceso de la meteorización geoquímica de las rocas existentes en la parte alta de la cuenca que las contiene [1,2]. En este sentido, los sedimentos transportados pueden contener concentraciones importantes de metales pesados, asociados a las diferentes facies de sedimento, con valores que podrían estar asociados tanto a factores naturales como antrópicos [3]; en el caso del Parque Nacional Laguna de Tacarigua, las actividades involucran el uso de fertilizantes, pesticidas y herbicidas en las áreas destinadas a fines agropecuarios; así como el aumento en los desechos orgánicos generados por el ganado bovino y porcino, la industria maderera y a las aguas residuales producidas por las industrias y por las poblaciones asentadas en dicha cuenca, cuyo destino final podría alcanzar a la Laguna de Tacarigua [4]. La Agencia para la Protección Ambiental (EPA por sus siglas en inglés) señala que altas concentraciones de elementos pesados como Cr, Co, Cu, Ni y Zn pueden ser perjudiciales para los ecosistemas costeros, si sobrepasan los límites máximos permitidos, ya que pueden romper su equilibrio ecológico

por ser potencialmente tóxicos [5]. Atendiendo a lo anteriormente señalado, en el presente estudio se planteó como objetivo principal determinar la concentración de los elementos Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni y Zn en la fracción limo-arcilla (lodo) correspondientes a los sedimentos de fondo de las lagunas: Laguna Grande, Laguna Arena y El Cazote, pertenecientes al Parque Nacional Laguna de Tacarigua.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras de sedimentos de fondo fueron homogeneizadas y tamizadas, seguidamente se separó la fracción menor a 63 μm (lodo). Posteriormente, fueron pesados aproximadamente 2 g de cada muestra y se le realizó una extracción secuencial que involucró los siguientes pasos: 1) HCl 1M (40 mL, con agitación constante, por 24 h); 2) $\text{HNO}_3(\text{e})$ (20 mL, a una temperatura entre 60-70°C por 2 horas) [3] y 3) $\text{HCl}(\text{e})$: $\text{HNO}_3(\text{e})$ (6mL: 2mL a 250 °C por 15 min) seguido de su tratamiento con $\text{HF}(\text{e})$ (7mL, dejados en digestión por 1 h y finalmente hasta sequedad) con la posterior disolución con $\text{HNO}_3(\text{e})$ (2mL) [6,7]. Los extractos ácidos se enrasaron a 50 mL para seguidamente proceder con la determinación de las concentraciones de los elementos de interés por Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA) y Espectroscopia de Emisión Atómica (EEA) con llama. Los datos obtenidos fueron analizados mediante estadística descriptiva, mediante correlaciones entre los elementos, cajas gráficas, índices de geoacumulación (I_{GEO}) y factores de enriquecimiento (FE), mediante el software Microsoft Office Excel 2007 y STATITICA v8.0.360.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los elementos Al, Fe, K, Na, Ca, Mg, Zn, Co, Ni y Cu indican la presencia de arcillas, micas y aluminosilicatos en los sedimentos de fondo. Los resultados obtenidos apuntan a señalar que Cr y Zn son aportados a través de las actividades industriales y agrícolas, y movilizados mediante su sorción sobre oxihidróxidos amorfos y cristalinos de Fe y Mn, estos a su vez provienen de la litología de la zona, rica en rocas de tipo máficas y ultramáficas, lo cual permite explicar los altos valores en concentración de Ni en toda la zona de estudio [3]. Los elementos Co y Cu al igual que el Zn, se asocian fuertemente a la materia orgánica, que tiene la particularidad de retener dichos metales en su interior por procesos fisicoquímicos naturales de quelatación; estos elementos se derivan de actividades industriales que tienen lugar en la zona. Igualmente, fue determinado un bajo factor de enriquecimiento (FE) en la mayoría de los sitios muestreados, a excepción de Laguna Grande en la cual existe un enriquecimiento moderado con valores de FE entre 2 y 5 para los metales pesados. Esto pudo ser debido al transporte de material sedimentario con alta concentración de materia orgánica, así como al aporte antrópico derivado de efluentes industriales, vertidos de actividades urbanas y agrícolas, a través de los Caños San Nicolás y San Ignacio [5,6]. Por su parte, el índice de geoacumulación (I_{GEO}), permite clasificar a los sedimentos entre no contaminados ($I_{\text{GEO}} < 0$) en casi toda la zona de estudio y moderadamente contaminados ($0 < I_{\text{GEO}} < 1$), para la zona de Laguna Grande. Finalmente, basándose en los resultados obtenidos se puede indicar que las concentraciones de los metales pesados a pesar de no ser significativas en estos momentos, pueden representar un riesgo de contaminación a futuro en la zona de estudio.

CONCLUSIONES

Los resultados indican que el elemento Ni proviene de la litología de la zona de estudio. Por su parte, Cr y Zn se derivan de actividades industriales y agrícolas, y están asociados a la fracción de oxihidróxidos amorfos y cristalinos de Fe y Mn, mientras que el Co y Cu se asocian fuertemente a la materia orgánica y su origen se debe a las actividades industriales que tienen lugar en la zona. Asimismo, los factores de enriquecimiento (FE) e índice de geoacumulación (I_{GEO}) indicaron que las concentraciones de los metales pesados determinadas, actualmente no alcanzan los límites para definirlos como contaminantes, sin embargo representan un riesgo significativo a futuro.

REFERENCIAS

- [1] Aznar, J. (2002): Recursos Mundiales, la guía global del planeta. La gente y los Ecosistemas: se deteriora el tejido de la vida. Instituto de Recursos Mundiales. Editorial Ecoespaña. Madrid. 407p.
- [2] <http://www.definicionabc.com/geografia/laguna.php> (Consultada el 19 de noviembre de 2011).
- [3] De Freitas, F. (2008): Distribución de Al, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Zn y Hg en los sedimentos de fondo del Golfete de Cuare, Chichiriviche, estado Falcón. Escuela de Química, Departamento de Geoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Octubre. 112p.
- [4] www.parkswatch.org. (Consultada el 29 de diciembre de 2011).
- [5] Galán, E.; Bloundi, K.; González, I. y Duplay, J. (2009): Evaluación de la contaminación por elementos traza en sedimentos de la Laguna de Nador (Marruecos). Revista de la sociedad española de mineralogía, Macla N° 11. Páginas 87-88.

[6] Moreno, R. (2009): Caracterización geoquímica de los sedimentos de fondo de la zona este del Golfete de Cuare y su zona próxima costera, estado Falcón. Trabajo Especial de Grado. Departamento de Geoquímica, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. Caracas. 73p.

[7] Tessier, A., Campbell, P. G. C. y Bisson, M. (1979): *Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals*. Université du Québec, INRS-Eau, Sainte-Foy, Québec G1, Canadá.

DETERMINACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE LOS ELEMENTOS U, Th Y TIERRAS RARAS (REE) EN LOS MINERALES PESADOS DE LOS SEDIMENTOS DEL RÍO ARIZO (AFLUENTE DEL RÍO ARO), ESTADO BOLÍVAR, VENEZUELA.

Andrés Hernández¹ y Ramón Sifontes¹

¹ *Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias UCV, Caracas. Andreshernandez@gmail.com*

RESUMEN

El presente trabajo consistió en la determinación de las concentraciones de los elementos U, Th y Tierras raras (REE) en los minerales pesados de los sedimentos del río Arizo (afluente del río aro), municipio Heres, Estado Bolívar, Venezuela. Los resultados obtenidos del análisis químico por activación neutrónica (AAN) y el análisis mineralógico, arrojaron que las concentraciones, encontradas en los minerales pesados para los elementos U, Th y REE (en especial las REE livianas), son lo suficientemente altas para derivar de una litología fuente que podría contener mineralizaciones importantes de estos elementos. La asociación mineralógica contenida en los minerales pesados de los sedimentos estudiados, está dominada por ilmenita, monacita, circón, magnetita y hematita. Esta asociación, junto a las altas concentraciones de los REE livianos respecto a los REE pesados y las relaciones La/Yb y Sm/Yb, parecen indicar litología fuente de rocas félsicas. Adicionalmente, las relaciones entre los elementos La, Ce, Th y Nd indican que posiblemente las fuentes de los sedimentos son rocas pertenecientes a complejos alcalino (rocas sieníticas, sieníticasnefelínicas y otros, probablemente incluyendo a carbonatitas). La presencia de monacita (La, Ce, Nd...)PO₄ es indicativo que este mineral es el que aporta las altas concentraciones de estos REE presentes en los minerales pesados.

Palabras clave: *Sedimentos, Minerales pesados, REE, Uranio, Torio.*

ABSTRACT

The present work consisted in the determination of the concentrations of U, Th and rare earths elements (REE) on the heavy mineral sediments found in the Arizo river (tributary of the river Aro) Heres locality, Bolivar State, Venezuela. The results of neutron activation analysis (NAA) and mineralogical analysis showed that the concentrations found in the heavy minerals for U, Th and REE (especially light REE) elements are high enough to derive a source lithologic source that may contain significant ore of these elements. The mineralogical association found in the heavy minerals, which form a part of the sediment studied, is dominated by ilmenite, monazite, zircon, magnetite and hematite. This paragenesis, along with high concentrations of the light REE in relation to heavy REE and La/Yb and Sm / Yb, relationships suggest felsic source rocks. Additionally, the relationships between the elements La, Ce, Th and Nd possibly indicate that the source of sediment are rocks from alkaline complex (like as syenitic rocks and other nephelinsyenitic rocks probably including carbonatites). The presence of monazite (La, Ce, Nd ...) PO₄ is indicative that this mineral is one of these that provides high concentrations of REE's present in the heavy minerals.

Keywords: *sediments, heavy minerals, REE, Uranium, Thorium.*

INTRODUCCIÓN

La poca investigación acerca de la concentración de los elementos al U, Th y las tierras raras en el estado Bolívar es una problemática al momento de definir una distribución elemental en esta zona de abundantes recursos mineros. El estado Bolívar presenta condiciones litológicas favorables para albergar yacimientos de estos elementos. Determinar la concentración de los elementos U, Th y elementos de tierras raras (REE) en los sedimentos del fondo del Río Arizo, relacionar las concentraciones determinadas con la geología local, contribuyendo de esta manera con la prospección geoquímica en el área, logrando así establecer la fuente de estos elementos y determinar si las concentraciones de estos revisten importancia para una prospección más detallada que pueda conducir a una acumulación de interés económico.

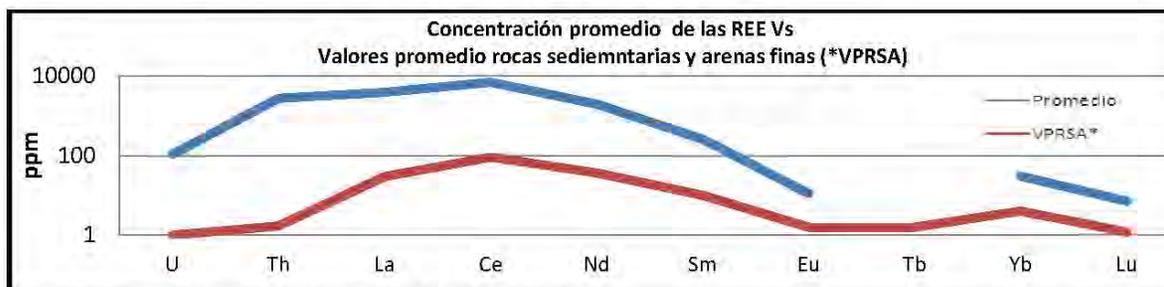
MATERIALES Y MÉTODOS

Las 21 muestras analizadas, fueron recolectadas a lo largo de la cuenca del río Arizo en época de sequía entre los años 2004-2005. El tratamiento físico de las muestras consistió en la separación de las fracciones de distintos tamaños de grano. De todas las fracciones que se obtuvieron de cada muestra, se seleccionaron las que corresponden a un tamaño de grano de arena fina (0,177-0,125 mm). Las fracciones de sedimentos son llevadas a una columna de vidrio en donde el medio de suspensión fue agua se separó las fracciones densas y livianas por

vía hidrodinámica. La determinación de la concentración de los elementos Th, U y REE se realizó por análisis de activación neutrónica. Para éste fin, se procedió a tomar una alícuota de 0,5 g de la fracción de minerales pesados (obtenidas por la separación hidrodinámica) que luego fue mezclada y homogeneizada con 1,5 g de cuarzo molido. El análisis mineralógico se realizó de dos formas, utilizando un análisis visual mediante una lupa marca LEICA y la técnica de difracción de rayos X (DRX) por medio del método del polvo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las concentraciones encontradas en los minerales pesados para los elementos U (43-205,2 ppm), Th (352-5480 ppm) y REE (Gráfica 1), en especial las REE livianos, permite concluir que la cuenca del río Arizo posee las condiciones litológicas para albergar mineralizaciones importantes de estos elementos.



Gráfica 1. Concentración promedio de los REE en la cuenca del río Arizo.

Dichas concentraciones, están estrechamente relacionadas con el tamaño de grano, siendo generalmente enriquecidos en las fracciones más pequeñas (entre 5 y 20 veces más enriquecidos), debido a la dilución por cuarzo y feldespato que ocurre en los sedimentos de mayor tamaño. Además los minerales pesados ejercen un papel importante alojando en su estructura elementos trazas, incluyendo U, Th y REE, ya que generalmente son resistentes a la meteorización (Shou et al., 2002). Incluso después de la transformación o descomposición de los minerales que contienen a los REE, se sabe que éstos son relativamente inmóviles y que no abandonan el sistema; por lo tanto, éstos constituyentes liberados, inmóviles, pueden estar presentes como recubrimiento sobre los granos, debido que con la disminución del tamaño de los mismos, aumenta el área superficial total de zonas, donde se pueden incorporar como recubrimientos (Pokrovsky&Schott, 2002 en González et al., 2008).

La asociación mineralógica dominante de los sedimentos son: ilmenita, monacita, circón, magnetita y hematita. La presencia de monacita [(La, Ce, Nd...)PO₄] es indicativa de que este mineral es el que aporta las altas concentraciones de REE presentes en los minerales pesados de los sedimentos del río Arizo. El Th y el U mostraron una buena correlación entre ellos, indicando que estos elementos se encuentran geoquímicamente asociados, abriendo la posibilidad que estén contenido en la misma asociación mineralógica. De forma independiente, estos elementos tienen buenas correlaciones con los REE lo que sugiere que estén contenidos en la monacita.

Las asociaciones mineralógicas encontradas en los minerales pesados de los sedimentos (Ilmenita, monacita, circón, magnetita y hematita), las altas concentraciones de los REE livianos (La, Ce y Nd) respecto a los REE pesados, junto con las relaciones La/Yb (126,69) y Sm/Yb (15,02) mayores a 1, indican una litología fuente de rocas félsicas (Fernández et al., 2010). Las relaciones entre los elementos La, Ce, Th y Nd (Ce/La=1,76, Ce/Nd=2,46 y Cd/Nd=3,43) indican que probablemente las fuentes de los sedimentos son rocas pertenecientes a complejos alcalino (Sorensen, 1974) rocas sieníticas, sieníticasnefelíticas y otros, incluyendo a carbonatitas.

REFERENCIAS

- González, J., Bauluz, B., Mayayo, M. & Yuste, A. (2008). Distribución de los elementos trazas (REE, HFSE) en fracciones granulométricas de rocas caoliníferas. *Revista de la sociedad española de mineralogía*, 9, 132-133.
- Shou Ye, Y., Hoy Soo, J., Man Sik, C. & Cong Xian, Li. (2002). The rare earth element compositions of the Changjiang (Yangtze) and Huanghe (Yellow) river sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 201, 407-419.
- Fernández, R., Tessone, M., Etcheverry, R., Echeverry, H., Coriales, N. & Caballé, M. (2010). Interpretación de la distribución de elementos de las tierras raras en el basamento alterado de la zona de San Manuel, provincia de Buenos Aires. *Revista de la Asociación Geológica de Argentina*, 67 (2), 216-230.

DETERMINACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE *TILLANDSIA RECURVATA* (L). L BIOMONITOR DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

Ibedaca, Juan¹, Fernández Raiza,² Salas Janeth,³ Roschman-Gonzalez Antonio.⁴

¹*Escuela de Química, Facultad de Ciencia. UCV.*

²*Instituto de Ciencias de la Tierra Facultad de Ciencias. UCV.*

³*Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Centro de Química, Caracas*

⁴*Centro de Microscopia Electrónica. Facultad de Ciencias. UCV. juanibedaca20@hotmail.com, raizadelvalle@yahoo.com*

RESUMEN

Estudios epidemiológicos han demostrado la relación entre el efecto de la concentración de partículas atmosféricas, su composición y la salud. Algunos hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) son poderosos contaminantes de carácter carcinogénico y mutagénico. Diversas investigaciones han demostrado estos efectos de algunos de los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos clasificados como contaminantes prioritarios. La implementación de un control de la calidad del aire, requiere el monitoreo de los niveles de contaminantes, esto implica el uso de equipos de captación de altos volúmenes de aire (HI-VOL). Estudios recientes a nivel mundial señalan el uso de *tillandsias* (bromelias) como biomonitores de la contaminación atmosférica para la determinación de estos contaminantes, por ser esta técnica de biomonitoreo ventajosa en términos de costos y sensibilidad. La presente investigación tuvo como objetivo principal determinar la presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos en muestras de *Tillandsia recurvata* (L). L biomonitor de la contaminación atmosférica en la ciudad de Caracas. Una muestra representativa de *Tillandsia recurvata* (L). L fue sometida a la técnica de extracción asistida por microondas haciendo uso de una mezcla de solventes hexano: diclorometano (4:1), un volumen de 15mL, un tiempo de extracción de 30min y una temperatura de 115°C y luego analizados por cromatografía de gas masa. Trece de los dieciséis HAP fueron determinados entre ellos se encontraron: naftaleno, acenaftileno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, e indeno[1,2,3-cd]pireno, y la concentración de los HAP totales fue de 1491 ng/g, determinándose elevadas concentraciones con respecto a otros estudios de (908 ng/g) y (250,8 ng/g) de naftaleno y benzo[a]pireno respectivamente, considerado este último por ser uno de los hidrocarburos con mayor actividad carcinogénica. Este estudio permitió determinar la presencia de HAP, ampliamente conocidos por sus efectos dañinos sobre la salud humana e impacto negativo en el ambiente.

Palabras claves: HAP, *Tillandsia recurvata*, microondas, contaminación del aire.

ABSTRACT

Epidemiological studies have shown the relationship between the effect of the concentration of atmospheric particles, composition and health. Some polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are potent carcinogenic and mutagenic contaminants character. Research has shown this effect to some of the 16 PAHs classified as priority pollutants. Implementing a control air quality, requires monitoring of contaminant levels, this involves the use of equipment for capturing high volumes of air (HI-VOL). Recent studies point to the worldwide use of *tillandsias* (bromeliads) as biomonitors of air pollution for the determination of these pollutants, as this technique advantageous in terms of cost biomonitoring and sensitivity. This research's main objective was to determine the presence of polycyclic aromatic hydrocarbons in samples of *Tillandsia recurvata* (L). L biomonitor of air pollution in the city of Caracas. A representative sample of *Tillandsia recurvata* (L). L was subjected to the technique of microwave assisted extraction using solvents hexane: dichloromethane (4:1), a volume of 15 mL, an extraction time of 30 min and a temperature of 115 ° C and then analyzed by chromatography gas mass. Thirteen of the sixteen PAHs were determined were found between them: naphthalene, acenaphthylene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo [a] anthracene, chrysene, benzo [b] fluoranthene, benzo [k] fluoranthene, benzo [a] pyrene and indeno [1,2,3-cd] pyrene, and total PAH concentration was 1491 ng / g, determined with high concentrations compared to other studies (908 ng / g) and (250.8 ng / g) of naphthalene and benzo [a] pyrene, respectively, the latter being considered one of the most carcinogenic hydrocarbons activity. This study allowed us to determine the presence of PAHs, widely known for their harmful effects on human health and the negative impact on the environment.

Keywords: PAH, *Tillandsia recurvata*, microwave, pollution.

INTRODUCCIÓN

Diversas investigaciones han demostrado el efecto cancerígeno y mutagénico de algunos de los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) clasificados por la EPA como contaminantes prioritarios. Estudios recientes a nivel mundial señalan el uso de *tillandsias* como biomonitores de la contaminación atmosférica para la determinación de estos contaminantes, por ser esta técnica ventajosa en términos de costos y sensibilidad. La presente investigación tuvo como objetivo principal determinar la presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos en muestras de *Tillandsia Recurvata* (L). L biomonitor de la contaminación atmosférica en la ciudad de Caracas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras fueron recolectadas en la Ciudad de Caracas, en la zona suroeste, usando las estaciones de la línea 3 del metro como puntos de referencia, 60 especímenes de *Tillandsia Recurvata* (L). L fueron recolectados en total, se realizó una limpieza exhaustiva de cualquier tipo de residuos y se pulverizaron cada una de las muestras con nitrógeno líquido, se hizo una homogeneización de las muestras para formar una muestra única representativa, a esta se le aplicó un secado a 70°C durante dos horas, se pesaron 2 g de muestra y se aplicó extracción asistida por microondas a cada una de las muestras usadas como réplicas con condiciones de solvente hexano: diclorometano (4:1), volumen 15mL, tiempo 30min y temperatura 115°C, la separación de la fracción aromática se realizó en columna cromatográfica haciendo uso de un *slurry* de sílica gel, empleando como eluente hexano y diclorometano-hexano (3:1v/v) y luego un análisis por cromatografía de gas masa (GC-MS). Para la validación de la metodología y concentraciones obtenidas se hizo uso de un estándar mix 16 priority PAH realizando un roceado (*spike*) a 2g de muestra con sus réplicas para hacer un análisis de recuperación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

La naturaleza del disolvente es de importancia primordial en la extracción asistida por microondas. Al igual que con otras técnicas, el disolvente de extracción (o mezcla de disolventes) ideal debería solubilizar los analitos de interés y solubilizar muy poco material adicional de la matriz, es decir, la extracción debería ser tan selectiva como sea posible para evitar aún más la purificación. Además, debe ser capaz de desplazar las moléculas de soluto adsorbidas en los sitios activos de la matriz con el fin de garantizar la eficacia de las extracciones. Finalmente, las propiedades de adsorción de microondas del disolvente son de gran importancia así como el suficiente calor suministrado (para permitir la desorción eficiente y solubilización, por tanto lograr una eficiente extracción). La mayor parte del tiempo, el disolvente elegido debe absorber las microondas sin que conduzca a un calentamiento fuerte para evitar la degradación de los compuestos. La extracción asistida por microondas (MAE) depende fuertemente de efectos particulares de las microondas sobre la materia, es decir, rotación dipolar y la conductancia iónica. Es importante destacar que se determinaron 13 de 16 HAP donde existe predominancia de HAP de bajo peso molecular (68,00%) seguidos por los de alto peso molecular (24,03%) debido a las altas concentraciones de naftaleno (908ng/g) y de benzo[a] pireno (250ng/g) encontradas.; considerado este último como el de mayor carácter carcinogénico según la *Agencia Internacional de Investigación del Cáncer* (IARC). El incremento en la proporción de HAP de alto peso molecular (menor volatilidad) es explicado perfectamente por el mayor flujo vehicular presente en toda la transecta donde se tomaron los especímenes, lo que implica un incremento en la cantidad de partículas provenientes de las emisiones de los vehículos, así como también de la remoción del polvo del suelo. La *Tillandsia Recurvata* (L). L constituyen una especie potencial de control de la calidad del aire alternativo, de bajo costo, de fácil recolección, manipulación y procesamiento, y con su uso es posible continuar evaluando la presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos a través del tiempo.

REFERENCIAS

- Ibedaca J. (2014) Optimización de las metodologías de extracción asistida por microondas y ultrasonido para la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en muestras de *Tillandsia Recurvata* (L). L biomonitor de la contaminación atmosférica. Tesis de pregrado. Universidad Central de Venezuela. Caracas-Venezuela.
- Zambrano A, Medina C, Rojas A, López D, Chang L, Sosa G. (2009). Distribution and sources of bioaccumulative air pollutants at Mezquital Valley, Mexico, as reflected by the atmospheric plant *Tillandsia recurvata* L. *Atmospheric Chemistry and Physics*. Vol. 9: 5809–5852.
- Domeño, C; Blasco, M; Sánchez, C; Nerín C. (2006). A fast extraction technique for extracting polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from lichens samples used as biomonitors of air pollution: Dynamic sonication versus other methods. *Analytica Chimica Acta*. 569: 103-112.

PLAN DE EXPLORACIÓN DE URANIO EN LA FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO

Manrique, John¹, Pasquali, Jean¹ y Sifontes, Ramón¹

¹*Instituto de Ciencias de la Tierra, Universidad Central de Venezuela, Caracas. johnmancar@gmail.com*

RESUMEN

Los yacimientos de uranio en areniscas son importantes a nivel mundial, tanto por sus reservas como por su producción actual. En el presente estudio se consideraron áreas favorables para la formación de estos yacimientos, en especial en el área Sur de la cuenca Oriental, la zona que comprende la Faja Petrolífera del Orinoco, y al Oeste de ésta, por lo cual se recomienda realizar un plan de exploración uranífera en esta área, debido a sus características para albergar yacimientos de uranio en areniscas, del tipo “roll front” y/o tabulares, además de otros elementos asociados, como el vanadio. Se propone un plan de exploración que contemple lo siguiente: adquisición de información de perfilajes de pozos petroleros, análisis geológico – geoquímico de las posibles rocas fuentes y elaboración de un mapa geológico – estructural del área de interés, así como la identificación de fallas en superficie. Seguidamente, localización de las capas confinantes en los acuíferos por espectrometría gamma, mediciones de Rn, muestreo geoquímico y espectrometría gamma en suelos cercanos a las fallas y también análisis de muestras de aguas subterráneas. Se requiere luego de la aplicación de métodos de exploración más precisos, que permitan delimitar mejor los posibles yacimientos, realizando análisis isotópicos de He y Pb en suelos de las áreas anómalas, espectrometría gamma y análisis geoquímicos a núcleos de perforación. Por último, proponer perforaciones exploratorias en áreas que reflejen anomalías de importancia.

Palabras clave: *yacimientos de uranio; geoquímica isotópica; Faja Petrolífera del Orinoco; yacimientos tipo roll front; dispersión geoquímica*

ABSTRACT

The uranium deposits in sandstones are important globally, both for their reserves and their present production. In the present study we have considered favorable areas for the formation of these deposits, particularly in the South of Eastern Basin, the area comprising the Orinoco Oil Belt, and west of it, so it is recommended that a plan uranium exploration in this area, due to its characteristics to host uranium deposits in sandstone, such as "roll front" and/or tabular, and other associated items, such as vanadium. It has proposed an exploration plan that includes the following methods: information acquisition profiles of oil wells, geological geochemical analysis of possible source rocks and elaboration of a structural geological map of the area of interest and the identification of surface faults. Next, locate the confining layers in aquifers by gamma spectrometry, measurements of Rn, geochemical sampling and gamma spectrometry in soils near faults and analysis of groundwater samples. Later, the plan requires the application of more expensive methods of exploration, to better assess potential sites, performing isotopic analyzes of He and Pb in soils of anomalous areas, gamma spectrometry and geochemical analysis of drill core. Finally, proposed exploratory drilling in areas that reflect anomalies of importance.

Keywords: *uranium deposits; isotope geochemistry; Orinoco Oil Belt; roll front deposits type; geochemical dispersion*

INTRODUCCIÓN

Los yacimientos de uranio en areniscas del tipo “roll front”, consisten de zonas o cuerpos arqueados de impregnaciones o matriz de minerales de uranio, que cortan transversalmente la estratificación de las areniscas que los contienen, limitados en el tope y en la base por horizontes menos permeables. Las zonas mineralizadas consisten en bandas elongadas y sinuosas, aproximadamente paralelas al rumbo de la estratificación y perpendicular a la dirección de sedimentación y flujo de agua subterránea. La interfase redox controla el ambiente y la configuración de estas zonas (Dalhkamp, 2009). En el presente estudio se consideran áreas favorables para la formación de estos yacimientos, en especial el área Sur de la cuenca Oriental, la zona que comprende la Faja Petrolífera del Orinoco y al Oeste de ésta (Pasquali y Sifontes, 2007), por lo cual se

recomienda hacer un estudio de prospección uranífera en esta área, debido a que presenta características favorables para albergar yacimientos de uranio y de otros elementos asociados, tales como vanadio. Para ello se propone un plan de exploración el cual consiste en una conjunción de métodos geoquímicos principalmente, así como geológicos y geofísicos, que permitan la detección de áreas anómalas haciendo énfasis en determinaciones en superficie y obtención de información de perfiles de pozos petroleros del área de interés. Estos métodos son propuestos de acuerdo a un modelo de dispersión geoquímica asociada a este tipo de yacimientos, en el cual se considera los elementos más móviles dentro de la serie de desintegración del ^{238}U (Manrique, 2014).

PLAN DE EXPLORACIÓN

Se desarrolló un plan de exploración que consiste en tres etapas, la primera se refiere a la obtención principalmente de la información de PDVSA de ubicación de los pozos en la Faja Petrolífera del Orinoco; adquisición de información de perfilajes de pozos, análisis geológicos – geoquímicos de las posibles rocas fuentes y un mapa geológico – estructural del área de interés y el trazado de fallas en superficie, lo cual se considera como una etapa de bajos costos. La segunda etapa contempla la búsqueda a nivel de semidetalle, de las mineralizaciones de uranio, localizando las capas confinantes por espectrometría gamma, mediciones de Rn, muestreo geoquímico y espectrometría gamma, en suelos cercanos a las fallas, así como análisis de muestras de aguas subterráneas, por lo que se considera una etapa también de bajo costo; la localización de las áreas altamente anómalas puede ser determinada tanto por la información obtenida en las etapas anteriores como por la aplicación de métodos de exploración más costosos, que permitan delimitar mejor los posibles yacimientos, realizando análisis isotópicos de He y Pb en suelos de áreas anómalas, espectrometría gamma y análisis geoquímicos de núcleos de perforación. Por último, diseño de un plan de perforaciones exploratorias en las áreas anómalas más prominentes, a fin de definir si hay concentraciones económicamente rentables de uranio.

CONCLUSIONES

Existen zonas altamente favorables para albergar depósitos de uranio en areniscas del tipo “roll front”, en áreas del Sur de la cuenca Oriental, en la región conocida como Faja Petrolífera del Orinoco, y al Oeste de la misma, ya que según este modelo existen las condiciones geológicas y geoquímicas adecuadas para su formación, roca fuente de uranio, transporte del uranio, precipitación y preservación.

El plan de exploración de uranio es viable, ya que se cuenta con el recurso humano calificado en la materia, se puede disponer de información geológica, geoquímica, geofísica y de perfiles de pozos petroleros, en el área de interés, por lo que se propone llevar a cabo este plan entre las universidades y las instituciones estatales competentes, en este caso PDVSA, INTEVEP, Ministerio de Petróleo y Minería, Ministerio de Energía Eléctrica, entre otros, quienes tienen el deber y la responsabilidad de hacer un inventario de nuestros recursos energéticos.

La cuenca Oriental de Venezuela, pudiese ser considerada como una cuenca energética, ya que además de contener importantes reservas de crudo, contiene gas y carbón, y podría ser una provincia uranífera, la cual la convertiría en un área muy importante para los recursos energéticos de nuestro país, similar a cuencas petrolíferas – uraníferas en otras partes del mundo (cuencas al sur de Texas en Estados Unidos, cuenca Athabasca en Canadá, cuencas en Kazajistán, cuencas en China, cuenca del Golfo de San Jorge y cuenca Neuquina en Argentina).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Dahlkamp F. (2009) Uranium deposits of the world, Part I Typology of uranium deposits: Asia. *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 1-26.
- Manrique J. (2014) Dispersión geoquímica asociada a yacimientos de uranio del tipo interfase oxidación-reducción. *Trabajo de Grado de Maestría, Postgrado en Geoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela*, 1-100.
- Pasquali J., Sifontes R. (2007) Exploración de uranio en Venezuela. *IX Congreso Geológico Venezolano, Universidad Central de Venezuela, GEOS 39*, 74-75.

GEOQUÍMICA DE METALES PESADOS EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES DEL GOLFO DE CARIACO-VENEZUELA

Martínez¹, Gregorio, Marval², Maira, Márquez¹, Aristide Senior¹, William y Rodríguez², Luisa

¹Instituto Oceanográfico de Venezuela, Departamento de Oceanografía, Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre.

²Instituto Universitario de Tecnología-Cumaná, Departamento de Química. E-mail: gmartine@sucre.udo.edu.ve

RESUMEN

La distribución geoquímica de algunos metales pesados (Cd, Cr, Pb y Zn) fue analizada para establecer los niveles de línea base y determinar su movilidad y biodisponibilidad en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco. Los valores promedios para los metales obtenidos fueron Pb 10,32µg/g; Cr 29,11 µg/g; Cd 1,34 µg/g; Zn 118 µg/g. La especiación indicó que el orden de acumulación de metales en las diferentes fracciones del sedimento siguió el orden: Residual>oxihidróxidos de Fe y Mn > carbonatos > intercambiables. Los valores de los factores de enriquecimiento combinados con los resultados de especiación confirmaron la influencia antropogénica en el siguiente orden Zn>Cr>Cd>Pb. Los valores promedio de pérdida a 550°C y carbonatos son de 5,89% y 33,95% caracterizando a la fracción sedimentaria como calcarenítica. Estos sedimentos contienen 77,59% de Arena; 18,78% Limo y 3,92% de Arcilla que describen una textura como areno-limo-arcillosa, encontrándose en general una mayor concentración de los elementos en las estaciones con mayor porcentaje de limo y arcilla.

Palabras clave: *Geoquímica, especiación, Factor de enriquecimiento.*

ABSTRACT

The geochemical distribution of some heavy metals (Cd, Cr, Pb and Zn) were analyzed to establish baseline levels and determine their mobility and bioavailability in the surface sediments of the Gulf Cariaco. The average values were obtained for metals Pb 10,32µg / g; Cr 29.11 ug / g; Cd 1.34 ug / g; 118 mg Zn / g. Speciation indicated that the order of accumulation of metals in different sediment fractions followed the order: residual> Fe and Mn oxyhydroxides> carbonates> interchangeable. The values of the enrichment factors combined with the results of speciation confirmed the anthropogenic influence in the order Zn> Cr> Cd> Pb. The average loss values at 550 ° C and carbonates are 33.95% and 5.89% characterize sedimentary fraction as calcarenitic. These sediments contain 77.59% of Arena; 18.78% and 3.92% Limo Clay describing a texture like sand-silt-clay, being in general a higher concentration of the elements in the stations with the highest percentage of silt and clay.

Keywords: *geochemistry, speciation, enrichment factor.*

INTRODUCCIÓN

La problemática del Golfo de Cariaco se encuentra directamente relacionada con todas las actividades que se llevan a cabo en su cuenca. Este es uno de los cuerpos de agua más ricos de Venezuela producto de su elevada productividad primaria, lo cual da origen a la gran abundancia sardinera del Golfo. En la actualidad, es necesario conocer el estado ambiental del Golfo por la gran riqueza pesquera que representa, y por los proyectos que están planteados a mediano y largo plazo para el desarrollo industrial de la zona, como el puente entre Cumaná y Araya; parte del proyecto de unión con Margarita, un gasoducto, un puerto mineralero, granjas para la producción de peces y camarones y diferentes proyectos turístico y recreacionales. Este cuerpo de agua es muy frágil y su uso requiere de un manejo adecuado. Por esto es fundamental realizar los estudios de sus características físicas y químicas, que servirán para su conocimiento, protección y uso. En el sector oriental del Golfo de Cariaco se han realizados estudios sólo de la concentración total de metales, por esta razón, además de determinar el contenido total de los elementos, es necesario realizar extracciones parciales mediante un proceso de extracción en cuatro pasos (Izquierdo et al., 1997; Roux et al., 1998; Villaescusa-Celaya et al., 1997).

MATERIALES Y MÉTODOS

El muestreo de sedimentos superficiales fue realizado durante el mes de diciembre de 2007, con una draga Petersen de 0,16 m² de área. Las muestras de sedimentos fueron colocadas en bolsas de polietileno y conservadas a -20°C hasta su procesamiento. La determinación de la especiación de los metales pesados, fue realizada mediante un proceso de extracción en cuatro pasos (Izquierdo et al., 1997; Roux et al., 1998; Villaescusa-Celaya et al., 1997). La metodología basada en la especiación de metales pesados ha sido utilizada en trabajos realizados en los últimos años por diferentes autores en diferentes áreas estudio (Velásquez, 2005; Aguilera, 2005; Martínez, 2006).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La especiación química de los metales pesados en los sedimentos del Golfo de Cariaco sigue el siguiente orden: Residual>Oxihidroxidos Fe-Mn>Carbonatos>Intercambiables lo cual indica un marcado origen litogénico de los elementos en la zona que están formando parte de aluminosilicatos y estructuras cristalinas de la fracción sedimentaria. El plomo fue el único elemento en no presentarse en la fase residual lo cual es indicativo de la presencia despreciable del metal en los minerales que componen la matriz sedimentaria en el Golfo de Cariaco.

Los mayores contenidos de cadmio están ubicados hacia la parte este de la zona de estudio, especialmente hacia la costa norte con un contenido de limo de 49,97% y de arena (43,36%). Este metal no fue detectado hacia la entrada del golfo y la sección central donde dominan las arenas con un 97%. El cadmio está presente en las fracciones de intercambiable (14,5%), carbonatos (14,5%), oxihidroxidos de Fe y Mn (35,9%) y residual (30,6%).

En el caso del Cr, la menor concentración fue de 1,80µg/g en la estación 22 ubicada frente a la zona de descarga del Aliviadero del río Manzanares donde se encuentra un alto porcentaje de arena (98,92%). El contenido del metal en el área de estudio está mayormente asociada a la fracción de oxihidroxidos de Fe y Mn con un 51,2%, luego a la fase residual con un 45,8% y finalmente con un 3% asociado a los carbonatos. La presencia del cromo en los oxihidroxidos de hierro y manganeso esta íntimamente relacionada con la eficacia de adsorción del metal en los óxihidróxidos de hierro y manganeso. Rovira (1993) indica que en los sedimentos los hidróxidos metálicos son uno de los factores fisico-químicos ambientales que modifican los factores inherentes al metal y controlan su contenido en fracciones sedimentarias.

Las mayores concentraciones de Cr están ubicadas en la parte este de la zona de estudio estando el valor más alto en la estación 36 seguido por la 35 ubicadas en el transecto central del ecosistema, con un valor promedio de 10,32 µg/g, superior a 5,00µg/g para sedimentos no contaminados (Sadiq, 1992), debido a la intervención del hombre en este ecosistema marino. La concentración del metal oscila entre 1,35µg/g a 7,95µg/g en la fracción asociada a los carbonatos correspondientes a un 39% y 1,60µg/g a 14,36µg/g en la fracción de óxihidróxidos de hierro y manganeso que abarca un 61%. El plomo no fue detectado en la fracción de iones intercambiables, materia orgánica y fracción residual. La asociación de plomo a los óxidos de hierro y manganeso es bien reportada por Sadiq (1992) quien indica que tanto en ríos como en mares, los hidróxidos de hierro constituyen una "carga eléctrica activa" que origina la adsorción del metal en fase sólida en los ecosistemas marinos. Por otro lado, la asociación de plomo a carbonatos como a los óxidos de hierro y manganeso puede relacionarse con condiciones anaeróbicas y pH en torno a 7 que favorecen la formación de complejos de este elemento con ligandos orgánicos, óxidos y arcillas.

El comportamiento del zinc es bien particular, siendo inverso al del resto de los metales, ubicándose sus mayores proporciones en la zona de la entrada del Golfo de Cariaco, donde hay mayores porcentajes de arena y menores proporciones de limo-arcilla. El promedio de zinc fue de 117,41µg/g. El Zn se determinó en la fracción intercambiable entre no detectado (ND) a 2,02µg/g que corresponde a 0,36%; no detectado (ND) a 26,08µg/g en los carbonatos con un 4,72%; 22,5µg/g a 166,5µg/g y un 66,20% en los oxihidroxidos de Fe y Mn y concentraciones que van desde 3,27µg/g a 148,11µg/g y un 28,72% correspondiente a la fase residual. Martínez (2006) indica que el zinc en los sistemas marinos existe como un ión cargado positivamente y, por consiguiente, tiende a absorberse en las superficies cargadas negativamente que están presentes en los sedimentos. Dentro de estas superficies las más importantes son las arcillas, materia orgánica y oxihidróxidos de Fe y Mn.

REFERENCIAS

- Aguilera, D. 2005. Evaluación geoquímica de los sedimentos superficiales de las bahías este y oeste del Morro de Puerto Santo, estado Sucre, Venezuela. Tesis de Post-Grado. MSc. Oceanografía Química. U.D.O. Cumaná, Venezuela. 106pp.
- Izquierdo, C.; Usero, J. & Gracia, I. 1997. Speciation of heavy metals in sediments from salt marshes on the southern atlantic coast of Spain. *Mar. Pollut. Bull.*, 34 (2): 123-128
- Martínez, G. 2006. Contaminación por metales pesados en sedimentos superficiales de seis regiones marino-costera del oriente de Venezuela. Trabajo de Ascenso presentado como requisito parcial para optar a la categoría de profesor asociado. Universidad de Oriente. 84pp.
- Roux, L.; Roux, S. & Appriou, P. 1998. Behaviour and speciation of metallic species Cu, Cd, Mn and Fe during estuarine mixing. *Marine Pollution Bulletin*, 36 (1): 56-64.
- Villaseca-Celaya, J.; Gutiérrez, E. & Flores, G. 1997. Metales pesados en fracciones geoquímicas de sedimentos de la región fronteriza de Baja California, México, y California, EUA. *Ciencias Marinas*, 23 (1): 43-70.
- Sadiq, M. 1992. *Toxic Metal Chemistry in Marine Environments*. Marcel Dekker Inc., New York: 389 pp.

ESTUDIO FÍSICO Y MINERALÓGICO DEL YACIMIENTO DE CAOLÍN KM 88, ESTADO BOLÍVAR, VENEZUELA

Martínez, Francis¹, Reátegui, Katya¹, Bastos, Vannesa²

¹*Instituto de Ciencias de la Tierra, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela*

²*Instituto de Tecnología Venezolana para el Petróleo (INTEVEP), Los Teques, Venezuela, francismartinez214@hotmail.com*

RESUMEN

La caracterización del caolín del depósito Km 88 del estado Bolívar, Venezuela se debe a la necesidad de identificar y caracterizar los recursos minerales y energéticos presentes en el país que puedan ser utilizados potencialmente en la industria petrolera. Los ensayos analíticos realizados para la caracterización fueron: porcentaje de humedad, pérdida por ignición, gravedad específica, área superficial y distribución granulométrica; la mineralogía se estudió por difracción de rayos X (DRX) y una lupa binocular. Los resultados obtenidos señalan que el caolín del Km 88 está constituido en un 56,38% por minerales tamaño limo-arcilla de alta cristalinidad y angulosidad, cuya fase mineral principal es la caolinita. El 43,62% del caolín, lo conforma minerales tamaño arena gruesa a limo grueso, cuya fase mineral predominante es el cuarzo y como minerales accesorio presenta zircón, hematita y magnetita. En cuanto a su origen, el yacimiento del Km 88 fue desarrollado *in situ*, pues no presenta evidencia de transporte, adicionalmente, la presencia de minerales secundarios como caolinita (con una alta cristalinidad), en conjunto a la presencia de cuarzo (altamente anguloso y en vetas) en fracciones menores a 0,045mm, conlleva a inferir que este yacimiento fue producto de alteración hidrotermal.

Palabras Claves: *Caracterización, Caolín, Caolinita.*

ABSTRACT

The objective this research project was to characterize the kaolin deposit Km 88, Bolivar State, Venezuela. To carry out this work, various tests were made, such as: moisture content, loss on ignition, specific gravity, surface area and particle size distribution (for physical characterization); X-ray diffraction and the use of a binocular microscope for mineralogical study. The results indicate that kaolin from deposit consist of 56.38% in silt-clay size minerals with high crystallinity and angularity, also, the main mineral phase is kaolinite and less abundant are quartz and illite. While that the 43.62% of kaolin sample, his formed by particle size between silt and sand, in which quartz is the predominant mineral phase and as accessory minerals has zircon, hematite and magnetite. The kaolin deposit from 88 km was developed in situ, because does not have evidence of transport, in addition, the presence of secondary minerals as kaolinite (with a high crystallinity), together with the presence of quartz (highly angulated in veins) in smaller fractions to 0.045 mm, leads to infer that the origin of this deposit was hydrothermal alteration.

Keywords: *Characterization, kaolin, kaolinite.*

INTRODUCCIÓN

En Venezuela todos los depósitos comerciales de caolín se ubican a lo largo de una extensa zona de Bolívar nororiental, asociados con rocas precámbricas intensamente meteorizadas y lateritizadas. Tres grandes áreas poseen las reservas más importantes de caolín, siendo los siguientes: los depósitos ubicados al oeste del río Caroní donde se ubican cuatro yacimientos de caolín de calidad comercial, La Margarita, San Rafael, Santa Rita y Nuevo Mundo, la región de Upata y la del Km 88 (PDVSA Intevep, 1997). El caolín es utilizado como materia prima por las industrias de refractarios, cerámica, papel, pintura, caucho, adhesivos, insecticidas, farmacia, tinta y plásticos (López et al., 2003). Asimismo, investigaciones destinadas a desarrollar productos requeridos por la industria petrolera empleando materia prima nacional ha identificado el uso potencial del caolín en diferentes sectores relacionadas a las operaciones de perforación y producción de crudo y gas natural. Debido a esto existe el interés de identificar y caracterizar los recursos minerales y energéticos presentes en el país. Según estudios de la empresa transnacional RUSCAOLIN, Venezuela posee en el estado Bolívar 40 millones de toneladas de caolín en reserva (MIBAM, 2009), es por ello que este trabajo plantea determinar las características físicas y mineralógicas del caolín presente en una de las regiones enriquecidas en este mineral ubicado en la Región del Km 88, estado Bolívar Venezuela.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras de caolín fueron recolectadas en 4 secciones del depósito del Km 88 del estado Bolívar, las cuales fueron seleccionadas de forma aleatoria debido a la homogeneidad del depósito. En cada sección se recolectaron

25 Kg de caolín dando un total de 100 Kg de muestra. Estas 4 muestras fueron homogenizadas, y la muestra resultante fue cuarteada múltiples veces hasta obtener 25 Kg, los cuales fueron tamizados vía húmeda (empleando un tamiz de 325 mallas) y secados. Posteriormente, la fracción obtenida (<325 mallas) fue cuarteada múltiples veces empleando un cuarteador universal de Jones obteniendo una muestra de 300 g, a partir de la cual se tomaron todas las alícuotas para los análisis físicos y mineralógicos. El porcentaje de humedad y la pérdida por ignición fueron evaluados por análisis gravimétrico a través del método por volatilización a 100 °C y calcinación a 1000 °C, respectivamente. Para la gravedad específica se empleó un picnómetro de Helio; la distribución del tamaño de partícula se analizó con un dispersómetro láser y por último el área superficial específica se midió por el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) mediante adsorción de nitrógeno. Para conocer la composición mineralógica de la muestra se utilizó la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) y una lupa de 50X.

RESULTADOS Y DISCUSION

La distribución granulométrica, muestra que el caolín del yacimiento del Km 88, es maduro o muy desarrollado, debido a que el 56,38% del material (fracción <325 mallas) está conformado por partículas tamaño limo-arcilla, en las cuales predominan las propiedades de la fase mineral caolinita, puesto que estas se encuentran dentro del valor teórico establecido para dicho mineral (porcentaje de humedad $19,72\% \pm 0,38$, gravedad específica $2,63\text{g/mL} \pm 0,01$ y pérdida por ignición $13,01\% \pm 0,02$). Su baja área superficial ($14,81\text{m}^2/\text{g} \pm 0,02$) permite inferir que la caolinita presente está conformada por cristales bien desarrollados cuyo ordenamiento interno es alto. El 43,62% restante del caolín, está conformado por partículas tamaño arena gruesa a limo grueso, cuya composición predominante es cuarzo (identificado en muestra de mano por sus características mineralógicas) y otros minerales resistentes oscuros. Los resultados obtenidos a través de DRX muestran que las principales fases minerales que constituyen al caolín del Km 88 son cuarzo (mayoritario en la fracción >325 mallas), caolinita (mayoritaria en la fracción <325 mallas). Con la lupa se identificaron, en la fracción mayor a 325 mallas, magnetita, zircón y hematita como minerales accesorios. La génesis de esta asociación de minerales (principalmente cuarzo y zircón) está relacionada a rocas ígneas de composición félsica, como los granitos (Cornelis y Hurlbut, 2001). Por lo tanto, es posible inferir que la roca que dio origen al caolín presente en el yacimiento del Km 88 podría relacionarse a los granitos pertenecientes al complejo de Supamo (González de Juana *et al.*, 1980). Los minerales que componen la muestra de estudio presentan una alta angulosidad, lo que indica que el yacimiento de caolín fue desarrollado *in situ*, esto se apoya con la ausencia de estructuras sedimentarias, con una distribución granulométrica heterogénea y con las diversas vetas de cuarzo que se extienden por todo el yacimiento como relictos, lo que está relacionado con un proceso de alteración hidrotermal.

CONCLUSIONES

- La distribución granulométrica del caolín del Km 88 es heterogénea, cuyo tamaño de partícula predominante se concentra en la fracción arcilla-limo (56,38%) y el 43,62% restante se conforma por minerales tamaño arena gruesa a limo grueso.
- El caolín del Km 88 está conformado por minerales tamaño limo-arcilla de alta cristalinidad y angulosidad, cuya fase mineral principal es la caolinita y por minerales tamaño arena gruesa a limo grueso, cuya fase mineral predominante es el cuarzo y como minerales accesorio presenta zircón, hematita y magnetita.
- El yacimiento del Km 88 está conformado por caolín, generado a partir de un proceso de alteración hidrotermal (meteorización *in situ*) de un protolito de composición ígnea, específicamente del Complejo Supamo.

REFERENCIAS

- Cornelis, K, y Hurlbut, C.S. 2001, Manual de Mineralogía (Basado en la obra de J.D. Dana). Editorial Reverté. Barcelona. 679 p
- González De Juana, C., Picard, X. y Iturralde, J.M. (1980) Geología de Venezuela y de sus cuencas petrolíferas. Ed Foninves. Caracas. 1031p.
- López, V., Ascanio, G., Guerrero, V. (2003). Rocas Industriales de Venezuela. Fundacite Aragua. Caracas. 109 p.
- MIBAM (2009) Caolín Venezolano el mejor del mundo. En: Paréntesis. Análisis y reflexiones sectoriales. Tercera edición. [Documento pdf en línea]. Disponible en: <<http://www.mibam.gob.ve/portal>> [Consulta, noviembre. 2011]
- PDVSA Intevp (1997). Código Geológico de Venezuela. Disponible en: <http://www.pdvsa.com/lexico/museo/minerales/caolin.htm>. [Documento pdf en línea]. [Consulta, noviembre. 2011]

ESTUDIO GEOQUÍMICO DEL C, N, S EN LOS SEDIMENTOS DE FONDO DE LA LAGUNA DE TACARIGUA, EDO. MIRANDA, VENEZUELA

Meléndez, Williams, Brum, Marta, Montero, Ramón, Malaver, Nora² y Rodríguez, María²

¹*Instituto de Ciencias de la tierra, Universidad Central de Venezuela, Caracas. william.melendez@ciens.ucv.ve*

²*Instituto de Zoología y Ecología Tropical, Universidad Central de Venezuela, Caracas.*

RESUMEN

Se determinó la concentración de Carbono Total y Orgánico (CT y CO), Nitrógeno (N) y Azufre (S) en la fracción limo-arcilla, en 41 muestras de sedimentos de fondo del Parque Nacional Laguna de Tacarigua, en los periodos de marzo de 2010, marzo de 2011 y agosto de 2011. Los resultados obtenidos indican que los valores de CT, oscilaron entre 1,37% y 10,23% para marzo de 2010; 1,26% y 11,08%, para marzo de 2011; y para agosto de 2011, osciló entre 1,09% y 9,37%. En cuanto a CO sus valores oscilaron entre 1,26% y 8,88% para marzo de 2010; de 1,10% y 9,75% para marzo de 2011; y entre 0,88% y 8,53% en agosto de 2011. Esto indica que no hubo una variación temporal ni estacional significativa en los periodos muestreados. Por su parte, las concentraciones de N tampoco mostraron variaciones significativas, las cuales oscilaron entre (0,19% - 0,81%) para marzo 2010; (0,15% - 0,73%) para marzo de 2011; y (0,12% - 0,67%) para agosto de 2011. Las concentraciones de S variaron entre (0,58% - 6,37%), con un valor promedio de 3,28% para marzo de 2010; (0,94% - 15,54%) con un promedio de 4,67% para marzo de 2011; y por último (0,13% - 12,13%) con un promedio de 4,33% para el mes de agosto de 2011. La relación C/N mostró un valor promedio de 9,61, lo que permitió establecer el origen de la materia orgánica, derivada de fitoplancton, en gran medida algas, así como materia orgánica proveniente de manglares.

Palabras Claves: *carbono; nitrógeno; Laguna de Tacarigua*

ABSTRACT

Concentration and Total Organic Carbon (CT and CO), nitrogen (N) and sulfur (S) in the silt-clay fraction, in 41 samples of bottom sediments of the Laguna de Tacarigua National Park in March periods was determined 2010, March 2011 and August 2011 the results indicate that CT values ranged from 1.37% to 10.23% in March 2010; 1.26% and 11.08% for March 2011; and August 2011 ranged from 1.09% to 9.37%. As for CO values ranged between 1.26% and 8.88% in March 2010; 1.10% and 9.75% for March 2011; and between 0.88% and 8.53% in August 2011. This indicates that no significant temporal or seasonal variation in the sampled periods. Meanwhile, N concentrations also showed significant variations, which ranged from (0.19% - 0.81%) for March 2010; (0.15% - 0.73%) for March 2011; and (0.12% - 0.67%) for August 2011 S concentrations ranged between (0.58% - 6.37%), with an average value of 3.28% in March 2010; (0.94% - 15.54%) with an average of 4.67% for March 2011; and finally (0.13% - 12.13%) with an average of 4.33% for the month of August 2011. The C / N ratio showed a mean value of 9.61, which allowed to determine the origin of organic matter derived from phytoplankton largely algae and organic matter from mangroves.

Keywords: *sediments; carbon; nitrogen; sulfur; Laguna de Tacarigua.*

INTRODUCCIÓN

Las lagunas costeras constituyen un conjunto de ambientes naturales geográficamente desarrollados en la interfase continente-oceano, que se caracterizan por poseer una gran biodiversidad, por lo que son muchas las riquezas naturales que proporcionan sus ecosistemas. Por otro lado, sirven para la recreación, turismo y deporte. Estas características han llevado al crecimiento demográfico de los asentamientos humanos situados en estas zonas. De especial interés en este trabajo, es la Laguna de Tacarigua, ubicada en el Estado Miranda, al centro norte de Venezuela, dominada por bosques de manglar y bosques secos. Esta Laguna ha sido evaluada desde el punto de vista de la calidad de sus aguas (Díaz, 2011), así como estudios dirigidos a la determinación de metales pesados asociados a los sedimentos de fondo (González, 2012). Sin embargo, no existe información en lo que concierne a la materia orgánica; la cual interviene en el suministro de elementos nutritivos, en particular la liberación de carbono, nitrógeno, y azufre, lo que justifica la necesidad de estudiar geoquímicamente estos elementos, siendo este el objetivo principal de esta investigación.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se realizaron tres campañas de muestreo: marzo de 2010 (13 puntos), marzo de 2011 (13); y agosto de 2011(15). Los sedimentos se capturaron utilizando una draga marca Petersen (1 Kg de sedimentos). Las muestras fueron tamizadas en húmedo (<63µm) y secadas a temperatura ambiente. El carbono total (CT) fue determinado en un equipo analizador marca LECO modelo C-144, al igual que el carbono orgánico (CO) previo ataque con HCl 1M. El carbono inorgánico (CI) se determinó por diferencia entre el CT y CO. Asimismo, la concentración de azufre (S), fue obtenida a través de un analizador marca SC-432, mientras que el N fue determinado por el método de Kjeldahl, modificado por Jackson (1976).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las concentraciones de CO variaron entre (1,26% y 8,88%) con un promedio de 3,55% para el periodo marzo de 2010; de (1,10% y 9,75%) con un promedio de 4,08% para marzo de 2011; y (0,88% y 8,53%) con un promedio de 3,61%, para agosto de 2011. Lo que indica que no hubo una variación significativa, ni temporal ni estacional. Los valores más bajos de CO (1-3%), se encontraron hacia la zona occidental de la laguna, esto puede ser debido a la mezcla continua de agua que ocurre en esta zona por la entrada de caños de agua dulce como el Madre Casañas, El Mono, Pirital y Las Lapas así; como la entrada de agua salada proveniente del mar, a través de La Boca; lo que permite una mayor oxigenación y por lo tanto una menor preservación de la MO. Por otra parte, hacia la zona oriental de la laguna, los valores aumentan entre 4-10%, esto se debe a que existe una alta proporción de materia orgánica en el suelo proveniente de los manglares, así como en los microorganismos que habitan en éstos, y que por encontrarse en un ambiente sedimentario caracterizado por tener baja energía y baja concentración de oxígeno, inhibe la oxidación de la materia orgánica, permitiendo así su acumulación y preservación. Asimismo, en periodo de lluvia aumentan las aguas de escorrentía que drenan a la laguna y transportan sedimentos de las zonas y la vegetación adyacente, lo cual aumenta la concentración de CO en la zona de Marapatá. Las concentraciones de CI indican que, para el mes de marzo de 2010 los valores oscilaron entre 0,11% y 1,34% con un promedio de 0,49%; mientras que para marzo de 2011 fue de 0,05% y 2,31% con un promedio de 0,62%; seguidamente para agosto de 2011 los valores de CI oscilaron entre 0,09% y 1,99% con un promedio de 0,77. De igual manera que en el caso de CO, los valores más bajos entre 0,10-0,40% están espacialmente ubicados hacia la zona occidental de la laguna, probablemente debido al aumento de energía en esta zona puede transportar el material carbonatado hacia las zonas de más baja energía. Las concentraciones de N correspondientes a los tres periodos de muestreo, oscilaron entre 0,19% y 0,81% con un promedio de 0,38% para marzo de 2010; 0,15% y 0,73% con un promedio de 0,37% para marzo de 2011 y finalmente 0,12% y 0,67% con un promedio de 0,39% para agosto de 2011. Es importante señalar que la MO es la principal fuente de nitrógeno, el cual es liberado por la acción de microorganismos que la descomponen; en ese sentido, al disminuir su acumulación, disminuye la concentración de nitrógeno. Este comportamiento no se observa en los caños El Mono y Pirital donde las concentraciones de N estuvieron alrededor de 0,6%. El origen de este aumento podría ser atribuido a las actividades agrícolas y ganaderas que se desarrollan en estas zonas, donde el uso de fertilizantes que contienen compuestos nitrogenados es una práctica común en estas actividades. Puesto que el nitrógeno puede ser tanto de origen autóctono, por la producción fitoplanctónica, como alóctono, por las escorrentías y aguas servidas, los asentamientos urbanos podrían incrementar la concentración de nitrógeno en el sistema por el aporte de aguas residuales domésticas, agropecuarias e industriales. Sin embargo todo parece indicar que los manglares y las algas son la fuente primordial de nitrógeno en este ecosistema, ya que se observa que en la zona oriental de la laguna, caracterizada por la presencia de bosques de manglar, se obtuvieron las mayores concentraciones de nitrógeno, atribuyendo su posible fuente a esta vegetación adyacente. La relación C/N obtenida (9,1) de igual forma lo confirma. Las concentraciones de S variaron entre 0,58% y 6,37%, con un valor promedio de 3,28% para marzo de 2010; 0,94% y 15,54% con un promedio de 4,67% para marzo de 2011; y por último 0,13% y 12,13% con un promedio de 4,33% para el mes de agosto de 2011. González (2009).

REFERENCIAS

- Díaz S. (2012). Estudio de la calidad del agua del humedal costero, Laguna de Tacarigua, Edo. Miranda, Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. UCV. p.147.
- González F. (2009). Estudio geoquímico de los elementos C, N y P en los sedimentos de fondo, depositados en el Golfete de Cuare, Estado Falcón. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. UCV. p. 94

DETERMINACION DE Al, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn y Pb EN LAS AGUAS QUE DRENAN LA CUENCA DEL RIO TUY, VENEZUELA

Meléndez, Williams, Barrios, Carlos y Yáñez Carlos

Instituto de Ciencias de la Tierra, Universidad Central de Venezuela, Caracas. william.melendez@ciens.ucv.ve

RESUMEN

Se realizó un estudio geoquímico en muestras de aguas de la Cuenca del Río Tuy, con el propósito de determinar la evolución del grado de contaminación que presenta este importante cuerpo de agua en los últimos 20 años. Durante el muestreo fueron realizadas mediciones en campo de los parámetros pH, conductividad, temperatura y alcalinidad; las muestras fueron filtradas a 0,45 μm y determinadas las concentraciones de Al, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn y Pb. Los resultados obtenidos indican que Fe con valores entre 40 y 319 $\mu\text{g/L}$ y Mn que va desde 1,6 $\mu\text{g/L}$ hasta 436,8 $\mu\text{g/L}$, presentan valores altos de concentraciones en Quebrada Cúa, Qda Guayas y Río Ocumarito, atribuido a las actividades industriales y domésticas. El resto de los elementos presentan concentraciones dentro del límite para aguas naturales cuyo valor es de 10 $\mu\text{g/L}$ (Hem, 1985), lo que indica que estos elementos deben estar concentrados en las fases de sólidos suspendidos y sedimentos.

Palabras claves: *Río Tuy, contaminación, sólidos disueltos, metales traza*

ABSTRACT

A geochemical study was performed on water samples from the Tuy River basin, in order to determine the evolution of the degree of contamination that presents this important body of water in the last 20 years. During sampling were performed field measurements of the parameters pH, conductivity, temperature and alkalinity; samples were filtered to 0.45 microns and certain concentrations of Al, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn and Pb. The results indicate that trace metals mostly presented the highest concentrations in the Guaire, Charallave and Caucagua, River, corroborating the high contamination present these tributaries. The concentrations of elements such as Al, Fe and Mn showed the highest values in Guayas and Cua, probably attributed to industrial activities and domestic.

Key words: *Tuy River, contamination, dissolved solids, trace metal*

INTRODUCCIÓN

Los ríos son cuerpos de agua de gran importancia ecológica, ya que en éstos conviven una gran variedad de especies, entre las que se encuentran organismos fotosintéticos como las algas, musgos, plantas acuáticas, así como diversas cantidades y tipos de peces. De igual forma estos cuerpos son fuentes principales de agua dulce, para uso doméstico, industrial, agrícola y recreativo. El continuo y acelerado crecimiento poblacional, industrial y agrícola, ha convertido a estos sistemas en receptores de grandes cantidades de desechos. Las actividades domésticas contribuyen a través de la incorporación de jabones, detergentes, restos de alimentos, grasas y excreciones humanas. Así mismo, las industrias influyen de manera importante a través de los vertidos químicos (Bailarón, 2002). Por otro lado, las faenas agrícolas aportan elementos provenientes de los fertilizantes, los pesticidas y las industrias procesadoras de alimentos. La presencia y comportamiento de estos elementos dependerá en gran medida de parámetros fisicoquímicos como el pH, Eh, el oxígeno disuelto y la temperatura. (Dómenech, 2006). Los ríos tienen la capacidad de autopurificarse y lo hacen a través de mecanismos fisicoquímicos tales como intercambio iónico, adsorción, acomplejamiento, floculación y coprecipitación, entre otros (Blanco, 2007). Sin embargo, a causa del gran número de actividades que se desarrollan en las zonas cercanas a los ríos, la capacidad de recuperación de éstos disminuye, alterando la composición natural de los mismos, contaminando sus aguas, y rompiendo el equilibrio ecológico. Las investigaciones realizadas en la década de los años 80 en la cuenca del Río Tuy, no sólo mostraron un alto índice de contaminación en su cauce sino también de algunos de sus principales afluentes, esto como consecuencia de las actividades industriales, domésticas y agrícolas que se desarrollan en la cuenca (Yáñez, 1980). No obstante, desde entonces poco se conoce del estado actual del sistema, particularmente en la fase de sólidos disueltos, lo que permite resaltar la importancia de que al conocer estas condiciones de la cuenca, se tendrá información acerca de los cambios que han influido sobre el grado de contaminación, considerando que hoy en día el incremento poblacional e industrial de la zona ha sido un factor relevante.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se establecieron 36 puntos de muestreo, ubicados a lo largo del Río Tuy desde su nacimiento en la Colonia Tovar, estado Aragua, hasta la desembocadura en Boca de Paparo, estado Miranda; así como en sus afluentes más importantes. Estos se seleccionaron de acuerdo a los análisis químicos de trabajos previos, la litología de la zona, las vías de acceso y las actividades domésticas, agrícolas e industriales allí realizadas. La captación, filtración a través de 0,45 μm y el almacenamiento de las muestras en envases de polietileno (1 L), se realizó en febrero de 2010. Para la determinación de Al, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn y Pb fue necesario la preconcentración de las muestras recolectadas, evaporando desde 1000 mL de muestra filtrada hasta 50 mL; para ello, se empleó una plancha de infrarrojo de acuerdo con la metodología indicada por Reyes (1999), aumentando de esta manera la concentración de los metales a analizar por encima de los límites de detección de la técnica espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma inductivamente acoplado (ICP-AES).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En general, la baja concentración de Al (9,3 $\mu\text{g/L}$ a 87,8 $\mu\text{g/L}$) y Fe (40 a 50 $\mu\text{g/L}$) encontradas en las muestras se atribuye a que de acuerdo con los diagramas de estabilidad de dichos elementos, a pH entre 6 y 8, las especies que predominan están en estado sólido, por lo cual estos elementos estarán en mayores concentraciones en la fase de sólidos suspendidos y sedimentos. A diferencia del Fe en las zonas de Quebrada Cúa (80,6 $\mu\text{g/L}$), Qda Guayas (319,4 $\mu\text{g/L}$) y Río Ocumarito (38,9 $\mu\text{g/L}$), donde por estar asociado a una zona de acumulación de desechos urbanos, se encuentra en la fase soluble formando complejos organometálicos. Las concentraciones de Mn están en un intervalo que oscila desde 1,6 $\mu\text{g/L}$ hasta 436,8 $\mu\text{g/L}$. Este último valor correspondientes al sector de Panaquire estaría formando complejos con la materia orgánica, permitiendo la predominancia de la forma soluble de este metal (Marín, 2003). Igual comportamiento fue observado por Yanes (1980) en Qda. Guayas (220 $\mu\text{g/L}$) y Qda. Cúa (331 $\mu\text{g/L}$). El Cu varía desde 0,7 $\mu\text{g/L}$ hasta 6,5 $\mu\text{g/L}$, encontrándose por debajo de la concentración promedio de 10 $\mu\text{g/L}$ (Hem, 1985); sin embargo, estos valores son reportados para aguas que incluye sólidos disueltos y sólidos suspendidos y no específicamente fase de sólidos disueltos (Murgel, 1984). El Zn también presentó un comportamiento muy similar al Cu, cuyo intervalo de concentraciones en las muestras fue de 0,2 $\mu\text{g/L}$ a 5,4 $\mu\text{g/L}$. Igual que el Cu, los máximos valores fueron encontrados en el Río Guaire y en Santa Teresa del Tuy, atribuyendo esto a las aguas domésticas, ya que la mayoría de las tuberías son elaboradas de hierro galvanizado (Murgel, 1984). El Zn está presente en fungicidas (Murgel, 1984), lo cual explica los incrementos en las zonas cercanas a la desembocadura. De igual manera los valores estuvieron por debajo del intervalo promedio para aguas de 5 a 45 $\mu\text{g/L}$ (Hem, 1985). En cuanto al Ni, este elemento presenta altas concentraciones en las zonas de Lagartijo (7,1 $\mu\text{g/L}$), Araguita (7,3 $\mu\text{g/L}$) y en las zonas cercanas a la desembocadura El Samán (8,8 $\mu\text{g/L}$) y Boca de Paparo (7,2 $\mu\text{g/L}$). Estos valores se deben probablemente a las actividades domésticas desarrolladas en las zonas medias y a las industrias que pueden aportar Ni, al igual que la agricultura en las zonas cercanas a la desembocadura. Para el Pb el intervalo de concentraciones va desde 0,3 $\mu\text{g/L}$ a 2,9 $\mu\text{g/L}$. Este elemento proviene del polvo de la calle originado a partir de las partículas emitidas por la combustión de la gasolina con Pb (Murgel, 1984), así como también proviene del humo de cigarrillos, actividades que ocurren principalmente en las grandes ciudades donde existe una mayor afluencia vehicular. Sin embargo estos valores se consideran bajos en aguas, ya que el aporte como se indicó anteriormente proviene de material particulado, por lo que debe concentrarse en sólidos suspendidos y en sedimentos. Los valores de concentración de cobalto fueron muy bajos entre 0,1 $\mu\text{g/L}$ y 0,8 $\mu\text{g/L}$, ya que este elemento suele estar coprecipitado por óxidos de manganeso y hierro (Hem, 1985).

REFERENCIAS

- Bailarón L. (2002) *Gestión de Recursos Hídricos*. UPC Barcelona, 488 pp.
- Blanco J (2007) *Concentración y Distribución de Metales Pesados en Sólidos Suspendidos del Río Guaire*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Departamento de Geoquímica. Caracas, 86 p.
- Dómenech, X. (2006) *Química Ambiental de Sistemas Terrestres*. Editorial Reverté. Barcelona, 237 pp.
- Hem, J. (1985) *Study and Interpretation of the chemical characteristics of Natural Water*. U. S. Geological Survey. Tercera Edición. USA, 210 p.
- Murgel, S. (1984) *Limnología sanitaria. Estudio de la polucion de aguas continentales*. Secretaria general de la OEA. Programa regional de desarrollo científico y tecnológico. Monografía n° 28. Washington. 79 p
- Yáñez, C. (1980). *Estudio Geoquímico de la Cuenca del Río Tuy-II (Al, Si, Cu, Zn, P y Mo)*. Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Escuela de Química, Facultad de Ciencias. Caracas, 105 p.

CARACTERIZACIÓN DE ÁCIDOS HÚMICOS Y FÚLVICOS PRESENTES EN LOS SEDIMENTOS DE FONDO DE LA CUENCA DEL RÍO TUY, VENEZUELA

Meléndez, Williams¹, López Raúl¹, y Barrios Carlos¹

¹*Instituto de Ciencias de la Tierra, Universidad Central de Venezuela, Caracas. william.melendez@ciens.ucv.ve*

RESUMEN

Los ácidos húmicos (AH) y fúlvicos (AF) asociados a los sedimentos de fondo en la cuenca del Río Tuy, fueron caracterizadas con la finalidad de establecer diferencias o similitudes entre zonas contaminadas y no contaminadas dentro de la cuenca y determinar posibles cambios respecto a la información aportada por anteriores autores. Se recolectaron y estudiaron muestras de sedimentos (< 0,125 mm), en cuatro puntos a lo largo del Río Tuy, además de tres afluentes contaminados y uno no contaminado, a partir de las cuales se extrajeron las fracciones de AH y AF por el método ácido-base. Luego, se realizó un análisis elemental de C y N en las fracciones de AH y AF extraídas, y analizadas por IRFT-AT y UV/Visible, esto último con el fin de obtener las relaciones E4/E6. Por último, se determinó la acidez total, grupos COOH y OH fenólicos. Los resultados obtenidos indican que los sitios contaminados, presentan intervalos superiores de C, N y S, indicativo de un posible aumento de la influencia antrópica. AH (38,6%-54,6% de C y 3,3%-4,9% de N) y AF (41,8%-48,7% de C y 2,9%-7,6% de N), asociado a efluentes industriales, domésticos y agropecuarios por el aumento poblacional en los últimos años. En relación a los espectros de IRFT-ATR, estos no mostraron diferencias en cuanto al tipo de grupos funcionales presentes en AH y AF, pero si mostraron variabilidad en cuanto a la intensidad de las señales, existiendo una mayor proporción de grupos funcionales del material húmico procedente de sitios contaminados. Las relaciones E4/E6 fueron superiores para los AF respecto a AH, indicando un mayor grado de alifaticidad, mientras que para AH estos valores sugieren un alto grado de humificación acompañado de una mayor aromaticidad.

Palabras Claves: *Río Tuy, Contaminación, Sedimentos, Sustancias Húmicas.*

ABSTRACT

Humic acids (HA) and fulvic (FA) associated with bottom sediments in the Río Tuy, were characterized in order to establish differences or similarities between contaminated areas and unpolluted within the watershed and determine possible changes regarding information provided by previous authors. Sediment samples (<0.125 mm) were collected at four points along the Río Tuy, plus three contaminated and one uncontaminated tributaries, from which the fractions of HA and FA were extracted by acid-base method. Then, an elemental analysis of C and N was made in the AH and AF fractions extracted, and analyzed by IRFT-AT and UV / Vis, the latter in order to obtain the relationship E4 / E6 and determining carbon dissolved organic (COD) in the solutions obtained during acid-base extraction. Finally, the total acidity, COOH and phenolic OH groups was determined. The results indicate that contaminated sites, present, indicative of a possible increase of anthropogenic influence upper ranges of C, N and S. AH (38.6% -54.6% C and 3.3% -4.9% N) and AF (41.8% -48.7% C and 2.9% -7.6% N) associated with industrial, domestic and agricultural effluents by the population increase in recent years. Regarding spectra IRFT-ATR, these showed no difference in the type of functional groups present in AH and AF, but showed variability in the intensity of the signals, having a higher proportion of functional groups of humic material from contaminated sites. Relationships E4/E6 were superior to the AF regarding AH indicating alifaticidad greater, whereas AH these values suggest a high degree of humification accompanied by increased aromaticity.

Key words: *Tuy River, Contamination, Humic Substances*

INTRODUCCIÓN

En las zonas adyacentes a la cuenca del Río Tuy ha ocurrido un crecimiento poblacional acelerado, principalmente en el estado Miranda, observándose un aumento entre los años 1990 y 2011 de 235,4 a 336,5 hab/km² respectivamente (Instituto Nacional de Estadística [INE], 2012). Esto ha ocasionado un incremento en la tasa de efluentes de tipo doméstico, industrial y agropecuario que ha ingresado a esta cuenca, considerada por trabajos previos, como un sistema altamente contaminado (Ramírez, 1990; García et al., 1994; Mogollón et al., 1995). Diversos estudios se han realizado en esta cuenca, algunos de ellos enfocados en la caracterización fisicoquímica del agua, así como la distribución espacial, granulométrica y origen de los sedimentos (Yanes,

1980; Ramírez, 1990; Mogollón et al., 1995), también se han llevado a cabo algunos estudios referentes a la fracción de materia orgánica (Meléndez, 1987; García et al., 1994), siendo ésta una fracción importante presente en los sedimentos, ya que a menudo controla las reacciones de óxido-reducción y puede ser útil como índice de contaminación. En relación a esto, Nasser (2012) encontró un aumento de hasta dos veces la concentración de carbono orgánico (Corg) a la reportada por Meléndez (1987) y García et al. (1994) para los sedimentos presentes en la cuenca del Río Tuy, siendo esto indicio de un posible aumento del aporte antrópico en esta zona durante los últimos años. Los principales constituyentes que se encuentran dentro de la fracción de materia orgánica son las sustancias húmicas (SH), las cuales son mezclas complejas y heterogéneas, formadas por reacciones químicas y bioquímicas durante la degradación y transformación de restos de plantas y microorganismos. Además, las SH pueden movilizar iones metálicos mediante la formación de complejos y compuestos orgánicos contaminantes por adsorción.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se recolectaron muestras de sedimentos (< 0,12 mm) en cuatro puntos a lo largo del Río Tuy y cuatro puntos correspondientes a tres afluentes contaminados y uno no contaminado durante el mes de marzo de 2013, a partir de las cuales se extrajeron las fracciones de AH y AF por el método de extracción ácido-base. Asimismo, se llevó a cabo el análisis elemental de Ct, Corg, Cinorg, Nt, St en las muestras de sedimentos y el análisis elemental de C y N en las fracciones de AH y AF extraídas de los mismos. Adicionalmente, las fracciones de AH y AF fueron analizadas por IRFT-ATR y mediante UV/Vis a 465 y 665 nm, con el fin de obtener las relaciones E4/E6, así como determinar las concentraciones de carbono orgánico disuelto (COD) a 245 nm en las soluciones obtenidas durante el proceso de extracción ácido-base. Por último, se determinaron las concentraciones de acidez total, grupos COOH y OH fenólicos en las fracciones de AH y AF.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores de concentración de las especies analizadas en los sedimentos recolectados en sitios no contaminados fueron los siguientes: 0,88%-0,90% de Ct, 0,47%-0,52% de Corg, 0,36%-0,43% de Cinorg, 0,09%-0,10% de Nt y 0,08%-0,11% de St. En cuanto a sitios contaminados, se obtuvieron intervalos superiores de las especies antes mencionadas, 0,81%-3,11% de Ct, 0,48%-2,81% de Corg, 0,28%-1,91% de Cinorg, 0,09%-0,36% de Nt y 0,06%-0,43% de St indicativo de un posible aumento de la influencia antrópica por descargas de efluentes industriales, domésticos y agropecuarios. Las relaciones C/N indicaron que la materia orgánica presente en los sedimentos analizados es de origen mixto, siendo tanto natural (fitoplancton) como antrópico (componentes orgánicos procedentes de aguas servidas). Por su parte las concentraciones de C y N obtenidos para AH (38,6%-54,6% de C y 3,3%-4,9% de N) y AF (41,8%-48,7% de C y 2,9%-7,6% de N), indica que no se pudo establecer diferencias entre las fracciones húmicas procedentes de sitios contaminados y no contaminados, debido a que los mismos presentaron un comportamiento entre ambos sistemas. En relación a los espectros de IRFT-ATR, estos no mostraron diferencias en cuanto al tipo de grupos funcionales presentes en AH y AF, pero si mostraron variabilidad en cuanto a la intensidad de las señales, deduciéndose una mayor proporción de grupos funcionales asociados al material húmico procedente de sitios contaminados. En general, los grupos funcionales identificados en los espectros antes mencionados son: grupos C=O correspondientes a ácidos carboxílicos, amidas, quinonas, ésteres y éteres (estos dos últimos asociados con polisacáridos); grupos O-H relacionados con alcoholes y fenoles; grupos CH₃ y CH₂ alifáticos y grupos C-H para alquenos y estructuras aromáticas. Por otro lado, las relaciones E4/E6 fueron superiores para todos los AF analizados respecto a AH, indicando un mayor grado de alifaticidad para AF, mientras que para AH estos valores sugieren un alto grado de humificación acompañado de una mayor aromaticidad. Finalmente, la variabilidad de los resultados obtenidos a partir del análisis de grupos funcionales no permitió diferenciar zonas contaminadas y no contaminadas, aunque se detectó un aumento de estos grupos respecto a los valores reportados por Meléndez (1987) para sitios contaminados, siendo esto otro indicio del aumento de la influencia antrópica.

REFERENCIAS

- García, B., Mogollón, J., López, L., Rojas, A. y Bifano, C. (1994). Humic and fulvic acid characterization in sediments from a contaminated tropical river. *Chemical Geology*, 1-4(118), 271-287.
- Instituto Nacional de Estadística (2012). *XIV Censo nacional de población y vivienda: resultados por entidad federal y municipio del estado Miranda*. [Documento en línea]. Disponible: <http://www.ine.gov.ve/documentos/Demografia/CensodePoblacionyVivienda/pdf/miranda.pdf> [Consulta: 2012, Octubre 21].
- Mogollón, J., Ramírez, A. y Bifano, C. (1995). Influence of sampling strategy, lithology, vegetation and rainfall on metal background concentrations in sediment of the tropical Tuy River basin, Venezuela. *Chemical Geology*, 1-4(121), 263-272.

- Meléndez, W. (1987) *Caracterización de la materia orgánica presente en los sedimentos de la cuenca del Río Tuy*. Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Caracas.
- Nasser, K. (2012). *Estudio de la distribución de carbono, nitrógeno, fósforo y azufre en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, Venezuela*. Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Caracas.
- Ramírez, A. (1990). Chemical weathering on the Tuy River basin, Venezuela. *2nd International Symposium of Geochemistry of the Earth's Surface and of Mineral Formation*, 122-123.

ESTUDIO GEOQUÍMICO DE LAS FRACCIONES MAGNÉTICAS Y NO-MAGNÉTICAS DE LOS MINERALES PESADOS TRANSPORTADOS POR LOS RÍOS QUE DRENAN LAS PROVINCIAS DE CUCHIVERO Y RORAIMA, ESTADOS BOLÍVAR Y AMAZONAS, VENEZUELA.

Meléndez, Williams¹, Fermin Ariana¹, y Hurtado Ruthman²

¹*Instituto de Ciencias de la tierra, Universidad Central de Venezuela, Caracas. william.melendez@ciens.ucv.ve*

²*Escuela de Geología, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, Caracas*

RESUMEN

Se realizó un estudio geoquímico de 51 muestras de minerales pesados provenientes de los ríos Maniapure, Suapure, Simonera, Villacoa, Ore, Cuao, Autana y Sipapo ubicados en los estados Bolívar y Amazonas, con el fin de aportar información que pueda ayudar en futuros estudios de prospección geoquímica. Los resultados obtenidos indican que la fracción magnética presenta altas concentraciones de Fe (37,30 – 29,91% p/p), para Ti (43,78-34,14% p/p), el Mn (4,25 -1,73% p/p) y Nb (5488-2603 ppm), encontrándose asociados a la fase mineral ilmenita. Además, fue determinada la relación Ti/Ti+Fe para clasificar el grado de alteración de las ilmenitas, de allí que la fracción de 0,4 A presenta una mezcla de ilmenita en varios grados de alteración, específicamente en la clase de arena media e ilmenorutilo para la arena fina. El Ti, es más elevado en la fracción medianamente magnética, al igual que el Nb (1561-6787 ppm), siendo el río Ore el que presenta la mayor concentración. En la fracción no-magnética el Zr es el elemento mayoritario (36–50% p/p), estando asociado la fase mineral circón y en las clases de menor tamaño. Los valores más elevados de Zr fueron encontrados en los ríos Autana y Sipapo.

Palabras claves: *minerales pesados, fracción magnética, geoquímica, Provincia Cuchivero, Provincia Roraima.*

ABSTRACT

A geochemical study of 51 heavy mineral samples from the Maniapure, Suapure, Simonera, Villacoa, Ore, Cuao, Sipapo Autana and rivers in the Bolivar and Amazonas states, in order to provide information that may assist in future studies was conducted geochemical prospecting. The results indicate that the magnetic fraction has high concentrations of Fe (37.30 to 29.91% w / w) to Ti (43.78 to 34.14% w / w), Mn (4.25 -1 , 73% w / w) and Nb (5488-2603 ppm), being associated with the mineral phase ilmenite. Furthermore, it was determined the Ti / Ti + Fe ratio to classify the degree of alteration of ilmenite, hence the fraction of 0.4 A has a blend of ilmenite in varying degrees of alteration, specifically in the class of medium sand and ilmenorutilo for fine sand. The Ti is higher in moderately magnetic fraction, as the Nb (1561-6787 ppm), the River Ore which has the highest concentration. In the non-magnetic fraction Zr element is the majority (36-50% w / w), the mineral phase being associated zircon and smaller classes. The highest values of Zr were found in the Autana and Sipapo rivers.

Key words: *heavy mineral; magnetic fraction; Provincia Cuchivero, Provincia Roraima*

INTRODUCCIÓN

El estudio de los minerales pesados puede proveer valiosa información y en consecuencia, están considerados como indicadores susceptibles de fuente de sedimentos, debido a características tales como su composición química, (elementos mayoritarios y minoritarios) y en especial la concentración de los elementos traza, ya que dichos elementos son mejores discriminantes en los procesos petrológicos, por presentar mayor variabilidad en concentración y registrar procesos que no se observan con los elementos mayoritarios (Morton y Mange, 2007). Por otro lado, existe una estrecha relación entre la susceptibilidad magnética y el grado de alteración que han sufrido las rocas en un área determinada, debido a una gradual degradación de los óxidos de hierro y titanio. Es por ello que la presente investigación busca realizar un estudio geoquímico de las diferentes fracciones magnéticas, de los minerales pesados presentes en los sedimentos de ocho ríos que drenan las provincias geológicas de Chuchivero y Roraima, región donde se encuentran importantes recursos minerales, con el fin de establecer las posibles anomalías de elementos de interés económicos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras de sedimentos fueron recolectadas en los ríos Maniapure, Suapure, Simonera, Villacoa, Ore, Cuao, Autana y Sipapo, y preconcentrados los minerales pesados empleando el método de la batea. El fraccionamiento del concentrado fue realizado con un juego de tamices de acero de 2,00 mm, 1,00 mm, 0,50 mm, 0,25 mm, 0,125 mm 0,063 mm. La separación de los minerales pesados en cada una de las clases granulométrica fue llevada a cabo mediante la separación por gravedad con líquido denso (bromoforno, $\rho = 2,89 \text{ g/cm}^3$). Los minerales

pesados pertenecientes a las clases de arena media, arena fina y arena muy fina, fueron separados según su naturaleza magnética con el separador isodinámico tipo Frantz, a 0,4 y 0,8 Amperios y la configuración de los ángulos de inclinación lateral (25 grados) y frontal (20 grados). El análisis químico fue realizado mediante ICP-AES y AAS, determinando la concentración de Fe, Mn, Ti y Nb para las fracciones magnética y medianamente magnética y de Fe, Mn y Zr para la fracción no-magnética.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El Fe se concentra en la fracción magnética (0,4 A) en 33,76% p/p, seguido de la fracción medianamente magnética con 24,47% p/p y por último la fracción no-magnética (0,41% p/p). Esto confirma que a mayor concentración de hierro, mayor es el carácter magnético de la misma. Ahora en función de la granulometría, el hierro no presenta una tendencia a distribuirse por un tamaño de grano en específico, tanto en la fracción magnética como en la medianamente magnética. El Mn, presenta la misma tendencia a acumularse mayormente en la fracción magnética (2,74% p/p), siendo los ríos Maniapure y Suapure del Edo. Bolívar los que presentan la mayor concentración en las tres clases granulométricas (arena media, fina, muy fina), con promedios de 4% p/p, 1,69% p/p y 0,1% p/p, respectivamente. La fracción medianamente magnética (0,8 A) presenta sus mayores concentraciones en la clase de arena muy fina, a excepción de los ríos Maniapure y Cuao donde se concentra mayormente en la fracción de arena fina. La variación presente en los ríos Maniapure y Suapure con respecto a las concentraciones de hierro y manganeso en la fracción magnética, puede ser a consecuencia de la sustitución limitada de Mn dentro de la estructura de la ilmenita, por su asociación geoquímica $[\text{Fe}^{+2} (r= 0,76\text{\AA}) \text{ y } \text{Mn}^{+2} (r= 0,80\text{\AA})]$ ó puede atribuirse a la presencia de especies relacionadas a la ilmenita como lo es la pirofanita (MnTiO_3) (Klein y Hurlbut, 2002). Además, Gamero y Reveti (2011) reportan anomalías de MnO (6-16% p/p) a lo largo de la cuenca del río Suapure (ilmenita rica en Mn), hematita y magnetita, proponiendo además, la presencia de una solución sólida de ilmenita y pirofanita. Por otra parte, la fracción no-magnética presenta valores muy bajos en Fe y Mn. Por su parte el Ti se concentra en la fracción medianamente magnética (40% p/p), a excepción de los ríos Maniapure, Suapure y Simonera (arena media, fina y muy fina) y el río Villacoa (arena media), los cuales presentan mayor concentración de este elemento en la fracción de 0,4A. Por otra parte, la relación de la abundancia relativa del elemento en función del tamaño de partícula, no presenta tendencia alguna por un tamaño de grano determinado en ninguna de las fracciones en función del magnetismo. Los valores de concentración obtenidos de Ti, Fe y Mn para la fracción magnética, sugieren a la ilmenita como principal constituyente de esta fracción. Por su parte, la fracción medianamente magnética (0,8 A), está caracterizada por la presencia de diversas fases minerales, tales como pseudorutilo e ilmenorutilo, confirmado por DRX, los cuales son producto de la alteración de la ilmenita, debido a los procesos de meteorización, por lo tanto, a medida que la ilmenita va enriqueciéndose en dicho elemento el magnetismo decrece. La fracción magnética, a pesar que está dominada por la fase mineral ilmenita, no hay buena correlación entre $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, por lo que se propone que esta fracción esté compuesta por una combinación de ilmenita en diversos grados de alteración (ilmenita e ilmenorutilo). Esta relación fue verificada en la fracción de 0,4 A total, obteniéndose 0,52; e infiriendo que esta fase corresponde a ilmenorutilos ($\text{FeO}(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_5\text{TiO}_2$). Las concentraciones de Nb en la fracción magnética es de 4130 ppm, mientras que en la fracción medianamente magnética es Nb es de 5145 ppm con una tendencia a acumularse en la clase granulométrica de arena fina, siendo el río Ore el que presenta mayor abundancia de este elemento, con concentraciones superiores a los 6500 ppm. Los ríos del Estado Bolívar son los que presentan mayor abundancia de este elemento en la fracción de 0,8 A, mientras que los del Estado Amazonas lo hacen en la fracción de 0,4 A (Gamero y Reveti (2011). Por último, el Zr solamente fue analizado cuantitativamente para la fracción no-magnética y el mismo se presenta como elemento mayoritario para esta fracción (44% p/p), siendo los ríos Autana y Sipapo los que presentan las mayores concentraciones para este elemento, y se acumula preferencialmente en las clases granulométricas de arena fina y muy fina.

REFERENCIAS

- Gamero, A. Reverti, M. (2011). *Estudio geoquímico y mineralógico de minerales pesados en la zona noroccidental del Estado Bolívar*. Tesis de pregrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela: Caracas, Venezuela
- Nasser, K. (2012). Klein, C., & Hurlbut, C. (2002). *Manual de mineralogía. Basado en la obra de J. Dana (4ª ed.)*. Barcelona, España: Reverté, Morton, A., & Mange, M. (2007). Geochemistry of heavy minerals. *Developments Sedimentology*, 58, 345-391

COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DE LA FRACCIÓN ARCILLA EN SUELOS DE MANGLAR DE VENEZUELA

Méndez, Adriana¹, García-González, M. Teresa², Otero, Xosé L.¹, Macías, Felipe¹, Meléndez, Williams³

¹ *Departamento de Edafología y Química Agrícola, Facultad de Biología, Universidad de Santiago de Compostela, Galicia, España.*

² *Instituto de Ciencias Agrarias, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, España.*

³ *Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela. amendezmoreno@yahoo.com*

RESUMEN

En ambientes intermareales, los minerales de la fracción arcilla son principalmente de origen detrítico y derivados de la mezcla de sedimentos marinos y terrestres, pero también de origen autigénico. En Venezuela, la composición mineralógica de los suelos de manglar es apenas conocida debido al número reducido de investigaciones. Por esta razón, se llevó a cabo un análisis de la fracción arcilla ($\leq 2 \mu\text{m}$), mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) en tres bosques de manglar (Laguna La Restinga y Laguna Las Marites y Golfete de Cuare) a diferentes profundidades dentro de los 130 cm superficiales. La huella mineralógica, estuvo compuesta por cuarzo, goethita, jarosita, illita, moscovita, caolinita, haloisita, vermiculita, esmectita, clorita, pirofilita y serpentina. La composición mineralógica, está definida por una predominancia de illita (rango mayoritario: 50-60%) y cuarzo (20-30%). La litología de las zonas de estudio, parece determinar el origen detrítico de algunos minerales como producto de alteración de rocas y minerales preexistentes (illita, caolinita, haloisita) o heredados de la roca parental (serpentina y clorita). La presencia de minerales primarios (cuarzo y feldespato) refleja un origen terrestre y que han sido transportados por los ríos que drenan la planicie costera. Por otro lado se sugiere la formación de esmectita y vermiculita, a partir de la degradación de la illita. En base a los resultados obtenidos, se pone de manifiesto que la composición mineralógica de la fracción arcilla de los suelos de manglar es variable según el ecosistema.

Palabras clave: manglares, fracción arcilla, composición, huella mineralógica

ABSTRACT

In intertidal environments, clay minerals are mainly fraction of detrital origin, derived from the mixture of marine and terrestrial sediments and may also be of authigenic origin. In Venezuela, the mineralogical composition of mangrove soils is not widely known for lack of research. For this reason, we carried out an analysis of the clay fraction (≤ 2 microns), using the technique of X-ray diffraction (XRD) from three ecosystems (Laguna La Restinga, Laguna Las Marites and Golfete Cuare) at different depths (0-130 cm). The mineralogical footprint consisted of quartz, goethite, jarosite, illite, muscovite, kaolinite, halloysite, vermiculite, smectite, chlorite, serpentine and pyrophyllite. The mineralogical composition is defined by a predominance of illite (majority range: 50-60%) and quartz (20-30%). The lithology of the study areas, seems to determine the origin of detrital minerals as alteration products of preexisting rocks and minerals (illite, kaolinite, halloysite) or inherited from the parent rock (serpentine and chlorite). The presence of primary minerals (quartz and feldspar) reflects a terrestrial origin, which have been transported by rivers draining the coastal plain. On the other hand a possible degradation of illite for smectite and vermiculite is suggested. Based on the results, it becomes clear that the mineralogical composition of the clay fraction mangrove soil varies for each of the ecosystems studied.

Keywords: mangroves, clay fraction, composition, mineralogical footprint

INTRODUCCION

En ecosistemas de elevada productividad con frecuencia se enfatiza en la importancia de la fracción orgánica, destacando las funciones que cumple dentro del suelo, entre las que destaca la retención de contaminantes orgánicos (Defew, et al., 2005) y el almacenamiento de C en formas estables (Suárez Abelenda, et al., 2014). Por el contrario, el ambiente geoquímico asociado a los procesos de formación del suelo, se conoce con menor detalle. La fracción inorgánica, representa un componente fundamental en los procesos geoquímicos involucrados. La importancia de los minerales presentes en la fracción arcilla, se debe a su peculiar y significativa contribución a las propiedades físicas (p.ej. textura, estructura, contracción) y las propiedades químicas (p.ej. disponibilidad de nutrientes, capacidad de intercambio de cationes, sorción) del suelo, provenientes principalmente de su pequeño tamaño de partícula (propiedades coloidales), elevada carga superficial y reactividad. Por otro lado, los ambientes estuarinos son predominantemente áreas de depósito y

reservorios importantes de metales pesados y nutrientes (zonas buffer). Sin embargo, a pesar de su importancia en los trópicos, pocos estudios consideran la constitución mineralógica (Souza Junior, et al., 2010) de sus suelos. Por esta razón, el objetivo principal de este trabajo fue determinar la huella mineralógica de los suelos e identificar contrastes composicionales entre tres ecosistemas de la costa norte (Golfete de Cuare) y el territorio insular de Venezuela (Laguna La Restinga y Laguna Las Marites). Para ello, los constituyentes minerales fueron identificados en diez perfiles de diferentes profundidades (0-130 cm), un suelo de vegetación baja y un suelo asociado a una halófito facultativa conocida como *Talassia*, además de un sedimento adyacente a los bosques.

MATERIALES Y METODOS

La separación de la fracción arcilla se realizó a través del método de la pipeta Robinson y se utilizó un difractómetro Philips X'Pert para su identificación. La arcilla se caracterizó utilizando difractogramas de polvo desorientado y de los siguientes agregados orientados: b) seco al aire, c) solvatado con etilenglicol, d) calentado a 300 °C durante tres horas, e) calentado a 500 °C durante tres horas. Se realizó una estimación semi-cuantitativa del contenido de los minerales, partiendo de los difractogramas de polvo desorientado y de los agregados orientados y utilizando los factores de intensidad proporcionados por Schultz (1964). Para la estimación del contenido de cuarzo, feldespatos, goethita y del total de silicatos laminares se utilizaron los difractogramas de polvo desorientado, integrando el área de los picos a 0.424, 0.318, 0.416 y 0.444 nm, respectivamente. Los contenidos de illita, caolinita, haloisita, vermiculita, esmectita, clorita, pirofilita y serpentina, se obtuvieron de forma similar, a partir de los agregados orientados (áreas de los picos a 1.00 nm para illita, 0.720 nm para caolinita y haloisita, 0.724 nm para la serpentina, 1.40 nm para vermiculita, 0.306 nm para la pirofilita, 1.65 nm para la esmectita en el agregado orientado solvatado con etilenglicol y 1.40 nm para la clorita en el agregado orientado calentado a 550°C).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los suelos están dominados por illita (18-64%), además de contener cantidades variables de cuarzo (rango mayoritario: 20-30%). La presencia de estos minerales está determinada por la litología y por tanto un origen detrítico, siendo heredados de la roca parental y permaneciendo en los suelos de manglar debido a su elevada estabilidad. Para las arcillas esmectita y vermiculita se sugiere un posible origen de transformación a partir de la illita, mientras clorita y serpentina parece estar asociadas con la litología. Su presencia en la Laguna Las Marites, se puede atribuir a la existencia de un complejo serpentinitico, al cual se conecta la laguna por una serie de caños y quebradas de curso intermitente (González de Juana, et al., 1980). De la misma manera, la fuente de origen de la moscovita en la Laguna La Restinga podría ser el complejo metamórfico de Macanao, el cual consiste en una secuencia feldespática, infrayacente a esquistos anfibólicos, esquistos cuarzo-micáceo-granatíferos y esquistos cuarzo-micáceo-grafitosos y mármoles (González de Juana, et al., 1980).

CONCLUSIONES

Los suelos de manglar de la costa norte de Venezuela presentan una huella mineralógica que consiste en minerales autóctonos (minerales del grupo de la esmectita, vermiculita, piritita) y alóctonos (illita, cuarzo, minerales del grupo de la serpentina, feldespatos, goethita, clorita, caolinita, moscovita y haloisita). Los minerales de origen alóctono son de origen terrestre, transportados por los ríos que drenan la planicie costera, formados en la plataforma continental debido a las corrientes de marea o como resultado de eventos transgresivos. El principal mineral autóctono que se forma en los suelos de manglar es la piritita, la cual es un producto de los procesos de sulfato reducción.

REFERENCIAS

- Defew, L. H., Mair, J. M. & Guzman, H. M., 2005. An assessment of metal contamination in mangrove sediments and leaves from Punta Mala bay, Pacific Panama. *Marine Pollution Bulletin*, Issue 50, pp. 547-552.
- González de Juana, C., Iturralde de Arozena, J. y Picard, X. (1980). *Geología de Venezuela y de sus Cuencas Petrolíferas. tomo II*, Caracas: Foninves, p. 538.
- Schultz, L. (1964). Quantitative interpretation of mineralogical composition from x-ray and chemical data for the Pierre shale. *Geol. Surv. Prof. Pap.*, C, p. 391.
- Souza, V., Vidal, P., García, M., Macías, F., Otero X. (2010). Smectite in mangrove soils of the State of Sao Paulo, Brazil. *Sci. Agric. (Piracicaba, Braz.)*, 67 (1), 47-52.
- Suárez Abelenda, M. y otros, 2014. The effect of nutrient-rich effluents from shrimp farming on mangrove soil carbon storage and geochemistry under semi-arid climate conditions in northern Brazil. *Geoderma*, Volumen 213, pp. 551-559.

ESTUDIO EDÁFICO Y BIOGEOQUÍMICO EN ECOSISTEMAS DE MANGLAR DEL NORTE DE VENEZUELA

Méndez, Adriana¹, Otero, Xosé L.¹, Macías, Felipe¹, Meléndez, Williams²

¹ *Departamento de Edafología y Química Agrícola, Facultad de Biología, Universidad de Santiago de Compostela, Galicia, España.*

² *Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela. amendezmoreno@yahoo.com*

RESUMEN

Un estudio en manglares de la costa norte de Venezuela (Laguna La Restinga, Laguna Las Marites, Golfete de Cuare, Zona litoral y Cayos de Morrocoy) fue llevado a cabo con el fin de conocer la dinámica de estos ecosistemas a través de una serie de parámetros físicos (textura) y químicos (C, S, N, P, C/N, pH, Eh, CICe) que los definen. Las principales características que define a estos suelos litorales son: elevado contenido de carbono orgánico (CO) (rango mayoritario: 25-30%), alta relación C/N (rango mayoritario: 20-30), enriquecimiento en S hacia los niveles más profundos (4-5%) y el dominio de condiciones reductoras, típicas de ambientes sulfato-reductores y/o metanogénicos. La concentración de St (0.1%-6.4%), está principalmente relacionada con condiciones fuertemente reducidas ($Eh < -100$ mV), especialmente en horizontes subsuperficiales en los que los valores de pH H_2O alcanzan valores inferiores a 4.5 y el pH de oxidación (pH H_2O_2) denota una gran acidez potencial (pH ~1-2) debida fundamentalmente a la presencia de sulfuros metálicos (pirita), inestables en condiciones oxidantes. Existe un predominio de condiciones subóxicas en superficie de origen natural con presencia de algunos horizontes profundos, de carácter anóxico fuertemente reductor ($Eh < 100$ mV) (horizonte Cr). De esta manera, se pone de manifiesto la necesidad de evitar la degradación de estos ambientes, incentivar el secuestro de carbono sostenible y conservar la biodiversidad como principales medidas de actuación en el control de estos humedales, sumideros temporales de gases de efecto invernadero (GEI).

Palabras clave: manglares, acidez, sulfuros, condiciones reductoras, degradación

ABSTRACT

The understanding of the principal geochemical processes in sediments of mangroves from the northern coast of Venezuela was carried out by the study of the main physical (texture) and chemical (C, S, N, P, C/N, pH, Eh, ICC) parameters. The sediments are defined by large contents of organic carbon (OC) (values between 25-30%), a high C/N ratio (ranged between 20 and 30) and large content of S (values between 0.1-6.4%). These coast soils are strongly reduced ($Eh < -100$ mV) by predominance of hydromorphic conditions, especially at deeper layers where pH H_2O values were below 4.5 and oxidation pH (pH H_2O_2) decreased to ~1-2, indicating a strong potential acidity associated to the presence of metal sulfides (pyrite). Thus, the results fluctuated from suboxic conditions at surface to strongly reduced in deeper layers. It's necessary to avoid the degradation of these environments, advanced sustainable carbon sequestration and biodiversity conservation as key performance measures in the control of these wetlands, temporary sinks of greenhouse gases (GHGs).

Keywords: mangroves, acidity, sulfures, reducing conditions, degradation

INTRODUCCION

Los bosques de manglar cubren un área de aproximadamente 20 millones de hectáreas alrededor del mundo, con las mayores extensiones en Malasia, India, Brasil, Venezuela, Nigeria y Senegal (Donato, et al., 2011). Están caracterizados por la presencia de suelos hipersalinos, con alto contenido de materia orgánica (MO) sujetos a periodos prolongados de saturación de agua. Esta inundación continua, causa en los suelos y sedimentos asociados, una disminución en la presión de O_2 , que conduce a condiciones anóxicas acompañadas por la producción de sustancias potencialmente tóxicas, principalmente metales (McKee, 1993). Entre los innumerables beneficios y el incalculable valor que otorga el manglar, se hallan la elevada productividad de sus formaciones boscosas, su óptima condición como hábitat, zona de alimentación y refugio, además de desempeñar un rol destacado como importador y exportador de MO y de energía, por ser un ecosistema abierto.

Para la comunidad científica, el interés va dirigido además, hacia su consideración como atenuador contra posibles cambios climáticos no sólo por ser fijadores de CO₂ (sumideros de C), sino además porque el manglar inmoviliza sedimentos ricos en MO y retiene contaminantes, compuestos orgánicos tóxicos persistentes y metales pesados. Sin embargo, en la actualidad con el desarrollo de la urbanización en las zonas costeras, estos ecosistemas son los principales afectados por la intervención antrópica que ha conducido a su degradación progresiva a una velocidad alarmante. En Venezuela ha sido reportada una pérdida del 70% de la cobertura primitiva de bosques (Barreto, 2008). Por todas estas razones, conocer el contenido, distribución y disponibilidad de nutrientes, así como su función en el ámbito ambiental, es de vital importancia para incentivar el manejo adecuado del ecosistema de manglar.

MATERIALES Y METODOS

Un total de 110 muestras de manglar a diferentes profundidades (0-130 cm), fueron colectadas y analizadas en laboratorio (≤ 2 mm), llevando a cabo las siguientes determinaciones preliminares: contenidos totales de S, N y C por combustión en seco (LECO CHN-1000 y LECO SC-144DR) y parámetros fisicoquímicos de campo como pH y Eh (pH-metro marca CRISON, modelo micro pH 2000; instrumento Hanna portátil). Para determinar la textura de los suelos se realizó un fraccionamiento por tamaño de partícula, en arena (2mm-50m), limo (50-2 m) y arcilla (<2 m), siguiendo el método de dispersión en agua, tamizado en húmedo y sedimentación por gravedad (pipeta Robinson). Las medidas de pH en laboratorio se llevaron a cabo en H₂O (1:2.5), KCl (1:2.5) y H₂O₂ (2 min., 30 min., 1h, 6h). La capacidad de intercambio catiónica efectiva (CICE), fue determinada por medio de la suma de las bases de cambio (Ca²⁺, Mg²⁺ y Al³⁺) y Na⁺ y K⁺, obtenidas por espectrometría de absorción atómica (EAA) en la solución del suelo, previa percolación de las muestras con NH₄Cl. Se obtuvieron los protones de cambios por medio de valoración con NaOH hasta pH 4.5 (pH del extracto de CICE inferior a 4.0). Por su parte, el fósforo asimilable (olsen, Po) se determinó por colorimetría (suelo+carbón activo lavado+NaHCO₃).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las modificaciones más importantes en los suelos respecto a los sedimentos se deben a: incremento de los contenidos de C y S hasta valores muy elevados (20-40% CO y 4-6% de St), ligera acidificación (pH dominante de 5-6) pero con algunos horizontes más acidificados (pH: 1-3) por la posible oxidación de sulfuros con valores elevados de Eh (>100 mV). La distribución granulométrica muestra en general un predominio de la fracción arcilla (~60-70%). El contenido total de P en el suelo osciló entre 0.1 mg/Kg y 46 mg/Kg. Los valores más elevados (>20 mg/kg) se registran en la Laguna La Restinga, lo que determina la elevada productividad de estos suelos, con gran desarrollo forestal y ejemplares de mangle frondosos y de gran altura.

Por su parte, la CICE es elevada y presenta en su mayoría valores superiores a 100 cmol_e/Kg. El elemento de mayor contribución a la CICE para las lagunas fue el Na⁺, mientras para el golfete y Morrocoy, dominó el Mg²⁺ en el complejo de cambio. Los máximos registrados en protones de cambio (14.0-24.3 cmol_e/Kg) y en Al³⁺ (8-11 mg/Kg), se presentaron en zonas degradadas y de manglares muertos (Golfete de Cuare), lo que podrían sugerir una cierta toxicidad por aluminio en estas zonas. El contenido de C oscila ampliamente, dependiendo de los aportes de necromasa y de las condiciones del sistema. Se encuentran valores superiores al 30% de C, y la mayor parte son superiores al 20%, lo que pone de manifiesto la extraordinaria importancia de estos sistemas como sumideros de C y la necesidad de conservarlos en su estado natural. En la mayoría de los perfiles se encontró una disminución irregular del C con la profundidad, tal y como corresponde al carácter fluvéntico de estos ecosistemas. La relación C/N (rango mayoritario: 20-30) denota en general, la presencia de materia orgánica poco evolucionada y que el N es un factor limitante en su mineralización y metabolismo.

REFERENCIAS

- Barreto, M.B. (2008). Diagnostics About the State of Mangroves in Venezuela: Case Studies from the National Park Morrocoy and Wildlife Refuge Cuare. *Mangroves and Halophytes. Restoration and Utilization*, 51-64.
- Donato, D., Boone, J., Murdiyarsa, D., Kurmianto, S., Stidham, M., Kanninen, M. (2011). Mangroves among the most carbon rich forests in the tropics. *Nature Geoscience*, 4, 293-297.
- McKee, K. L., 1993. Soil physicochemical patterns and mangrove species distribution-reciprocal effects?. *J. Ecol.*, 477-487.

COMPARACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA FRACCIÓN LODO, DE SUELOS ASOCIADOS A ZONAS DE MANGLARES, UTILIZANDO DOS TÉCNICAS DE SEPARACIÓN GRANULOMÉTRICA (HÚMEDA Y SECA)

Millán, Adriana¹, Meléndez, Williams¹, Yanez, Carlos¹, Barreto, Maria² y Roschman-González, Antonio³.

¹*Instituto Ciencias de la Tierra. Universidad Central de Venezuela.*

²*Instituto de Zoología Tropical. Universidad Central de Venezuela*

³*Centro de Microscopía Electrónica Universidad Central de Venezuela. e-mail: adrianamillan@gmail.com*

RESUMEN

Una comparación de dos técnicas manuales de separación granulométrica (húmeda y seca), y dos tipos de extracción ácida (HCl 1M y HNO₃ concentrado), fue realizada a partir del análisis de varianza (ANOVA) de las concentraciones de Na, K, Ca, Mg, P, Fe y Zn en la fracción lodo (<0,063 mm) obtenidas en muestras de suelos de herbazales y bosques de manglar, colectadas en tres islas de vegetación, ubicadas en el Refugio de Fauna Silvestre del Golfete de Cuare, Estado Falcón, Venezuela. El aporte de la fracción lodo al tamizar en seco es de 4 % del total de la muestra, en comparación con un 52 % que es obtenido al realizar la separación granulométrica tamizando en húmedo; la ruptura de los agregados por la acción del agua genera el aporte adicional en la fracción mencionada. Al comparar estadísticamente las concentraciones, es posible observar para el extracto de HCl 1 M, una disminución de las concentraciones de P, Fe, Zn, Mg y K en la fracción lodo A (tamizado en seco) en relación a las fracciones lodo B y C (tamizado en húmedo), presentando diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$). El Ca presenta comportamiento similar pero sin diferencias significativas ($p = 0,08$). El aumento de las concentraciones en las fracciones B y C estaría asociado a un aporte de material arcilloso y materia orgánica que constituyen la matriz de agregación. En el extracto de HNO₃ (c) las concentraciones de los elementos analizados son menores. Esta disminución en las concentraciones genera una homogenización en los rangos de varianza de cada grupo estudiado, impidiendo observar diferencias significativas en las concentraciones de elementos de interés.

Palabras claves: Suelo, manglares, tamizado, Falcón, Cuare.

ABSTRACT

A comparison of two manual techniques for granulometric separation (wet and dry), and two types of acid extraction (HCl 1M and concentrated HNO₃) was carried out based on an analysis of variance (ANOVA) of the concentrations of Na, K, Ca, Mg, P, Fe and Zn in the mud fraction (<0,063 mm) obtained in soil samples from grassland and mangrove forests, collected in three vegetation islands, located in the Wildlife Refuge of Golfete Cuare, Falcón State, Venezuela. The contribution of mud when the samples were sieved using the dry technique is 4%, compared with 52% that is obtained performing the particle separation by wet method; the breakdown of the soils aggregates by the action of water produces additional input in the fraction mentioned. By comparing the concentrations, it is possible to observe in the extract of HCl 1 M, a decreased of P, Fe, Zn, Mg and K, in the mud fraction A (dry sieving) in relation to mud fractions B and C (wet sieving), showing statistically significant differences ($p < 0,05$). The Ca presents similar behavior but without significant differences ($p = 0,08$). The rising of concentrations in the mud fractions B and C would be associated with a contribution of clay and organic material which constituting the matrix of aggregation. In HNO₃ (c) extract, the concentrations of the analyzed elements are lower compared with the extract of HCl. This decrease produces a variance homogenization in the ranges in each group studied, which interfere with the observation of significant differences in the concentrations of elements of interest.

Key words: soils, mangrove, sieving, Falcón, Cuare.

INTRODUCCION

Una de las características más importantes del suelo es su composición textural, definida por la proporción de las diferentes clases granulométricas (arena, limos y arcillas), expresadas como porcentaje en peso. El comportamiento físico y químico de la mayoría de los suelos está influenciado por la distribución de los tamaños de partículas presentes en el (1). Las arcillas conjuntamente con la materia orgánica aumentan la capacidad de los suelos para retener agua y nutrientes, mientras que las partículas de mayor tamaño sirven de soporte al sistema radical de las plantas (2). De allí la importancia en la determinación adecuada del tamaño de partículas que constituyen el suelo. Una de las técnicas más empleadas para tal fin es el tamizado, el cual es realizado en seco o

vía húmeda, manualmente o mediante agitación mecánica. Sin embargo, la decisión acerca de cual técnica de tamizado utilizar dependerá de las particularidades del suelo a estudiar. En algunos casos las estructura y el grado de agregación del suelo pueden interferir en la estimación de las distribuciones granulométricas. Por otra parte, al realizar análisis químicos de las fracciones < 0,063 mm surge la incertidumbre acerca de que tipo de tamizado es más apropiado para la obtención de dicha fracción sin que altere su composición. En este sentido, este estudio pretende comparar estadísticamente las técnicas de tamizado manual (seco y húmedo) a partir de las distribuciones granulométricas y las concentraciones de Na, K, Ca, Mg, P, Fe y Zn en la fracción lodo, de suelos asociados a bosques de manglares, de tres islas de vegetación, ubicadas en la albufera norte del Refugio de Fauna Silvestre de Cuare.

MATERIALES Y METODOS

Se captaron doce muestras de suelos en tres islas de vegetación, dos de ellas (islas 1 y 3) con presencia de unidades de herbazales hacia el perímetro y unidades de bosque de manglar en el centro. La isla restante (isla 2) está caracterizada por una sola unidad de vegetación dominada por especies herbáceas. Las muestras fueron secadas a temperatura ambiente y pasadas a través de un tamiz de 2 mm. La fracción obtenida fue tamizada en seco a 0,063 mm, (lodo A). La fracción comprendida entre 2 – 0,063 mm, fue tamizada en húmedo, utilizando tamices de 0,50 y 0,063 mm, con la finalidad de disgregar el material agregado en el suelo (lodo B). De igual forma la fracción > 2 mm, obtenida en el inicio del tratamiento físico de la muestra fue tamizada en húmedo con tamices de 2; 0,50 y 0,063 mm (lodo C). A cada fracción de lodo separada les fue aplicado un proceso de extracción (24 h), en frío con HCl 1 M. El residuo fue tratado con HNO₃ concentrado, a 60 °C, (2 horas). Las concentraciones de Na, Ca, K, P, Fe y Zn en cada uno de los extractos fue determinada en un espectrofotómetro de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (EEA-ICP) marca *Jobin Yvon*. Por su parte la concentración de Mg fue determinada por la técnica de absorción atómica en un equipo marca *Perkin Elmer*.

RESULTADOS Y DISCUSION

Para el tamizado en seco correspondientes a las islas 1 y 3, el tamaño de partícula preferencial corresponde a las gravas con valores promedios de 47,97 % (isla 1) y 47,94 % (isla 2); y arenas con porcentajes en peso promedios de 47,18 % (isla 3) 47,79% (isla 3). En ambos casos la fracción lodo está en menor proporción con un 3,85 % (isla 1) y 3,11 % (isla 2). La isla de vegetación 2, el tamaño de grano predominante corresponde a las arenas, seguido de gravas (57,26 % y 39,13 % respectivamente) y la fracción lodo al igual que en las islas 1 y 3, está presente en una menor proporción. (3,61 %). El aumento en el contenido de gravas y arenas responde a la presencia de agregados de los suelos. Estas unidades estructurales, están constituidas por la aglomeración de partículas de tamaño arena, limo y arcilla, unidas por agentes cementantes. Por su parte con el tamizado en húmedo se observa una tendencia general, para las tres islas de vegetación estudiadas, a disminuir el porcentaje en peso de la fracción grava (0,14 %) y un aumento en el porcentaje de la fracción de arenas y lodo, con valores promedios de 54,14 % y 46,70 % respectivamente. El aporte de la fracción lodo al tamizar en húmedo es de 46,35% de la muestra total; en contraste, al tamizar en seco, las mismas muestras, se obtuvo un 3,46 % de la fracción lodo, indicativo de que las clasificaciones granulométricas realizadas con la técnica de tamizado en húmedo es diferente en comparación con la técnica del tamizado en seco. Al comparar los resultados químicos obtenidos con diferentes extracciones ácidas, se obtiene que para el extracto de HCl 1M, las concentraciones de P, Fe, Zn, Mg, K y Ca son menores en la fracción lodo A en comparación las fracciones lodo B y C. Los análisis estadísticos señalan que la fracción lodo A es estadísticamente diferentes ($p < 0,05$) a la determinadas en la fracciones lodos B y C. Por su parte, el Ca no presenta diferencias significativas ($p = 0,08$) entre las tres fracciones lodo analizadas, mientras que el Na presenta un comportamiento opuesto, al tamizar en húmedo las sales solubles son disueltas en el proceso de separación granulométrico. En cuanto a las determinaciones realizadas en los extractos de HNO₃ (c) las concentraciones de los elementos son menores, en las tres fracciones de lodo analizadas, en comparación con el extracto de HCl 1M. Esta disminución en las concentraciones genera una homogenización en el rango de varianza de cada grupo, por lo cual no son observadas diferencias significativas en las concentraciones de los elementos de interés. En función de los resultados obtenidos, la técnica de tamizado en húmedo es mas efectiva, ya que estimula la ruptura del material agregado, permitiendo la estimación más precisa de las fracciones granulométricas constituyentes del suelo. Así mismo, al tamizar en húmedo los análisis de varianza señalan que las concentraciones de los elementos analizados en la fracción lodo, son mayores y significativamente diferentes en términos estadísticos ($p < 0,05$) a las concentraciones determinadas en la fracción lodo obtenida al tamizar en seco. Sin embargo, ante la posibilidad de existir sales solubles en los suelos estudiados, tendrá que ser considerada la opción de hacer uso de la técnica de tamizado en seco, para evitar la pérdida por lavado de elementos como el Na.

REFERENCIAS

- Soil Survey Staff. 2004. Soil Survey Laboratory Information Manual. Soil Survey Investigations Report No. 45, Version 2.0. R. Burt (ed.). U.S. Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service.
- Cassanova E. (1996). Introducción a la ciencia del suelo. Universidad Central de Venezuela. Consejo de desarrollo científico y humanístico. pp 379.

CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA Y SEDIMENTOLÓGICA DE LA FORMACIÓN COLÓN, PARA LA PROSPECCIÓN DE LUTITAS GASÍFERAS EN LOS MUNICIPIOS TORRES Y MORÁN - ESTADO LARA.

Monsalve, Jesús¹

¹*Universidad de Los Andes, Escuela de Ingeniería Geológica – Instituto de Ciencias de La Tierra UCV
jemm1120@gmail.com*

RESUMEN

La investigación se enfoca en la metodología de exploración de yacimientos no convencionales de gas en la Formación Colón (Cretácico-Maestrichtiense), en los Municipios Torres y Morán del estado Lara. El trabajo consistió en tres etapas: en la primera; se recolectó material biblio-hemerográfico, cartográfico e imágenes de sensores remotos, las cuales se integraron mediante un Sistema de Información geográfico (SIG) y se elaboraron los mapas geológicos preliminares. La segunda etapa, consistió en visitas de campo para la descripción de los afloramientos, levantamiento de columnas estratigráficas, recolección de muestras y observación de evidencias geomorfológicas. Por último, en la etapa de oficina y laboratorio se efectuaron ensayos de pirólisis Rock Eval y difracción de rayos X. Los resultados geoquímicos muestran que el contenido de carbono orgánico total no se encuentra en el rango favorable de lutitas gasíferas (<2%). El Tmax obtenido corresponde a rocas sobremaduras, las muestras indican un querógeno tipo IV. En la sedimentología, se identificaron tres litofacies de la Formación Colón, la primera constan de lutitas de color negro, fractura concoidea, ausencia de capas de carbón y de concreciones, es la más representativa y la de mayor distribución; la segunda se caracteriza por lutitas con concreciones, óxido ferruginoso, minerales de arcilla, y la tercera, constituida por lutitas de color verde, fractura concoidea, abundancia de minerales de arcilla y cuarzo. Los análisis mineralógicos señalan el dominio de las fracciones minerales frágiles y bajo contenido de minerales de arcillas expansivas, factor favorable en la evaluación de la Formación Colón como “play” de lutitas gasíferas. El análisis ambiental permite plantear que, en el caso del estado Lara, en la plataforma de Barbacoas las muestras recolectadas se encuentran por encima del Miembro Cujisal y presentan características litológicas distintas a las lutitas de la Formación Colón de la zona andina.

Palabras Claves: *Formación Colón, Lutita Gasífera, Geoquímica, Sedimentología, Yacimientos no Convencionales.*

ABSTRACT

The methodology focuses on exploration of unconventional gas deposits in the Formación Colón (Cretaceous-Maestrichtian), Moran in Torres municipalities - Lara state. The work consisted of three stages: the first; hemerográfico bibliographic, cartographic and remote sensing images collected material, which were integrated using a geographic information system (GIS) and preliminary geological maps were prepared. The second stage consisted of site visits to the description of the outcrops, lifting stratigraphic columns, sample collection and observation of geomorphological evidence. Finally, in step office and laboratory Rock Eval pyrolysis tests and X-ray diffraction. Geochemical Results show that the total organic carbon content is not in the favorable range of gas shales (<2 %), the Tmax obtained corresponds to overripe rock samples indicate a kerogen type IV. In sedimentology three lithofacies were identified, the first black shales consist of color, conchoidal fracture, no coal beds and concretions, is the most representative and the most widely distributed; the second is characterized by shales with concretions, ferruginous oxide, clay minerals, and the third consists of green shales, conchoidal fracture, abundance of clay minerals and quartz. Mineralogical analysis indicates the domain of the fragile mineral fractions and low mineral content of expansive clays, favorable factor in assessing the Colón Formation as gas shale play. The environmental analysis allows us to suggest that, in the case of Lara state, on the platform of the samples collected Barbecues are above Cujisal member and have different shales of the Formación Colón of the Andean zone lithology.

Keywords: *Formación Colón, Shale Gas, Unconventional Reservoirs, Geochemistry, Sedimentology.*

INTRODUCCIÓN

La presente investigación surgió a partir del convenio PDVSA-ULA para el estudio se diversas zonas en el occidente del país con fines de prospección de lutitas gasíferas. El área de estudio se ubica en el centro-occidente de Venezuela, en el Estado Lara, se divide en tres secciones: la primera; se denomina Sección de El

Baño, localizada en la carretera Lara Zulia, al Oeste del Municipio Torres. La segunda y tercera, se localizan en el Municipio Morán en las cercanías de Quebrada El Vino y en el sector Barbacoas.

El objetivo es realizar un análisis geoquímico y sedimentológico de la Formación Colón, para la prospección de lutitas gasíferas, además se actualizan y verifican mapas geológicos de la zona. Los resultados arrojados en esta investigación, servirán de base y para una posterior determinación de la potencialidad de gas y jerarquizar las áreas de interés prioritario de la Formación Colón, en el occidente del país.

MATERIALES Y METODOS

Desde el punto de vista metodológico se aplicará la tercera fase de la metodología de *Kuuskra et al (2011)*, la cual consiste en la definición de áreas prospectivas de gas involucrando, ensayo de pirólisis Rock Eval para caracterizar el tipo de materia orgánica (COT), la calidad de la materia orgánica y máxima temperatura de generación de hidrocarburos (Tmax); análisis sedimentológicos mediante ensayos de difracción de rayos x (DRX) para describir la relación Minerales frágiles- Minerales de arcilla; plantear el ambiente sedimentario en el que se depositó la Formación Colón y por último correlacionar los datos de este estudio con resultados del proyecto de PDVSA en el occidente del país.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados geoquímicos obtenidos, permiten enmarcar las muestras de la Formación Colón como un querógeno de tipo IV, el potencial generador de las muestras se clasifica entre pobre y regular, con valores de COT inferiores a 1%, valor que no es favorable en prospección de lutitas gasíferas, debido a que se buscan concentraciones mayores a 2%. En cuanto al Tmax las muestras son sobremaduras (>475 °C), valores que ubican a las muestras en rangos de generación de gas seco.

El contenido de Carbono Orgánico Total (COT) plasmado en los mapas a nivel regional, señalan para la Formación Colón, valores inferiores al 2%. En la zona de Barbacoas los resultados de COT obtenidos por *Malave. (1994)*, son superiores a 2,5%, los cuales presentan diferencias respecto a los obtenidos en este estudio que se ubican por debajo de 0,2 %, lo que la autora denomina lutita carbonosa en la zona de Barbacoas, es harina de falla (fault gouge), ubicada en una zona de falla. La madurez térmica a nivel regional, señala áreas sobremaduras en la zona Andina y Plataforma de Barbacoas, las zonas inmaduras y maduras, se ubican hacia la Costa Oriental del Lago de Maracaibo y piedemonte Andino.

La difracción de Rayos X, permitió identificar en las muestras, el predominio del cuarzo y las arcillas, dentro de las cuales aparecen illita, clorita, interestratificados Illita-esmectita, caolinita y pirofilita, entre otros componentes minerales se encuentran; feldespatos potásicos y plagioclasas. En la relación de minerales frágiles y minerales de arcillas, se observa que en el área dominan, los minerales frágiles (feldespatos + cuarzo) en porcentajes mayores a 60 %; los minerales de arcilla tienen valores inferiores a 40%. El índice de fragilidad calculado para cada muestra genera valores superiores a 0,5 (50%) y un promedio de 0,69 (69%), valores favorables en hipotéticos procesos de producción aplicando fracturamiento hidráulico.

De acuerdo a la relación de *Nicolas et al. (2009)*, se infiere que las muestras, han estado sometidas a temperaturas mayores a 150 °C, rango de diagénesis profunda, donde los minerales de arcilla presentes son illita y clorita, los cuales son consistentes con los datos obtenidos. La presencia de caolinita, plagioclasas y feldespatos potásicos, se puede asociar con actividad tectónica o variación del nivel del mar, relacionada con la colisión del arco volcánico del Pacífico con la placa Sudamericana, pero son necesarios estudios más profundos para comprender a cabalidad el nivel diagénético de la zona.

REFERENCIAS

- Kuuskra, V., Stevens, S., Vanleeuwen, T., Moodhe, K. (2011). *World shale gas resources: an initial assessment of 14 regions outside the United State*. Advanced Resource International inc. Informe no publicado. USA
- Malave, L. (1994). *Litofacies y Distribución del Carbono Orgánico y Fosforo en la Formación Colón, Cuenca de Maracaibo*. Trabajo especial de grado no publicado, Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- Nicolas, M. y Bamburak, J. (2009). *Geochemistry and mineralogy of cretaceous shale, Manitoba: preliminary results*. Manitoba Geological Survey, p. 165-174. Canada.

ESTUDIO HIDROGEOQUÍMICO Y MICROBIOLÓGICO DE LA CALIDAD DE LOS AFLUENTES QUE DRENAN HACIA EL PARQUE NACIONAL LAGUNA DE TACARIGUA, ESTADO MIRANDA, VENEZUELA

Montero, Ramón¹; González, Albani¹; Malaver, Nora² y Rodríguez, María²

¹Instituto de Ciencias de la Tierra (ICT) ramon.montero@ciens.ucv.ve

²Instituto de Zoología y Ecología Tropical (IZET), Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas.

RESUMEN

Con el propósito de conocer los factores que controlan la calidad de los afluentes que confluyen hacia el humedal costero Laguna de Tacarigua, fue realizado un estudio hidrogeoquímico en 11 muestras de aguas superficiales constituidas por ríos, caños y quebradas, con la medición simultánea de los parámetros fisicoquímicos temperatura, pH y conductividad; de estos puntos, se seleccionaron 6 para conocer su calidad microbiológica. En el laboratorio fueron determinadas las especies químicas Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- y sílice disuelta (SiO_2). Los resultados obtenidos permitieron identificar la presencia de 5 facies hidrogeoquímicas, a saber: $\text{Na}^+\text{-Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$, $\text{Na}^+\text{-Mg}^{2+}\text{-HCO}_3^-$, $\text{Na}^+\text{-K}^+\text{-Cl}^-$, $\text{Na}^+\text{-Ca}^{2+}\text{-Cl}^-$ y $\text{Na}^+\text{-Mg}^{2+}\text{-Cl}^-$; mientras que la intrusión marina, el aporte de aerosoles marinos y las actividades antrópicas, son los principales factores controladores de la presencia de solutos hacia los afluentes. En cuanto a la calidad química, atendiendo al Decreto 883 las aguas estudiadas son clasificadas como tipo 1 o de excelente calidad y tipo 4 o aceptables; mientras que, los resultados microbiológicos indican la presencia de contaminación fecal tanto humana como animal de vieja data.

Palabras clave: *facies hidrogeoquímicas, calidad, actividades antrópicas, contaminación*

ABSTRACT

In order to understand the factors that control the quality of the tributaries that flow into the Laguna de Tacarigua, a hydrogeochemical study was conducted in 11 samples of surface water formed by rivers, streams and creeks. During the field work the temperature, pH and conductivity were measurement; also, 6 samples waters were selected for microbiological quality. At the laboratory the chemical species Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- and dissolved silica (SiO_2) were determined. The results allowed identifying the presence of 5 hydrogeochemical facies: $\text{Na}^+\text{-Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$, $\text{Na}^+\text{-Mg}^{2+}\text{-HCO}_3^-$, $\text{Na}^+\text{-K}^+\text{-Cl}^-$, $\text{Na}^+\text{-Ca}^{2+}\text{-Cl}^-$ and $\text{Na}^+\text{-Mg}^{2+}\text{-Cl}^-$; while the seawater intrusion, marine aerosols and human activities are the main controlling factors for the presence of solutes into the tributaries. In terms of chemical quality, responding to Decree 883 the waters are classified as Type 1 or excellent quality and Type 4 or acceptable; whereas microbiological results indicate the presence of both human and animal fecal contamination.

Keywords: *hydrogeochemical facies, quality, anthropogenic activities, contamination*

INTRODUCCIÓN

La composición química de las aguas superficiales y subterráneas está controlada por factores como la precipitación atmosférica, geología, geomorfología, litología del acuífero, procesos de interacción agua- medio poroso, tiempo y actividades antrópicas, éste a su vez, también determina la presencia, origen y magnitud de los microorganismos en los sistemas hídricos. En ese sentido, el Decreto 883 (Gaceta Oficial 5021, 1995) señala que la calidad del agua es la evaluación de las características físicas, químicas y biológicas de las aguas naturales que determinan su composición, utilidad al hombre y demás seres vivos. Esto conjugado con la evaluación hidrogeoquímica de estos reservorios de agua, permiten identificar no sólo los factores antes citados, sino además conocer procesos como mezcla de aguas de origen diverso, reacciones óxido-reducción, hidrólisis, intercambio isotópico e intercambio iónico, así como detectar áreas potencialmente contaminadas por actividades industriales, agrícolas, avícola, cría de ganado vacuno y porcino, así como por actividades domésticas, donde los vertidos de aguas servidas son una fuente de solutos. Adicionalmente, el aumento en los niveles de nutrientes, como consecuencia de las actividades antes señaladas, pueden conllevar a la modificación de la calidad de cuerpos agua como lagos y lagunas, sistemas hídricos que son particularmente susceptibles a los impactos negativos de eutrofización, esto como producto de su complejo dinamismo, un relativamente largo período de residencia, así como al hecho de que estos sistemas se constituyen en receptores que concentran todas las especies químicas y

microorganismos tanto de origen natural como antrópico que son generados en la parte alta y media de la cuenca de drenaje. Lo anteriormente señalado, resalta la importancia de implementar estudios hidrogeoquímicos y microbiológicos de las aguas superficiales, con miras a entender los cambios en la calidad del agua y de los probables procesos contaminantes. En atención a ello, en este estudio se escogió al Parque Nacional Laguna de Tacarigua con el objetivo de identificar los factores que controlan la calidad de sus afluentes.

MATERIALES Y MÉTODOS

Fueron captadas muestras de agua en 11 de los afluentes que drenan hacia el Parque Nacional Laguna de Tacarigua, con la medición de los parámetros temperatura, pH y conductividad eléctrica; mientras que para el análisis microbiológico, se escogieron 6 puntos de los seleccionados para el estudio hidrogeoquímico, muestras que una vez filtradas, fueron sembradas e incubadas. El procedimiento para la captación de la muestra de agua como de su preservación, se llevó a cabo atendiendo a las recomendaciones dadas por la APHA (2000). Las mismas fueron sometidas a refrigeración y llevadas al laboratorio para la determinación de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- y sílice disuelta (SiO_2), usando las técnicas de espectroscopia de emisión y absorción atómica, cromatografía iónica y titulación potenciométrica; mientras que, los indicadores microbiológicos, fueron conocidos aplicando el método de membrana filtrante (Prescott et al., 2004).

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los resultados obtenidos muestran un excelente balance iónico, notándose que para el 100% de las muestras analizadas este balance es menor al 10%, arrojando un alto índice de confiabilidad para la interpretación hidrogeoquímica de los resultados (Hem, 1985). Por su parte, los valores de pH medidos para los afluentes estudiados osciló entre 6,6 a 7,6 unidades, estos se corresponden con los asociados a las aguas dulces superficiales controlados por aporte atmosférico a través del equilibrio $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ y por la meteorización de silicatos y aluminosilicatos. Asimismo, en función de la clasificación propuesta por Hem (1985), se determinó que el 64% de las muestras son ligeramente ácidas, mientras que el 38% restante son ligeramente alcalinas. Por su parte, la conductividad eléctrica presenta un amplio intervalo que va desde 167 a 43.180 $\mu\text{S}/\text{cm}$, valores asociados a la presencia de aguas dulces para el caso del 82% de las muestras estudiadas y de mezclas de aguas dulces y salinas para el 18% restante, cuyos valores superan los 2.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Por su parte, el diagrama de Piper permitió identificar 5 facies hidrogeoquímicas, a saber: $\text{Na}^+\text{-Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$, $\text{Na}^+\text{-Mg}^{2+}\text{-HCO}_3^-$, $\text{Na}^+\text{-K}^+\text{-Cl}^-$, $\text{Na}^+\text{-Ca}^{2+}\text{-Cl}^-$ y $\text{Na}^+\text{-Mg}^{2+}\text{-Cl}^-$; donde la facies correspondiente a $\text{Na}^+\text{-Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$ representa el 63% del total de las muestras de aguas estudiadas y las otras 4 facies cada una constituyen el 8%. La presencia de HCO_3^- apunta a apoyar el aporte atmosférico mediante el equilibrio $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ y por la meteorización de rocas silicatadas, esto sin descartar el referido al CO_2 derivado del proceso fotosintético; mientras que el Cl^- , se asocia a las aguas marinas. Por otro lado, el uso de algunas relaciones inter-iónicas como Na^+/Cl^- , $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$, $\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-$ y $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ y valores de NO_3^- oscilando entre 0,57 y 2.838 mg/L, permiten señalar que factores como la intrusión marina, el aporte de aerosoles marinos y las actividades antrópicas, son los principales factores controladores de la presencia de solutos hacia los afluentes y con ello, a la Laguna de Tacarigua. En cuanto a la calidad del agua de los afluentes, atendiendo al Decreto 883 (Gaceta Oficial 5021, 1995), las aguas estudiadas son clasificadas como tipo 1 o de excelente calidad y tipo 4 o aceptables; mientras que, los resultados microbiológicos indican la presencia de contaminación fecal tanto humana como animal de vieja data, por lo que ninguna de estas muestras son consideradas de calidad microbiológica aceptables. Estos resultados son similares a los reportados por Díaz (2012) para aguas de la Laguna de Tacarigua.

REFERENCIAS

- APHA (2000). American Public Health Association. Standard methods for examination of water and wastewater: Washington, 14th Ed., 874 p.
- Díaz, Sandra (2012). Estudio de la calidad del agua del humedal costero Laguna de Tacarigua, Edo. Miranda, Venezuela. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química, Fac. de Ciencias, UCV, 162 pp.
- Gaceta Oficial 5021 (1995). Decreto 883, Año CXXIII, MesIII, Imprenta Nacional. República Bolivariana de Venezuela.
- Hem, J. (1985). Study and interpretation of chemical characteristics of natural water. U.S. Geological Survey-supply paper 2254, 3rd Edition, 264 pp.
- Prescott, L.M., Harley, H.P. y Klein, D.A. (2004). Microbiología. McGraw Hill, 5ª Edición, 77 pp.

ORO EN EL B.C.V.

Moreno, Ronald¹

¹Banco Central de Venezuela, Laboratorio del Oro, Caracas. romoreno@bcv.org.ve

RESUMEN

El oro monetario es un medio de pago, patrón de valor y activo de reserva. Esta triple condición hace que el metal dorado sea de interés prioritario para los bancos centrales y autoridades monetarias en general. Históricamente, el B.C.V. ha mantenido la política de conservar parte apreciable de sus reservas internacionales en el metal áureo, es por ello que se creó en 1986 una unidad de análisis y comercialización del oro, la cual tiene como finalidad la compra y análisis de pureza de las barras de oro que adquiere el instituto. En Venezuela los yacimientos auríferos más importantes se localizan en el estado Bolívar y la empresa responsable de los procesos de extracción y producción es C.V.G. Minerven, la cual utiliza básicamente dos métodos de producción, a saber: Proceso Merrill Crowe y el proceso de Adsorción por Carbón Activado. Obtenidas las barras de oro son comercializadas al B.C.V., en donde se les realiza un análisis de pureza en el Laboratorio del Oro, con la finalidad de determinar su pureza por medio del proceso de copelación.

Palabras clave: oro, B.C.V., Laboratorio del Oro, copelación, pureza del oro.

ABSTRACT

Gold can be considered as a means of payment, standard of value and reserve asset. This triple-condition implies that the gold metal is very important to both central banks and monetary authorities in general. Historically, the B.C.V. has maintained a policy of conserving significant part of its international reserves in the golden metal. For this reason was created in 1986 a unit of analysis and marketing of gold, which aims to purchase and to perform the gold fineness analysis on the bars purchased by the institute. In Venezuela the major gold deposits are located in Bolívar State and the company responsible for the production and extraction processes is CVG Minerven, which basically uses two methods of production, namely Merrill Crowe process and the process Activated Carbon Adsorption. Obtained gold bars are sold to the B.C.V., where they performed an analysis of purity in the Gold Laboratory, in order to determine the gold fineness through the process of cupellation.

Keywords: gold, B.C.V., Laboratory Gold, cupellation, fineness of gold.

INTRODUCCIÓN

A lo largo de la geografía y de la historia se han usado muchos bienes como dinero, pero el que acabó triunfando fue el oro. Sus características lo convirtieron en el bien líquido por excelencia, por lo que fue bendecido por el mercado para servir de moneda de cambio.

Históricamente, el B.C.V. ha mantenido la política de conservar parte apreciable de sus reservas internacionales en el metal áureo, por lo tanto, la acumulación de reservas vía oro monetario permite al Banco Central fortalecer la base monetaria del país, constituir un fuerte respaldo a la política de tipo de cambio y profundizar su actuación con la del Poder Ejecutivo en la armonización de las políticas macroeconómicas.

Con el múltiple propósito de favorecer tanto a los productores como a los consumidores en su conjunto, en el año 1986 comienza la participación del B.C.V. en el Mercado Interno del Oro, con la creación de la Unidad de Análisis y Comercialización del Oro.

Por tal razón, el Directorio del B.C.V. aprobó iniciar operaciones de compra de oro refinado en el mercado doméstico. Con esta iniciativa se buscaba lograr los siguientes objetivos:

- Organizar una estructura de comercialización transparente, para garantizar precios apropiados a los productores.
- Ordenar un mercado anárquico y con dificultades de autorregulación.
- Restringir el contrabando de extracción mediante la captación de la oferta atomizada.
- Generar divisas para el Instituto Emisor, producto de la venta en el mercado internacional del oro adquirido localmente.

PRODUCCIÓN DE ORO

En Venezuela los yacimientos auríferos más importantes se localizan en el estado Bolívar y los procesos de extracción y producción estaban en manos de empresas privadas y C.V.G. MINERVEN, pero luego de la proclamación del DECRETO CON RANGO, VALOR Y FUERZA DE LEY ORGANICA N° 8.413 (Gaceta Oficial N° 39.759 del 16 de septiembre de 2011), solo la empresa C.V.G. Minerven es la encargada de dichos

procesos. Con la finalidad de diseñar y elaborar los proyectos para el control de la producción de minas, el proceso de producción de oro, comienza con la exploración y determinación de reservas de los frentes de trabajo, para identificar las mineralizaciones y sus comportamientos, dando lugar así, a la perforación, extracción.

En planta, el material aurífero es tratado físicamente para reducir su tamaño de grano hasta 0,38 mm, lo cual ayuda a liberar las especies minerales valiosas de la ganga, seguidamente este material es sometido a un proceso denominado Cianuración (Lixiviación); su principio está basado en que las soluciones alcalinas débiles tienen una acción directa disolvente preferencial sobre el metal finamente diseminado en la roca, formando complejos de cianuro solubles (Sarmentero, 1992).

En los procesos de planta para la producción de barras de oro se utilizan básicamente dos métodos, a saber:

- Proceso Merrill Crowe.
- Adsorción por Carbón Activado.

En el proceso de **Merrill-Crowe** el oro se recupera de la solución empleando un proceso de precipitación con polvo de zinc, la cual es más eficiente con la adición de acetato de plomo $Pb(CH_3COO)_2$, ya que el Pb actúa como un catalizador.

Por su parte el proceso de **adsorción por carbón activado**, utiliza carbón activado en columnas porque poseen un alto grado de adsorción del oro desde la solución rica cianurada, el cual posteriormente es introducido en una columna de elusión y finalmente la solución resultante es pasada por celdas electrolíticas para precipitar el oro disuelto.

ANÁLISIS DE PUREZA

Una vez que las barras de oro son obtenidas, podrán vender las mismas al B.C.V. y éstas son analizadas con la finalidad de determinar su pureza (Ley), el cual es el objetivo principal del Laboratorio del Oro.

A pesar de los avances tecnológicos en equipos de análisis, nadie ha conseguido igualar el grado de precisión que se consigue con el análisis por copelación (Lenahan y Murray, 1986). La exactitud cobra una enorme importancia dado el material que se analiza, ya que una diferencia porcentual mínima puede dar lugar a desvíos considerables de gramos y, por lo tanto, de dinero. El propósito de la copelación es separar el oro y la plata del resto de los metales presentes en la muestra utilizando plomo como fundente. Durante este proceso el plomo y los metales base son oxidados y son absorbidos por la superficie porosa de la copela.

Para el análisis se pesa 0,25 g de cada muestra, las cuales son mezcladas con plomo y 2,5 partes de plata según la ley presumida del oro, a este proceso se le llama incuartación (Tuñón, 1991; Ramos, 2007). Cada muestra es transferida al horno de copelación, el cual debe estar previamente calentado a una temperatura de 915°C, las muestras se mantienen a esta temperatura a lo largo de la copelación, por unos 15 min y luego se deja enfriar poco a poco para evitar que ocurra una expulsión del fundido por el cambio brusco en la temperatura, luego se disminuye la temperatura del horno a 750°C y se dejan las muestras aproximadamente por una hora. Al retirar las muestras del horno son limpiadas y martilladas, con un golpe seco para darles una forma más plana, seguidamente se pasan por una prensa, para darles forma de hoja y posteriormente son enrolladas en forma de caracol o espiral. Al momento de laminar las muestras se debe tener en cuenta que la hoja no debe ser muy delgada ya que correría el riesgo de romperse durante el ataque ácido, lo que ofrecería dificultades para la exactitud de la operación; pero tampoco puede ser demasiado gruesa ya que no permitiría al ácido penetrar hasta su centro y extraer hasta la última partícula de plata. Para la disolución de la plata en las muestras, éstas se sumergen, en caliente, en una solución de ácido nítrico al 21% durante 20 min., posteriormente se sumergen nuevamente en una segunda solución del mismo ácido al 32% durante 15 min., luego se secan y se colocan en la mufla a 750°C, el oro que al salir del ataque ácido tenía un color oscuro de cobre oxidado y estaba muy quebradizo, disminuye su volumen, se vuelve dúctil y recobra su color y brillo metálico con esta operación. Finalmente para determinar la Ley de la barra de oro, se pesa la muestra y se aplica la siguiente fórmula.

$$\text{Ley} = (\text{Peso final} / \text{Peso inicial}) \times 1000$$

REFERENCIAS

- Lenahan, W., Murray-Smith, R. (1986). Assay and analytical practice in the South African mining industry South African Institute of Mining and Metallurgy, monograph series - M6. 640 p.
- Ramos, J. (2007). Oro, un recorrido por la tecnología minera. Fondo editorial Universidad EAFIT. Primera edición. 597p.
- Sarmentero, A. (1992). Oro en Venezuela. Editado por grupo de proyectos oro C.A. Primera edición. 246p.
- Tuñón, C. (1991). Guía de los metales preciosos. Ediciones Omega. 201p.

CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE LAS SUSTANCIAS HÚMICAS EXTRAÍDAS DE LIGNITOS DE LA FORMACIÓN URUMACO, ESTADO FALCÓN, VENEZUELA

Oduber, Fernanda¹, Garbán, Grony¹

¹*Instituto de Ciencias de la Tierra, Universidad Central de Venezuela, fernanda.oduber@gmail.com*

RESUMEN

Se realizó la caracterización geoquímica de las sustancias húmicas (SH) extraídas de dos muestras de lignitos (FUP-1, FU-CAR) de la Formación Urumaco, con la finalidad de determinar su contenido de compuestos tóxicos. Se extrajeron y cuantificaron las SH de las muestras. Se caracterizaron las SH de ambas muestras utilizando las técnicas de Infrarrojo con Transformada de Fourier (IR-TF), Espectrometría de absorción Ultra Violeta/Visible (UV/Vis), acidez total, fenólica y carboxílica, Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (HPLC), encontrando que la muestra FU-CAR presenta un mayor contenido de grupos carbonilos, fenólicos, OH en comparación con FUP-1, el tamaño molecular y el grado de condensación es mayor en los ácidos húmicos (AH) que en los fúlvicos (AF) y que hay un mayor contenido de estructuras fenólicas (vainillina, ácido gálico) en los AF que en los AH.

Palabras clave: *lignito, sustancias húmicas, ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, caracterización geoquímica.*

ABSTRACT

The geochemical characterization of humic substances (HS) extracted from two samples of lignite (FUP-1, FU-CAR) of Urumaco Formation, with the purpose of determine the content of toxic compounds, was made. Were extracted and quantified HS of the samples. HS from both samples were characterized using the techniques of Fourier Transform Infrared (FT-IR), absorption spectrometry Ultra Violet/Visible (UV/Vis), total acidity, carboxylic and phenolic, High Performance Liquid Chromatography (HPLC), finding that the FU-CAR sample has a higher content of carbonyl, phenolic and OH groups compared to FUP-1, the molecular size and the degree of condensation is higher in humic acids (HA) than fulvic (FA) and there is a greater content of phenolic structures (vainillin, galic acid) in FA than HA.

Keywords: *lignite, humic substances, humic acids, fulvic acids, geochemical characterization.*

INTRODUCCIÓN

Venezuela cuenta con yacimientos carboníferos que agrupan a los carbones dentro de la categoría de ligníticos a sub-bituminosos, con un alto contenido de volátiles. Estos yacimientos representan grandes ganancias económicas para las industrias energéticas y agrícolas; sin embargo, es poco estudiado el contenido y la posterior lixiviación de compuestos tóxicos, como los fenoles, en las SH provenientes de estos carbones y su impacto en el medio ambiente donde se encuentran. Es por ello, que este trabajo plantea como objetivo fundamental la caracterización geoquímica de las SH extraídas de lignitos de la Formación Urumaco, estado Falcón, Venezuela.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras fueron colectadas en campañas ejecutadas durante los años 2006 (FU-CAR) y 2009 (FUP-1), en el afloramiento a lo largo del Río Urumaco de la carretera Falcón-Zulia, estado Falcón, Venezuela.

El análisis inmediato abarcó la determinación de %humedad, %materia volátil, %cenizas y %carbono fijo, lo que permite clasificar al carbón en los rangos propuestos en la ASTM-388-777.

La extracción de las SH se realizó en tres etapas. En la primera, se utilizó una solución de NaOH 0,5 M. Luego se agregó Na₄P₂O₇ 0,025 M, y finalmente, se utilizó NaF 0,1 M. La solución resultante se acidificó a pH 2,0 con HCl y se procedió a separar los AH (sólido) de los AF (líquido). Los AH se purificaron tratándolos con una mezcla de HCl-HF 0,5% y luego con HCl 0,1 M, seguido de un lavado con agua deionizada hasta quedar libres de cloruro. La solución de AF se pasó a través de una columna con Amberlita XAD-8, lavando con agua. Luego se eluyeron los fulvatos con NaOH 0,5 M, éstos se hicieron pasar a través de una columna de Amberlita IR-120, eluyéndolos con agua deionizada. Las soluciones resultantes fueron liofilizadas, para obtener los AF sólidos.

Los AH y AF fueron caracterizados utilizando las técnicas de %Carbono Total, IR-FT, UV/Vis, determinación de acidez total y grupos carboxílicos y HPLC.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Según la norma ASTM-D-388-777, la muestra FUP-1 puede ser clasificada como un carbón que va de lignítico a Sub-Bituminoso, altamente oxidado y la muestra FU-CAR como un carbón del tipo lignítico altamente meteorizado o leonardita.

Se observó un aumento del contenido de humedad y del contenido de azufre en la muestra FU-CAR, con respecto a la muestra FUP-1, el primero se puede atribuir a un aumento de grupos funcionales oxigenados en la estructura del carbón, que contribuye en el aumento de la polaridad del mineral, y el segundo es consecuencia del grado de alteración por meteorización, lo cual pudo permitir la acumulación de materiales sulfatados.

El contenido de AH en la muestra FU-CAR fue mayor que el encontrado en la muestra FUP-1, lo que es indicativo del grado de meteorización de la muestra FU-CAR (Martínez, 1992). La fracción correspondiente a las huminas se encuentra en una proporción mayor al 50%, debido a que se encuentra constituida por AH tan íntimamente unidos a la parte mineral del suelo que no pueden separarse de ella, así como también por SH de alta condensación y un contenido de carbono mayor al 60% (Ramos, 2000). El contenido de carbono es mayor en los AH (50-60%) que en los AF (40-50%), esto debido a que los AH poseen estructuras más polimerizadas y complejas que los AF.

En el análisis de IR-FT, se aprecia que, para los AH, hay un incremento en la señal entre 1240-1235 cm^{-1} , indicando que la mayor parte del oxígeno se encuentra formando parte del núcleo o de la estructura central, en uniones del tipo éster o éter. La banda a 1700 y 3400 cm^{-1} , para los AH, es mucho más débil que la encontrada para sus respectivos AF, debido a que los AF poseen un mayor contenido de grupos carboxílicos y fenólicos.

El índice E_{465}/E_{665} , observado en el UV/Vis, es mayor para la muestra FU-CAR, lo que se puede deber a que con la meteorización se genera un rompimiento y la oxidación de estructuras altamente condensadas. Este rompimiento produce fragmentos moleculares de menor peso molecular y ricos en grupos funcionales oxigenados (Chen, 1977).

Hay un aumento en la acidez, tanto total como carboxilica y fenólica, para los AH de FU-CAR, con respecto a los de FUP-1, lo que supone que los grupos ácidos podrían estar aumentando por efecto de la meteorización. La acidez fenólica en la fracción de AF para la muestra FU-CAR es menor que la encontrada en la misma fracción de la muestra FUP-1, esto puede indicar que, con la meteorización, hay un posible proceso de lixiviación de los compuestos fenólicos.

La vainillina es un compuesto característico de la suberina, por lo que el alto contenido de vainillina en las SH estudiadas, puede indicar la presencia de vegetación gimnosperma (Allar, 2005).

El ácido gálico es formado por la hidroxilación del ácido p-hidroxibenzoico, por lo que el mayor contenido de éste en las muestras FU-CAR indica un mayor grado de meteorización y descomposición en comparación con las muestras FUP-1 (Chen, 1977).

En la literatura se reporta que el ácido gálico y la vainillina tienen solubilidades relativamente bajas en agua (1g/100mL a 20 °C para ambos compuestos), igualmente, se encuentra reportado que ambos compuestos son clasificados con una nocividad leve, sin embargo, su lixiviación al medio ambiente puede presentar algunos efectos secundarios.

La fracción correspondiente a los AH es ideal para ser utilizada como fertilizante, ya que se encuentra en mayor proporción en los lignitos y leonarditas, además de tener un contenido de compuestos fenólicos mucho menor que el encontrado para la fracción de AF.

REFERENCIAS

Martínez, M. (1992) Efecto de la meteorización del carbón sobre algunos parámetros geoquímicos. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Trabajo de Grado. Caracas.

Chen, Y., Senesi, N., Schnitzer, M. (1977) Information provided on humic substances by E4/E6 ratios. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **Vol. 41** 352-358 pp.

Allar, B. (2005). A comparative study on the chemical composition of humic acids from forest soil, agricultural soil and lignite deposit Bound lipid, carbohydrate and amino acid distributions. *Geoderma*, **Vol.130**, 77-96pp.

Ramos, R. (2000) Aplicación de sustancias húmicas comerciales como productos de acción bioestimulantes. Efectos frente al estrés salino. Facultad de Ciencias. Universidad de Alicante, Trabajo de Grado. España.

ESTUDIO DE INTERACCIONES ENTRE HIDROCARBUROS SATURADOS Y ASFALTENOS EN SOLUCIÓN. POSIBLES IMPLICACIONES EN LA DISTRIBUCIÓN DE BIOMARCADORES DURANTE LA FORMACIÓN DE TAR MATS

Orea, Miguel^{1,3}, Lugo, Patricia¹, Ranaudo, María², López, Liliana¹

¹Laboratorio de Geoquímica Orgánica, Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, UCV.

²Laboratorio de Físicoquímica de Hidrocarburos, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV.

³Consultores Analíticos Integrales, Chemiconsult, C.A. Carrizal, Estado Miranda. morea@chemiconsult.com

RESUMEN

Se efectuaron pruebas de adsorción en fase líquida empleando la fracción de saturados y asfaltenos del crudo Furrial. Los resultados demuestran que la superficie de adsorción en los asfaltenos se satura sin importar la concentración inicial de compuestos alcanos presentes en el medio (C_{Si}). El análisis de CG/EM demuestra que la distribución de compuestos *n*-, *iso*- y *ciclo*- alcanos adsorbidos por los asfaltenos varía en función del incremento de C_{Si} . Estos cambios en las distribuciones podrían afectar notablemente la información que se extrae del análisis de biomarcadores en la fracción de saturados de crudos provenientes de yacimientos donde ha ocurrido la formación de *Tar mats*.

Palabras claves: Adsorción, Hidrocarburos Saturados, Asfaltenos, Biomarcadores.

ABSTRACT

Liquid-phase adsorption experiments were carried out using saturate fraction and asphaltene from Furrial crude oil. Results show that asphaltene adsorption surface was saturated with alkane compounds independently of the initial concentration in solution (C_{Si}). GC/MS analysis reveals that distributions of *n*-, *iso*-, and *cyclo*-alkane compounds adsorbed by the asphaltene change with the increase of C_{Si} . These changes in the alkane distributions affect the information of biomarker analysis in the saturate fraction of crude oils coming from reservoir in which *Tar mat* formation has occurred.

Key words: Adsorption, Saturate Hydrocarbons, Asphaltene, Biomarkers.

INTRODUCCIÓN

La interacción entre hidrocarburos saturados y asfaltenos dispersos en el crudo ha sido un tema de interés creciente (Nikooyeh et al., 2012; Orea et al., 2012). Stapf et al. (2014) han evidenciado la interacción de asfaltenos y resinas con hidrocarburos *n*-alcanos y aromáticos a partir de análisis por RMN ¹⁹F de los tiempos de relajación T1 y T2 de compuestos trazadores (alcanos y aromáticos perfluorados) disueltos en crudos con y sin asfaltenos. Orea et al. (2012) también evidenciaron la interacción de compuestos *n*-alcanos con asfaltenos y postularon que la misma se debe a fuerzas de dispersión de London entre los *n*-alcanos y las cadenas alquílicas de los asfaltenos. En este trabajo se presentan los resultados de pruebas de adsorción en fase líquida de compuestos saturados sobre asfaltenos del crudo Furrial, el cual es considerado un crudo inestable en términos de la precipitación de asfaltenos (Goncalves et al., 2004). También se discuten las implicaciones que el fenómeno de adsorción podría tener sobre la distribución de biomarcadores en esta clase de crudos.

MATERIALES Y METODOS

Para las pruebas de adsorción se prepararon mezclas de asfaltenos Furrial y de la fracción de saturados provenientes del mismo crudo en 20 mL de cloroformo. En cada mezcla la concentración de asfaltenos se mantuvo fija en 5000 mg/L, mientras que la concentración inicial de saturados (C_{Si}) fue de 500, 1000, 2000 y 3000 mg/L respectivamente. Después de homogenizar, las mezclas se mantuvieron en reposo bajo la oscuridad por 168 horas a una temperatura de 20 ± 2 °C. En estas condiciones se formaron los complejos “saturado-asfalteno”, producto del proceso de adsorción. Posteriormente, la mezcla fue transferida a una columna de vidrio empacada con sílica gel con el fin de promover la fisisorción de los complejos “saturado-asfalteno”. Seguidamente se eluyó la fracción de “saturados no-adsorbidos” con 100 mL de cloroformo a T ambiente. La liberación y recuperación de la fracción de compuestos “saturados adsorbidos” por los asfaltenos se realizó mediante elución con *n*-heptano caliente (100 mL). Las fracciones de saturados adsorbidos y no-adsorbidos por los asfaltenos fueron cuantificadas por gravimetría y analizadas mediante cromatografía de gases/espectrometría de masas (CG/EM) en un equipo marca Agilent Technologies, modelo 6890N Network DC System con detector selectivo de masas MS Agilent 5973 Network Mass Selective Detector. Se utilizó una columna capilar DB-1 MS

(60 m X 0,250 mm) con espesor de película de 0,25 μm y helio como gas de arrastre. Las distribuciones de *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos (pristano y fitano), terpanos y esteranos fueron determinadas a partir del monitoreo selectivo de los iones $m/z = 113, 191$ y 218 respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se obtuvo que la cantidad de compuestos saturados adsorbidos por cada 100 mg de asfaltenos no presentó variaciones en relación a la concentración de saturados en el medio; es decir que para el rango de concentraciones de compuestos saturados iniciales (C_{Si} entre 500 y 3000 mg/L), la superficie de adsorción disponible en los asfaltenos se encuentra totalmente saturada. Sin embargo, los análisis de las distribuciones de *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos (m/z 113), terpanos (m/z 199) y esteranos (m/z 218) indicaron que a pesar que la cantidad de compuestos saturados adsorbidos por los asfaltenos es constante, la composición relativa del material adsorbido no lo es. Por ejemplo, para una C_{Si} de 500 mg, los asfaltenos Furrial adsorben indiscriminadamente compuestos *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos. Pero al incrementar los valores de C_{Si} , los compuestos *iso*-*n*-alcanos adsorbidos comienzan a ser reemplazados por compuestos *n*-alcanos, disminuyendo así la relación de *iso*-*n*-alcanos adsorbidos. También se observa un enriquecimiento en la porción de *n*-alcanos $> n\text{-}C_{24}$ a medida que aumenta C_{Si} . Para el caso de las familias de terpanos y esteranos, también se observan variaciones importantes en las señales de biomarcadores que indican madurez térmica, tipo de materia orgánica, condiciones redox de sedimentación y tipo de roca fuente, en la medida en que incrementa la concentración de saturados en el medio de adsorción.

Desde el punto de vista geoquímico, la adsorción en fase líquida de compuestos saturados en los asfaltenos puede llegar a alterar la distribución de biomarcadores en la fracción de hidrocarburos saturados. Si por alguna razón los asfaltenos comienzan a precipitar en el crudo, los saturados adsorbidos serían arrastrados con ellos (co-precipitación) y la cantidad y composición de la fracción de saturados remanentes también quedaría afectada. Esta situación podría agravarse si en el yacimiento ocurre la precipitación de asfaltenos para dar origen a un *Tar mat*. En el caso del crudo Furrial, el yacimiento posee un *Tar mat* de aproximadamente de 15 km de extensión lateral y un espesor de 60-122 m con contenidos de asfaltenos mayores a 20% masa/masa (Mengual et al., 2002). La acumulación del material asfáltico alteró la distribución de compuestos saturados en la columna de petróleo (Figura 1). En la zona de *Tar mat* la concentración de saturados se hace mínima y la de asfaltenos se hace máxima. Considerando la ocurrencia del fenómeno de adsorción de compuestos saturados por parte de los asfaltenos, es muy factible que la formación del *Tar mat* en el yacimiento el Furrial haya ocasionado la alteración de las distribuciones de *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos, terpanos y esteranos en la fracción de saturados remanentes en la columna de petróleo. Esto quiere decir que la información geoquímica derivada del análisis de biomarcadores de este yacimiento, podría estar alterada por este fenómeno.

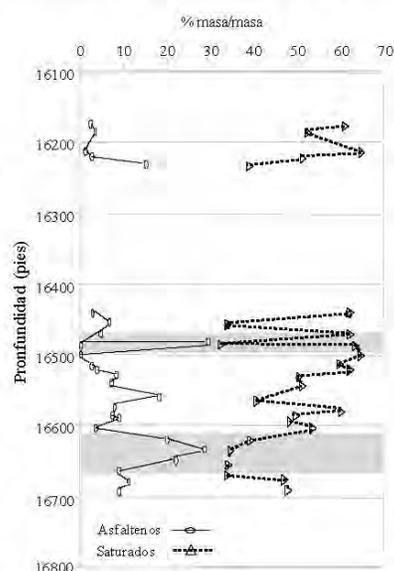


Figura 1. Distribución de compuestos saturados y asfaltenos en extractos de núcleos de un pozo del yacimiento Furrial. La región sombreada corresponde a la zona de *Tar mat*.

REFERENCIAS

- Nikooyeh K., Bagheri S. R., Shaw J. M. (2012) Interactions between Athabasca pentane asphaltenes and *n*-alkanes at low concentrations. *Energy & Fuels* **26**, 1756-1766.
- Orea M., Faraco A., López L., Lugo P., Ranaudo M.A., Escobar G., Lo Mónaco S., Quintero K. (2012) Retención de hidrocarburos saturados en asfaltenos. Algunas evidencias que soportan la adsorción. II Congreso Nacional de Química del Petróleo, Barquisimeto, Edo Lara, Venezuela.
- Goncalves, S., Castillo, J., Fernández, A., Hung, J. (2004) Absorbance and fluorescence spectroscopy on the aggregation behavior of asphaltene-toluene solutions. *Fuel* **83**, 1823-1828.
- Stapf S., Ordikhani-Syedlar A., Ryan N., Mattea C., Kausik R., Freed D. E., Song Y. Q., Hürlimann M. D. (2014) Probing maltene-asphaltene interaction in crude oil by means of NMR relaxation. *Energy & Fuels* **28**, 2395-2401.
- Mengual R., Alberdi M. I., Millán N., Maguregui J., Ruggiero A., Khan K. A., Moreno O. (2002) El Furrial Field *Tar Mat* in Venezuela. AAPG Annual Meeting, Houston, Texas.

DISTRIBUCIÓN DE CARBONO, NITRÓGENO Y AZUFRE EN LOS SEDIMENTOS MARINOS DE LAS LAGUNAS COSTERAS DE LA RESTINGA Y LAS MARITES DE LA ISLA DE MARGARITA-VENEZUELA

Palmiotto, Junior¹, Velásquez, Jeniree¹, Rodríguez, Luisa², Meléndez, Williams¹

¹*Instituto Ciencias de la Tierra. Universidad Central de Venezuela franco.palmiotto@ciens.ucv.ve*

²*Estación de Investigaciones Marinas de Margarita. Fundación La Salle de Ciencias Naturales.*

RESUMEN

En este estudio se analizó la distribución espacial y temporal de las especies Carbono, Nitrógeno y Azufre, de los sedimentos superficiales de las lagunas costeras de La Restinga y Las Marites, durante Abril y Septiembre del año 2008, abarcando los periodos de sequía y lluvia respectivamente. El objetivo del trabajo fue conocer el estado actual de estas especies y generar una línea base que sirva como referencia para el posterior monitoreo de estas lagunas. En la restinga no se observaron diferencias temporales en las especies estudiadas, en cuanto a las Marites hubo diferencias significativas en el Carbono Total obedeciendo a los patrones de sequía y lluvia antes mencionados. En general para ambas lagunas la materia orgánica presenta valores relativamente altos en aquellas zonas donde la poca circulación de agua favorece su acumulación, preservación y sedimentación. Valores bajos se observaron donde el flujo energético y el recambio de las mareas favorece la oxidación de la materia orgánica y arrastra las fracciones finas donde se acumula.

Palabras claves: *sedimentos marinos, materia orgánica, lagunas costeras, las Marites, la Restinga.*

ABSTRACT

In this study the spatial and temporal distribution of carbon, nitrogen and sulfur species in surface sediments of coastal lagoons of La Restinga and Las Marites during April and September of 2008, covering the periods of drought and rain are analyzed respectively. The objective was to determine the current status of these species and generate a baseline that serves as a reference for subsequent monitoring of these gaps. The temporary levee no differences were observed in the studied species, in terms of Marites was no significant difference in the Total Carbon obeying patterns of drought and rain above. Overall for both lakes organic matter has relatively high values in areas where little water circulation favors the accumulation, preservation and sedimentation. Lower values were observed where energy flow and the tidal parts favors the oxidation of organic matter and fine fractions drag where it accumulates.

Keywords: *marine sediments, organic matter, coastal lagoons, Marites, Restinga.*

INTRODUCCIÓN

Los sedimentos son un factor muy importante en el control de la ecología de las lagunas costeras, ya que generalmente presentan concentraciones considerables de elementos traza, nutrientes y materia orgánica, especialmente la fracción más fina (limo y arcillas) donde son acumulados. En los sedimentos, los ciclos de varios elementos químicos, particularmente del carbono, nitrógeno, fósforo y azufre, son afectados por las reacciones geoquímicas llevadas a cabo en la interfase agua-sedimento, como son el intercambio y la difusión de iones disueltos o adsorbidos, gases y otros compuestos. Estos elementos son necesarios para el buen funcionamiento del ecosistema lagunar, ya que son nutrientes esenciales de las especies que en el habitan, sin embargo, niveles excesivamente altos de estos elementos dan lugar a proliferaciones masivas de algas, una vez que estas algas mueren generan una gran acumulación de materia orgánica, lo que a su vez supone un excesivo consumo de oxígeno, y por consiguiente un deterioro del entorno para los seres vivos. De acuerdo a esto se planteó como parte fundamental de esta investigación el estudio de la concentración de C, N y S en las fracciones limo-arcilla de los sedimentos superficiales de dos Lagunas Costeras de la Isla de Margarita; generando una línea base para posteriores monitoreos de las mismas, ya que no se cuenta con información reciente y ampliada acerca de la abundancia y distribución de estos elementos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los sedimentos superficiales de la Laguna Las Marites y la Laguna La Restinga, fueron recolectados en dos campañas de muestreo durante los meses Abril y Septiembre del año 2008. Las muestras fueron captadas, usando una draga tipo Van Veen de acero inoxidable. El material sedimentario se preservó en dobles bolsas

plásticas refrigerado en una cava con hielo a 4°C. Luego, las muestras se tamizaron por vía húmeda, separando la muestra en diferentes clases granulométricas desde las gravas hasta la fracción lodo (limos y arcillas). Esta última fue la fracción de interés para el estudio (<63 µm). Posteriormente las muestras se secaron en una estufa a una temperatura entre 50 – 60 °C.

El análisis químico, se llevó a cabo mediante las siguientes metodologías: el Carbono Total (CT): se determinó mediante el método de combustión seca, empleando un analizador elemental de Carbono modelo LECO C- 144 utilizando trióxido de tungsteno (WO₃) como catalizador. El Carbono Orgánico (Corg): se cuantificó por el método de Walkley-Black. El Carbono Inorgánico (CI): se obtuvo mediante la diferencia entre la concentración de Carbono Total y Carbono Orgánico. El Nitrógeno Total (NT) se determinó mediante el método Kjeldahl, modificado por Jackson (1976) y el Azufre Total (ST): se cuantificó empleando un analizador elemental de Azufre modelo LECO SC-432.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los datos obtenidos para la Laguna la Restinga (LR) no muestran estadísticamente diferencias significativas en ninguna de las especies químicas estudiadas para ambos períodos de muestreo (abril y septiembre). El CT presentó una concentración media de 6,71%, con un intervalo que va desde 1,16% hasta 17,80%. La concentración promedio para ambos períodos encontrada en la Laguna las Marites (LM), para el CT fue de 7,11% fluctuando entre 3,95% y 12,05%. Desglosando el CT en sus componentes orgánico e inorgánico se obtuvo como resultado que el Corg en LR el promedio fue de 5,11% (0,78% - 13,80%) en ambos muestreos, estos valores relativamente altos pueden atribuirse al tamaño de grano utilizado para las determinaciones en el estudio (lodo), de acuerdo a diversos autores el tamaño de partícula de los sedimentos influye en la cantidad de materiales orgánicos que están presentes, han reportado que existe una relación inversamente proporcional entre la distribución de Corg y el tamaño de grano, en donde a menor tamaño de grano se presenta una mayor acumulación de Corg, esta relación puede ser asignada al incremento del área superficial en dichas partículas que da como resultado un aumento de su capacidad adsorbente. Comparando los resultados promedios de Corg en LM por épocas climáticas se tiene que hubo diferencias significativas entre ellas, ya que durante el período de sequía la concentración promedio fue de 4,63% con valores mínimos y máximos de 1,76% y 7,33% respectivamente; en el período de lluvias alcanzó un valor promedio de 2,92% (1,40% – 5-62%), esta diferencia puede atribuirse a que las lluvias generan caudales con corrientes importantes que arrastran los sedimentos y finos y favorecen la acumulación de sedimentos arenosos en los que la adsorción de Corg es menos factible. Ambas lagunas costeras presentan grandes aportes de material continental *in situ* por la alta productividad de los manglares de la zona además de poseer las condiciones necesarias para su preservación, baja cantidad de O₂ en el agua y poca o nula recirculación de la misma. Similar comportamiento temporal se observó para el CI en ambas lagunas, en LR se determinaron valores promedio de 1,60% (0,38% - 4,63) y en LM hubo diferencias significativas con valores de 2,65% (0,88% - 4,72%) en la época de sequía y de 4,02% (2,07% - 6,43%), los mayores valores de esta especie se encontraron en las bocas de las lagunas y los caños, donde la corriente de la masa de agua es mayor lo que causa el arrastre de las fracciones más livianas de los sedimentos, dejando expuestos los restos de organismos calcáreos que mediante a procesos abrasivos pasan forman parte de la fracción bajo estudio.

Las especies químicas NT y ST, poseen valores muy similares para ambas lagunas y no presentaron diferencias significativas en las épocas de muestreos en ninguno de los dos casos. Los valores de NT en LR en promedio oscilaron entre 0,13% y 1,43% con una media de 0,52% y los valores de ST en promedio alcanzaron un valor de 1,61% (0,21% - 2,46%). En el caso de LM, las especies NT y ST presentaron valores de 0,46% (0,24% - 0,78) y valores promedio de 1,43% (0,35% - 3,48%) respectivamente. El NT puede tener un origen mixto, tanto autóctono (producción fitoplanctónica) como alóctono (escorrentías y aguas servidas), aunque la principal fuente de nitrógeno en el fondo acuático es la materia orgánica, liberada por la acción de los microorganismos que la descomponen. En cuanto al ST, como se ha mencionado anteriormente los fondos lacustres donde la circulación de agua es limitada, se puede producir la reducción del ion sulfato a sulfuro, que se fija en forma de piritita (FeS₂) ya que el poder reductor del medio está determinado por la ausencia de oxígeno y la presencia de materia orgánica en descomposición bacteriana anaeróbica, cuya oxidación exige la reducción de los iones S⁶⁺ a S²⁻ y Fe³⁺ a Fe²⁺.

REFERENCIAS

Velásquez J. (2013) Estudio de la distribución de carbono, nitrógeno, y azufre en los sedimentos marinos de la Isla de Margarita-Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. 153p.

DISTRIBUCIÓN DE LOS METALES PESADOS (V, Cr, Zn, Mn, Fe, Cd, Co, Ni, Cu Y Pb) ASOCIADOS A LA FRACCIÓN LODO DE LOS SEDIMENTOS DE FONDO DE LA CUENCA DEL RÍO TUY, VENEZUELA, EMPLEANDO EXTRACCIÓN SELECTIVA

Pérez, Mayira, Barrios, Carlos y Meléndez, William

Instituto Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, UCV, Caracas, Venezuela. mayira_89@hotmail.com.

RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo un procedimiento de extracción secuencial (BCR modificado) con la finalidad de conocer la distribución de los metales pesados (V, Cr, Zn, Mn, Fe, Cd, Co, Ni, Cu y Pb) en las fracciones intercambiable y carbonatos, óxidos de Fe y Mn, materia orgánica y fracción residual en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy. Para evaluar de esta manera la biodisponibilidad de los metales pesados estudiados y el peligro que estos pueden presentar para el ambiente. Como resultado se obtuvo que la mayoría de los metales estudiados (V, Cr, Zn, Fe, Co, Ni, Cu y Pb) fueron encontrados en mayor porcentaje en la fracción residual. Mientras que los metales Mn y Cd se encontraron en gran proporción en la fracción intercambiable y de carbonatos. Además, se encontró una buena correlación para los metales Co, Fe, Cu y Cd en la fracción asociada a la materia orgánica. El índice de geoacumulación reflejó que los sedimentos de las zonas estudiadas se encuentran de moderadamente a fuertemente contaminados por Cd. Los resultados del factor de enriquecimiento (FE) indican que los sedimentos recolectados en las zonas de estudio poseen un enriquecimiento extremadamente alto en Cd. Por último, el Código de evaluación de riesgos reflejó que los metales Cd y Mn son los que representan un elevado peligro ambiental.

Palabras clave: *sedimentos fluviales, extracción secuencial, BCR- modificado, biodisponibilidad, geoquímica ambiental.*

ABSTRACT

In this paper we conducted a sequential extraction procedure (modified BCR) for the purpose of know the distribution of heavy metals (V, Cr, Zn, Mn, Fe, Cd, Co, Ni, Cu and Pb) in the exchangeable and carbonate fractions, Fe and Mn oxides, organic matter and residual fraction in bottom sediments of the basin of the Río Tuy. In this way to evaluate the bioavailability of the studied heavy metals and the danger that these may be presented to the environment. The obtained results showed that most of the studied metals (V, Cr, Zn, Fe, Co, Ni, Cu and Pb) were found in higher percentage in the residual fraction. While Mn and Cd metals were found in high proportion in the exchangeable fraction and carbonate. Also, a good correlation for the metals Co, Fe, Cu and Cd in fraction associated with organic matter was found. Geoaccumulation index showed that the sediments of the studied areas are moderately to heavily contaminated by Cd. The enrichment factor (FE) results indicate that the sediments collected in the study areas have extremely high Cd enrichment. Finally, the Code of risk assessment showed that the metals Cd and Mn are representing a major environmental hazard.

Keywords: *fluvial sediments, sequential extraction, BCR-modified, bioavailability, environmental geochemistry.*

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el aumento de la población y el gran desarrollo industrial ha provocado la contaminación de la cuenca del Río Tuy en Venezuela, lo que la ha convertido en una zona de interés para estudios de carácter ambiental, siendo los sedimentos un medio disponible para evaluar fuentes de contaminación. Henríquez (2011) determinó que los sedimentos de fondo de mayor alteración ambiental en el Río Tuy correspondían a aquellos ubicados en: Qda. Guayas, Santa Teresa, Qda. Cúa, Araguaita y Río Guaire, lo cual hace de estas zonas puntos de gran interés para la evaluación de la biodisponibilidad de los metales pesados mediante extracción secuencial. Un aspecto importante al realizar estudios de metales en sedimentos es que al obtener la concentración de cada metal, se pueden determinar ciertos índices de contaminación, los cuales permiten conocer cuan enriquecido se encuentra un elemento en el sedimento o, directamente cual es el grado de contaminación. Entre estos indicadores, se encuentran el índice de geoacumulación, el factor de enriquecimiento y el código de evaluación de riesgos. De

acuerdo a lo mencionado, el presente trabajo tiene como objetivo determinar la distribución de metales pesados (V, Cr, Zn, Mn, Fe, Cd, Co, Ni, Cu y Pb) asociados a los distintos componentes presentes en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, utilizando un método de extracción selectivo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras tomadas para la realización de este trabajo fueron recolectadas por Henríquez (2011). Las mismas fueron tamizadas en la fracción granulométrica <250 micrómetros, secadas, pulverizadas y guardadas en bolsas plásticas. Las zonas de muestreo, fueron aquellas en las que Henríquez (2011) encontró mayor alteración ambiental en la Cuenca del Río Tuy. El procedimiento de extracción secuencial empleado fue el BCR- modificado (Nemati *et al.* (2011)). El cual consiste en un primer paso utilizando ácido acético, un segundo paso empleando clorhidrato de hidroxilamina, un tercer paso con peróxido de hidrógeno y acetato de amonio, y por último un cuarto paso con agua regia como solución extractante. El análisis de V, Cr, Zn, Cd, Co, Ni, Cu y Pb se realizó mediante espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma inductivamente acoplado, mientras que Fe y Mn se determinaron mediante espectrometría de absorción atómica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los elementos V, Cr, Zn, Fe, Co, Ni, Cu y Pb fueron encontrados en mayor porcentaje en la fracción residual. Mientras que los metales Mn y Cd se encontraron en gran proporción en la fracción intercambiable y de carbonatos, indicando una elevada biodisponibilidad. En general el orden de la distribución por extractos para los metales V, Cr, Zn, Fe, Co, Ni y Pb fue: residual > materia orgánica > óxidos de Fe y Mn > intercambiables- carbonatos. A excepción del Cd y el Mn en los cuales el orden fue: intercambiables- carbonatos > residual > óxidos de Fe y Mn > materia orgánica. No se observó buena correlación entre el carbono inorgánico (referidos a los carbonatos) determinado por Nasser (2012) y la concentración de los metales obtenidos en la fracción intercambiable y de carbonatos, asumiendo de esta manera que los metales obtenidos en este extracto se encuentran asociados a la fracción intercambiable. Al establecer relación entre el carbono orgánico determinado por Nasser (2012) y la concentración de los metales obtenidos en la fracción asociada a la materia orgánica del presente trabajo, se obtuvo una buena correlación ($r^2 > 0,8$) para los metales Co, Fe, Cu y Cd, por lo que se concluye que la acumulación de éstos, se encuentra asociada a la materia orgánica. El índice de geoacumulación reflejó que los sedimentos de las zonas estudiadas se encuentran de no contaminados a moderadamente contaminados por V, Cr, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Pb y moderadamente a fuertemente contaminados por Cd. Los resultados de FE indican que los sedimentos recolectados en las zonas de estudio se encuentran deficiente o moderado enriquecidos en los metales pesados Fe, Mn y V. Pero a su vez, se encuentran moderada o significativamente enriquecidos en Cr, Pb, Cu y Zn. Además, poseen un enriquecimiento extremadamente alto en Cd; mientras que el enriquecimiento de Co es significativo en las zonas Araguaita, Qda. Cúa y Sta. Teresa y moderadamente alto en Qda. Guayas y Río Guaire. De acuerdo al factor de enriquecimiento y al índice de geoacumulación, los sedimentos de fondo de la Cuenca de Río Tuy poseen un enriquecimiento de Fe, Mn, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Cr y V proveniente de fuentes naturales, a excepción del Cd, el cual presentó valores elevados para ambos indicadores de contaminación. El riesgo ambiental que presentan los metales pesados en los sedimentos de la zona de estudio (Código de evaluación de riesgos), es alto o muy alto de Mn y Cd, y mediano, bajo o ninguno para V, Cr, Zn, Pb, Fe y Ni.

REFERENCIAS

- Henríquez, R. (2011). Caracterización geoquímica de metales pesados en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, Venezuela. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela. 95p.
- Nasser, K. (2012). Estudio de la distribución de carbono, nitrógeno, fósforo y azufre en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. 112p.
- Nemati, K., Abu, N., Bin, M., Low, K. (2011). Comparison of unmodified and modified BCR sequential extraction schemes for the fractionation of heavy metals in shrimp aquaculture sludge from Selangor, Malaysia. *Environ monit assess*, 176, 313-320.

MOVILIDAD DE ELEMENTOS TRAZA DE CARBONES DE DIFERENTES RANGOS EN EL AMBIENTE EXÓGENO

Reategui, Katya¹, Martínez Manuel¹

¹ Centro de Geoquímica, Instituto de Ciencias de la Tierra, UCV, Caracas, Venezuela; katya.reategui@ciens.ucv.ve

RESUMEN

En esta investigación se evaluó la movilidad de los elementos traza en los procesos de transformación de la materia orgánica hasta carbón y durante su exposición al ambiente exógeno. Para ello muestras de suelos de turba del parque nacional Morrocoy fueron sometidas a hidro-pirólisis desde 150 a 300 °C. Los productos fueron caracterizados mediante reflectancia de vitrinita y cuantificación de metales (por espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma inducida). Posteriormente, los productos de maduración fueron sometidos a procesos de lixiviación con soluciones buffer, de pH 2 y 5. Fue obtenida una serie de maduración de material carbonáceo cuya madurez va desde turba, pasando por lignito, hasta carbón bituminoso alto volátil. La maduración de los carbones en el laboratorio permitió el enriquecimiento de ciertos metales, sobre todo de los asociados a fases menos solubles y más estables, como Al, Fe, Ni, Cr, Mn y Cu. El comportamiento de los metales refleja la pérdida gradual de fases volátiles y solubles a medida que aumenta la temperatura. Los ensayos de lixiviación reflejan que metales como Ca, Mn, Sr y Ni, presentan mayor disponibilidad en el ambiente exógeno y esta disposición aumenta con el aumento del rango del carbón obtenido. Los metales Fe, Cu, Mg, Cr y Al podrían asociarse a fases minerales finamente dispersas en la materia orgánica lo cual los hace menos lábiles. El bajo pH favorece el incremento en la lixiviación para casi todos los metales estudiados.

ABSTRACT

In this trial, the mobility of trace elements involved in the transformation process from organic material till the production of coal exposed to exogenous environment, has been assessed. For this reason, peat samples from the Morrocoy National Park were subjected to hydro-pyrolysis (150-300°C). Products were identified by vitrinita's reflectance and metal quantification (by using atomic emission spectrometry with a source of induced plasma). Thereafter, maturation products were subjected to acid leaching processes (with a pH between 2 and 5). We got several coaly materials with several degrees of maturity, since lignite till high-volatile bituminous coal. The maturity process of carbon materials in the lab let us the enrichment of certain metals, mainly those associated to a less soluble and more stable mineral phases like Al, Fe, Ni, Cr, Mn and Cu. Metals performance show the gradual loss of soluble and volatile phases as soon as temperature increases. Leaching processes and assays demonstrate that metals like Ca, Mn, Sr and Ni show a higher availability in the exogenous environment, and this availability improves along with the amount of coal got. Metals like Fe, Cu, Mg, Cr and Al might be linked to finely dispersed minerals in the organic matter, reducing their lability profile. Low pH allows an increasing leaching proportion in almost all the evaluated elements.

INTRODUCCIÓN

Conocer la concentración y la forma química en la que se hallan los elementos traza en el carbón es importante en la evaluación de su toxicidad en los seres vivos al ser empleados como fuente de energía o sufrir procesos de meteorización o lixiviación. Una de las principales dificultades al estudiar la movilidad de estas especies, es el empleo de carbones de diferente madurez y provenientes de distintas cuencas. Por consiguiente, lo ideal sería estudiar una serie de maduración de carbones de un mismo origen, lo cual es muy difícil de observar en la naturaleza; no obstante, puede ser simulado en el laboratorio. Por tal motivo, en este trabajo se procedió a evaluar sobre material carbonáceo proveniente de zonas de bosque de manglar, madurado por hidropirólisis, la distribución y concentración de elementos traza, a medida que avanza el proceso de maduración y al ser expuestos al ambiente superficial.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras se tomaron en el Caño Boca del Zorro, en el Golfete de Cuare, Estado Falcón. La maduración

consistió de intervalos isotérmicos de calentamiento a 72 h a temperaturas de 150, 200, 250 y 300 °C; se empleó una relación agua: roca de 70 : 30 v/v (Rushdi y Simoneit, 2011). El rango del material carbonáceo obtenido fue establecido con las medidas de reflectancia de vitrinita, de acuerdo al procedimiento estándar ISO 7404-5 (1984). Los ensayos de lixiviación se hicieron según la técnica de TCLP (Procedimiento de Lixiviación Característico de Toxicidad, EPA U.S.A.) para ensayos de lixiviación en suelos. La concentración de elementos químicos fue determinada por espectrometría de emisión óptica con fuente de plasma inductivamente acoplado (en inglés, ICP-OES). Nueve elementos fueron estudiados: Al, Fe, Ca, Mg, Sr, Mn, Ni, Cu, Cr, tanto en la muestra parental como en las fracciones maduras y en la fracción acuosa lixiviada. La muestra original y las fracciones producto de la maduración artificial, fueron llevadas a solución empleando el método de fusión alcalina de las cenizas (Solo, Ballesteros, Molina, 2002).

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los valores de reflectancia de vitrinita varían desde 0,21 % R_o en la muestra original hasta 0,81 % R_o , lo que evidencia que se obtuvieron pirolizados desde turba pasando por lignito hasta el rango de bituminoso alto en volátiles A. La tabla 1 muestra los valores de % Enriquecimiento (Yiwei *et al.*, 2007). En etapas tempranas de maduración (150 °C) pocos elementos presentan % Enriquecimiento muy negativos, asociándose a fases ligeramente solubles en estas condiciones como fases carbonáticas. Adicionalmente, se produce la pérdida de los compuestos más volátiles y gases como H_2O , H_2S (Liu, *et al.*, 2012), CH_4 y CO_2 , lo que origina un enriquecimiento relativo de minerales estables al proceso de calentamiento y de reducida reactividad. A etapas intermedias (200 °C), el % Enriquecimiento de la mayoría de los elementos es negativo; este comportamiento sugiere desorción de especies iónicas inicialmente sorbidas en el carbón, a la vez que continúa la disolución de las fases más solubles. A temperaturas mayores (250 y 300 °C), se observa un enriquecimiento marcado en los elementos asociados a especies poco solubles. A estas temperaturas ocurren reacciones que promueven la pérdida de grupos funcionales enlazados con los metales, pérdida considerable de heteroátomos y reacciones de aromatización; estos metales al ser separados de la materia orgánica pueden sufrir re-cristalización en compuestos más estables, adsorción o co-precipitación en otras fases; por ejemplo en el análisis de petrografía orgánica, realizado sobre los productos de maduración, fue observado un incremento en el contenido de pirita, con el avance del proceso de maduración de las muestras. El comportamiento de enriquecimiento no es progresivo, semeja un gradiente por pulsos, donde están intercalados eventos de alto o moderado enriquecimiento, con eventos de menor enriquecimiento. Los resultados del proceso de lixiviación, a pH 5, se muestran en la tabla 2; los elementos más lixivados fueron Ca, Mg, Mn, Sr y Ni. En las muestras de menor madurez estos metales estarían asociados a fases ligeramente solubles o carbonáticas, en muestras de mayor madurez podrían encontrarse como iones fuertemente intercambiables por su alto % lixiviación. Los metales lixivados en menor concentración son Cu, Cr, Fe y Al, asociándose a minerales poco alterables o adsorbidos u ocluidos en la estructura de la materia orgánica (Huggis *et al.*, 2012). A pH 2 es posible notar un incremento en el % lixiviación de todos los metales. Sin embargo, no es observada una tendencia específica con el avance de la madurez como en el caso de la solución lixivante de pH 5. Al parecer el pH es suficientemente ácido como para alterar de igual manera tanto el material de partida como sus productos de maduración.

BIBLIOGRAFÍA

- ISO 7404 / 5 (1984) Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and antracite. Part 5: Method of determining microscopically the reflectance of vitrinite. *International Standard*. Primera edición, 7p.
- EPA, U. S. A. *Environmental Protection Agency*. SW-846 on-line Test Methods for evaluating solid wastes Physical Chemical Methods. Disponible: <http://www.epa.gov/sw-846/main.htm>. (consulta junio 2005).
- Ahmed I. Rushdi, Bernd R.T. Simoneit (2011) Hydrothermal alteration of sedimentary organic matter in the presence and absence of hydrogen to tar then oil. *Fuel* 90, 1703–1716
- F.E. Huggins, L.B.A. Seidu, N. Shah, J. Backus, G.P. Huffman, R.Q. Honaker (2012) Mobility of elements in long-term leaching tests on Illinois #6 coal rejects. *International Journal of Coal Geology* 94, 326–336
- M. Liu, Q. Deng, F. Zhao, Y. Liu (2012) Origin of hydrogen sulfide in coal seams in China. *Safety Science* 50, 668–673
- H. Solo, M.Ballesteros, C. Molina (2002) Cuantificación de metales en Suelos, aplicando una metodología con fines forenses. *Revista Colombiana de química*, 31(2), 145-157
- Yiwei, C., Guijian, L., Yanming, G., Jianli, Y., Cuictui, Q., Lianfei, G (2007) Release and enrichment of 44 elements during coal pyrolysis of Yima coal, China. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol.80, 283–288

Tabla 1: %100 ENRIQUECIMIENTO					
Temp (°C)	(-30)-(-15)	(-15)-0	0-20	20-50	>50
150	Ca, Sr, Mg	-	-	Al, Fe, Ni	Mn, Cr, Cu
200	Ca, Sr, Fe, Cr, Ni	Mg	Al, Mn	-	Cu
250	-	Ca, Sr	-	Fe, Cu	Al, Mg, Mn, Cr, Ni
300	-	Ca, Sr	-	Fe	Al, Mg, Mn, Cu, Cr, Ni

Tabla 2: %LIXIVIACIÓN				
MUESTRA	0-10	10-30	30-50	>50
25 (ORIGINAL)	Cu, Fe, Al, Mn, Ni	Sr, Cr	Ca	Mg
150 (°C)	Cr, Cu, Fe, Al	Mn, Ni, Sr, Ca	-	Mg
200 (°C)	Cr, Cu, Fe, Al, Mn	Mg	Ni	Ca, Sr
250 (°C)	Cr, Cu, Fe, Al, Mg	Mn	-	Ca, Sr, Ni
300 (°C)	Cr, Cu, Fe, Al, Mg	-	Ni, Mn	Ca, Sr

Re COMO INDICADOR DE CONDICIONES REDOX DE SEDIMENTACIÓN: RESUMEN BIBLIOGRÁFICO

Rodríguez, María Emilia¹, Garbán, Grony¹

¹Instituto de Ciencias de la Tierra, Universidad Central de Venezuela, Caracas 1010^a, Apartado Postal 3895, Venezuela.
memilita.re@gmail.com

RESUMEN

El Re ha sido propuesto como un elemento indicador de condiciones redox muy eficiente. Este elemento se presenta en concentraciones muy bajas en la corteza terrestre pero las propiedades fisicoquímicas le permiten encontrarse disuelto como ReO_4^- en los sistemas fluviales y oceánicos. El comportamiento conservativo de este elemento dentro de los océanos se mantiene hasta que eventualmente puedan establecerse condiciones subóxicas-anóxicas, bajo las cuales el Re es removido de la solución y fuertemente enriquecido en los sedimentos. Investigaciones previas sugieren que el mecanismo a través del cual el Re reacciona con el sedimento parece ser la fijación del Re en las superficies de partículas coloidales de agregados de Fe-Mo-S y su coprecipitación con esta fase, y no la reducción de ReO_4^- a un producto insoluble de Re^{4+} . La relación Re/Mo ha sido ampliamente usada para diferenciar entre ambientes óxicos, subóxicos o anóxicos de depositación. De esta manera, el presente trabajo permite establecer el comportamiento del Re en el ambiente geoquímico sedimentario y su función como elemento indicador de condiciones paleo-redox.

Palabras clave: Geoquímica, renio, condiciones redox, relación Re/ Mo.

ABSTRACT

The element Re has been proposed as a very efficient indicator of redox conditions. While it is found at very low concentrations in the Earth's crust, the physicochemical properties of this element allow it to be dissolved as ReO_4^- in river and ocean systems. This element has a conservative behavior in the oceans until suboxic-anoxic conditions are attained, under which Re is removed from solution and strongly enriched in the sediments. Previous research suggests that the mechanism by which reaction occurs between Re and sediment is through Re fixation onto the surfaces of colloidal aggregates of Fe-Mo-S and its coprecipitation with this phase, instead of through reduction of ReO_4^- to an insoluble product of Re^{4+} . The Re/Mo ratio has been widely used to discriminate between oxic, suboxic, and anoxic depositional environments. This review allows to establish the behavior of Re in the sedimentary geochemical environment and its role as an indicator of paleoredox conditions.

Keywords: Geochemistry, rhenio, redox conditions, ratio Re/ Mo.

INTRODUCCIÓN

Estudios previos han establecido la relación existente entre los cambios en la fugacidad de oxígeno de aguas profundas y las variaciones en la concentración de metales traza redox-sensibles. El fundamento radica en que algunos elementos, influenciados por cambios redox del ambiente de sedimentación, modifican su estado de oxidación y/o establecen nuevos comportamientos geoquímicos. Por ejemplo, V y U son inmovilizados bajo condiciones anóxicas formando complejos organometálicos con la materia orgánica (Calvert y Petersen, 1993; Brumsack, 2006), mientras que elementos que presentan comportamiento calcófilo se inmovilizan en la fase sulfurosa bajo condiciones euxínicas (p. ej., Cu, Zn, Cd, Co, Fe, Ni, Pb, Sb, As y Hg). Por su parte, el Re se encuentra en bajas concentraciones en sedimentos pelágicos, mientras que en sedimentos depositados bajo condiciones reductoras se encuentra enriquecido respecto a la corteza continental (Colodner *et al.*, 1993; Crusius *et al.*, 1996; Miller *et al.*, 2011), razón por la cual el Re puede ser empleado para establecer condiciones paleoredox de sedimentación. Sin embargo, los mecanismos por los cuales la especie ReO_4^- pasa de la solución a los sedimentos siguen siendo un punto en controversia. Bajo este contexto, en este trabajo se realiza una revisión bibliográfica de los estudios que se han desarrollado en este campo.

DISCUSIÓN

El renio (Re) es el elemento químico de número atómico es 75, el cual pertenece al grupo "d" de la tabla periódica. Su configuración electrónica le permite presentar una amplia variedad de estados de oxidación que van desde -1 a +7 en diferentes compuestos, formando enlaces de carácter covalente fundamentalmente. La especie más importante es Re(VII) bajo la forma del ión ReO_4^- , la cual se presenta en condiciones de alto

Eh y a lo largo de prácticamente todos los valores de pH. Esto implica que en la mayoría de las aguas oxigenadas están dominadas por esta especie. En condiciones más reductoras (anóxicas/euxínicas), la especie dominante es ReS_2 . Aunque la fase sólida que contiene Re y que controla su solubilidad en el ambiente natural aun no está claro, el ReS_2 parece ser la fase mineral más probable para la transferencia de Re de la columna de agua hacia los sedimentos en condiciones anóxicas.

La concentración de Re en la corteza continental es de 0,4ng/g (Wedepohl, 1995). En la corteza se asocia exclusivamente con minerales de sulfuros (FeS_2 , CuFeS_2 , AsFeS , MoS_2). La asociación de Re-S como sulfuros en la corteza y la alta solubilidad de sus especies oxidadas (ReO_4^- y SO_4^{2-}) en el ambiente de meteorización, sugieren que la concentración de estas especies en los sistemas fluviales es gobernada principalmente por la meteorización de lutitas negras y minerales de sulfuros (Miller *et al.*, 2011). Por su parte, estudios previos indican que el Re tiene largos tiempos de residencia en el agua de mar, estimado en 750.000 años (Morford y Emerson, 1999), presentando un comportamiento de tipo conservativo (Colodner *et al.*, 1993; Crusius *et al.*, 1996; Miller *et al.*, 2011). En cuencas anóxicas el Re es removido de la solución, llevando a un fuerte enriquecimiento en los sedimentos marinos. Aunque es bien conocido que en los sedimentos anóxicos se acumulan una gran cantidad metales, el grado de enriquecimiento del Re no es comparable con ningún otro metal. Muchos autores han establecido que las concentraciones de Re en lutitas negras se encuentran alrededor de 100 a 1000 veces la concentración promedio en la corteza (Colodner *et al.*, 1993).

La mayoría de los modelos previos acerca de los factores que regulan la depositación del Re en ambientes euxínicos, se fundamentan en que el ReO_4^- es reducido a un producto insoluble de Re^{4+} (Colodner *et al.*, 1993; Crusius *et al.*, 1996). Sin embargo, una secuencia de mecanismos complejos se requieren para la reducción de ReO_4^- a ReS_2 y, aunque el proceso total es favorable (termodinámicamente), uno o más pasos intermedios podrían ser insuperables en las condiciones naturales. Por otra parte, la reacción de reducción de la especie ReO_4^- no es mediada biológicamente ya que los mecanismos no parecen ser efectivos (Dolor *et al.*, 2009). Estudios más recientes (Helz y Dolor, 2012), plantearon la posibilidad de la especie ReO_4^- sea tiolada ($\text{Re}^{7+}\text{O}_n\text{S}_{4-n}$). Sin embargo, ellos establecieron que la mayoría de los ambientes euxínicos no tienen suficiente concentración de sulfuro para estabilizar a los tioperrenatos y la solubilidad de Re_2S_7 es muy alta para formarse bajo pH cercanos a la neutralidad. De esta manera, proponen que las reacciones químicas que propician la fijación de Re en los sedimentos en presencia de sulfuros ocurren en las superficies de partículas como agregados de Fe-Mo-S coloidal más que en la fase acuosa y consecuentemente el Re coprecipita. Esto implica que el mecanismo detonante para la remoción de Re no es la tiolación de ReO_4^- en la fase acuosa sino la saturación de las aguas sulfurosas con la fase Fe-Mo-S.

Como herramienta geoquímica Crusius *et al.* (1996) propusieron que la relación Re/Mo autigénica puede ser usada para establecer si un ambiente de depositación fue óxico, subóxico o anóxico, a partir del cálculo de la remoción diferencial de Mo y Re con la profundidad. El fundamento de esta relación consiste en que los metales pueden ser removidos del agua de mar a diferentes potenciales redox y que sus enriquecimientos en sedimentos están controlados por difusión del agua de mar al sedimento. La relación sistemática Re/Mo refleja la variación en la concentración de estos metales para condiciones suboxicas ($>15 \times 10^{-3}$), anóxicas ($0,8 \times 10^{-3}$ - 4×10^{-3}) y euxínicas ($<0,8 \times 10^{-3}$).

REFERENCIAS

- Brumsack H. (2006). The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: implications for Cretaceous black shale formation. *Paleogeography paleoclimatology paleoecology*. **232**, 344-361
- Calvert S., Pedersen, T. (1993). Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record. *Marine Geology*. **113**, 67-88.
- Colodner D., Sachs J., Ravizza G., Turekian K., Edmond J., Boyle E. (1993). The geochemical cycle of rhenium: a reconnaissance. *Earth and Planetary Science Letters*. **117**, 205-221.
- Crusius J., Calvert S., Pedersen T., Sage D. (1996). Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition. *Earth and Planetary Science Letters*. **145**, 65-78.
- Dolor M., Gilmur C., Helz G. (2009). Distinct microbial behavior of Re compared to Tc: evidence against microbial Re fixation in aquatic sediments. *Geomicrobiology*. **26**, 470-483.
- Helz G., Dolor M. (2012). What regulates rhenium deposition in euxinic basins?. *Chemical Geology*. **304-305**, 131-141.
- Miller C., Peuker-Ehrenbrink B., Walker B., Marcantonio F. (2011). Re-assessing the surface cycling of molybdenum and rhenium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **75**, 7146-7179.
- Morford J., Emerson S. (1999). The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **63**, 1735-1750
- Wedepohl K. (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 1217-1232.

CALIDAD DE AGUA DE LA LAGUNA DE TACARIGUA: UN ACERCAMIENTO FÍSICO, QUÍMICO Y BIOLÓGICO

Malaver Nora¹, Rodríguez María¹, Rodríguez Joshimer¹, Montero Ramón², Melendez Williams², Aguilar Víctor³

¹ Centro Ecología Aplicada, Laboratorio Microbiología Ambiental, Instituto de Zoología y Ecología Tropical UCV

² Laboratorio de Hidrogeoquímica Instituto Ciencias de la Tierra UCV

³ Instituto de Geografía y Desarrollo Regional UCV. nora.malaver@gmail.com

RESUMEN

Se presenta una evaluación y caracterización de la calidad del agua de la laguna de Tacarigua, utilizando parámetros fisicoquímicos y microorganismos indicadores de calidad sanitaria, ambiental y de intervención antrópica del ecosistema. Como indicadores microbiológicos se utilizaron: bacterias heterótrofas, coliformes totales, fecales, enterococos y vibrios. Los resultados indican contaminación y mala calidad del agua, atribuida a la influencia de factores ambientales y antrópicos. La abundancia de coliformes fecales fue detectada en sectores con gran influencia antrópica y exceden los límites establecidos en la normativa venezolana.

Palabras Claves: *Laguna Tacarigua, calidad del agua, bioindicadores, contaminación*

ABSTRACT

Evaluation and characterization of water quality of Lagoon Tacarigua, physicochemical and indicator microorganisms using health, environmental quality and human disturbance of the ecosystem parameters is presented. As microbiological indicators were used: heterotrophic bacteria, total and fecal coliforms, enterococci and vibrios. The results indicate pollution and poor water quality, attributed to the influence of environmental and anthropogenic factors. The abundance of fecal coliforms was detected in areas with high anthropogenic influence and exceed the limits established by Venezuelan law.

Keywords: *Lagoon Tacarigua, water quality, bioindicators, pollution*

INTRODUCCIÓN

Al hablar de calidad de agua en ecosistemas naturales, deben tomarse en cuenta no solo los factores fisicoquímicos, sino además, los elementos microbiológicos asociados a dichos ecosistemas, pues su presencia y valores de abundancia adecuados, son legislados por diferentes normativas en cada país. El Parque Nacional Laguna de Tacarigua por su parte, está ubicado en la depresión de Barlovento, pertenece a las lagunas costeras deltaicas del Río Tuy. El mayor aporte de agua dulce a la laguna, viene del río Guapo, a través del canal Madre Casañas, existe además un ingreso de agua de mar a través de la Boca, en horas de marea alta, sin embargo este aporte no es uniforme ya que si el flujo de marea es insuficiente para mantenerla abierta quedará bloqueada por la acumulación de la arena de arrastre litoral, disminuyendo la cantidad de agua salada que entra a la laguna y esto hace necesario en ocasiones dragar la Boca a fin de facilitar la entrada de agua salada. En este sentido la introducción de sustancias tóxicas a la Laguna donde está limitado el intercambio de las aguas con el mar, puede provocar una situación de grave contaminación, que trae consecuencias directa en problemas sanitarios y socio económicos, siendo una laguna costera de gran diversidad biológica y en estrecho contacto con las actividades antrópicas de las comunidades adyacentes, el monitoreo de los factores bióticos y abióticos tiene gran importancia tanto desde el punto de vista ecológico, como del sanitario para la salud del ecosistema y las comunidades dependientes de la laguna.

MUESTREO Y METODOLOGÍA

El Parque Nacional fue visitado en abril y en octubre del 2013, dirigido a observar la evolución de los parámetros físicos, químicos y biológicos, obteniendo, muestras de aguas en la época de sequía y período lluvioso. En cada salida se muestrearon 14 puntos, distribuidos en todos los sectores de la Laguna. En cada punto se tomaron muestras de agua y se determinaron los principales parámetros fisicoquímicos: pH, Salinidad, temperatura, profundidad, Oxígeno disuelto, conductividad, turbidez y transparencia. Las muestras de agua fueron procesadas in situ para la determinación microbiológica de coliformes totales y fecales, enterococos y vibrios, además se caracterizó la comunidad de bacterias heterótrofas, todos indicadores de calidad sanitaria, ambiental y de intervención antrópica de la laguna.

RESULTADOS

Se encontraron variaciones tanto espaciales como temporales de parámetros fisicoquímicos como la salinidad, el oxígeno disuelto y el pH. La presencia y abundancias obtenidas de coliformes fecales y totales, así como de enterococos, en diferentes sectores de la laguna, son la evidencia de la acción antrópica sobre el ecosistema, siendo los enterococos quienes presentan mayor homogeneidad de distribución y abundancia en todos los puntos de muestreo, al compararlo con otros indicadores, coincidiendo con lo planteado por Salas (2000) y Malaver *et al* 2012, que considera estos organismos mejores indicadores que los coliformes totales. Se encontró que sectores más afectados por la abundancia de Coliformes y enterococos fueron Madre Casaña y Club Miami con órdenes de magnitud de 10^7 y 10^3 para ambos indicadores en abril y octubre respectivamente, en la Boca la abundancia fue 10^7 en abril y 10^3 CF, 10^5 enterococos en octubre 2013 y que se detectó un incremento en las abundancias de Vibrio en abril con abundancias entre 10^9 y 10^8 en todos los sectores, y fueron la Boca, Club Miami, Túnel del Amor, Pirital, las Lapas y Carambola los más ricos en bacterias de este género.

CONCLUSIONES

Al ser la laguna fuente de alimentos y estar en contacto continuo con las poblaciones locales debe ser monitoreada y controlada las condiciones sanitarias del sistema lagunar, pues la presencia de indicadores como coliformes fecales y totales, así como de enterococos y vibrios, representan riesgos sanitarios tanto para la transmisión de enfermedades, como para el desmejoramiento de la calidad de vida de las comunidades vecinas. Así mismo debe vigilarse estrechamente el impacto de las poblaciones humanas sobre este ecosistema lagunar, pues las variaciones en los parámetros físicos y químicos de la laguna, son esenciales para mantener el equilibrio biológico.

REFERENCIAS

Malaver, N.; Rodríguez, M.; Montero, R. (2012). Escenarios potenciales de afectación del cambio climático sobre el componente biótico y abiótico del ecosistema lagunar PNLT. Estrategias que contribuyan al desarrollo sostenible del sistema lagunar, en beneficio de la comunidad de Tacarigua de la Laguna". Informe Técnico del proyecto PNUD: VEN/SGP/OP4/Y3/RAF/15. Anexo Calidad del agua.

Malaver N., Rodríguez M., Montero R. y Aguilar V. 2014. Uso de bioindicadores de contaminación para determinar la calidad del agua en el Parque Nacional Laguna de Tacarigua (PNLT), consideraciones espacio temporales. Observador del Conocimiento. Revista Científica. Vol 2 N° 3. Publicaciones MPPCTI / ONCTI.

Salas, H. 2000. Historia y Aplicación de Normas Microbiológicas de Calidad de Agua en el medio marino. Hojas de divulgación técnica del CEPIS N° 29-1985.

EVALUACIÓN DE LA EFECTIVIDAD DE LAS SALMUERAS MARINAS EN LA NEUTRALIZACIÓN DE LOS RESIDUOS PRODUCIDOS POR LA REFINERÍA DE BAUXITA DE LOS PIJIGÜAOS, EDO. BOLÍVAR-VENEZUELA

Sarmiento, Ninoska, Marrero, Santiago y Gutiérrez, José

Instituto de Ciencias de la tierra, Universidad Central de Venezuela, Caracas. ninoskacsc@gmail.com

RESUMEN

Debido a las elevadas cantidades de residuos de elevado pH (lodos rojos) generados por La Corporación Venezolana de Guayana Bauxita y Alumina (CVG-Bauxilum), se realizó un tratamiento del mismo con salmueras marinas, con la finalidad de evaluar la efectividad de las mismas en el proceso de neutralización y obtener un material con características más adecuadas para su almacenamiento y posibles aplicaciones futuras. Los resultados demuestran la efectividad de las salmueras marinas como agente de neutralización y permiten proponer como óptima la relación residuo/salmuera marina de 4:1 m/v, ya que con un menor volumen de salmueras se logra obtener condiciones favorables para el posterior uso y disposición del residuo. De igual forma se determinó que durante la neutralización se producen minerales neoformados, identificados como halita (NaCl), hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), zafirina ($(\text{Al}_3\text{Mg}_4)(\text{Al}_4\text{Si}_2)\text{O}_{20}$), calcita (CaCO_3) y sulfato de magnesio hidratado ($\text{MgS}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Palabras Claves: *proceso Bayer; alúmina; lodos rojos; neutralización; salmueras marinas.*

ABSTRAC

Due to the large amounts of waste high pH (red mud) generated by the Corporacion Venezolana de Guayana Bauxite and Alumina (CVG-Bauxilum) treatment of mine with marine brines was performed in order to evaluate the effectiveness of these in the neutralization process and to obtain a material with more suitable characteristics for storage and possible future applications. The results demonstrate the effectiveness of marine brines as a neutralizing agent and allow the residue proposed as optimal / marine brine ratio 4: 1 m / v, because a smaller volume of brine is possible to obtain favorable conditions for subsequent use and disposal of waste. Similarly was found that during neutralization occurring minerals identified as halite (NaCl), hidrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), zafirine ($(\text{Al}_3\text{Mg}_4)(\text{Al}_4\text{Si}_2)\text{O}_{20}$), calcite (CaCO_3) and ($\text{MgS}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Keywords: *Bayer process; alumina; red mud; neutralization; brine.*

INTRODUCCIÓN

El proceso Bayer para la producción de alúmina genera una gran cantidad de un residuo, conocido como lodo rojo, que por sus características de elevado pH (>11), alta salinidad y altas concentraciones de sodio es de difícil manipulación y almacenamiento. En Venezuela, los residuos de lodos rojos son depositados en diferentes lagunas, ubicadas en zonas aledañas al río Orinoco, bajo la tutela de la Corporación Venezolana de Guayana Bauxita y Alúmina (CVG Bauxilum) encargada de la explotación de los yacimientos de bauxita en la zona de Los Pijiguaos, Municipio Cedeño del Estado Bolívar, esta acumulación de lodos rojos, a futuro podría generar un daño ambiental de difícil recuperación, por lo que la neutralización de este material, generado durante el proceso de producción de alúmina, sigue siendo la clave para el almacenamiento y utilización del residuo como un sub-producto industrial, debido a que produce cambios fisicoquímicos que modifican sus características en términos de toxicidad y propiedades físicas para su manejo. En este sentido, se realizó el tratamiento con salmueras marinas del residuo producido por CVG-Bauxilum con el propósito de evaluar la efectividad de las mismas en el proceso de neutralización, para tal fin se determinaron los cambios de pH, alcalinidad, conductividad eléctrica, concentración de Na, K, Mg y Ca, así como los cambios mineralógicos producidos antes y después de tratar la muestra con salmueras marinas.

MATERIALES Y METODOS

Los ensayos de neutralización fueron aplicados a la muestra (MT) tal como se encuentra a la salida de la bomba GEHO de CVG-Bauxilum y al producto de su filtración. Allí se obtuvo una fracción líquida, denominada licor caustico (LC) y una fracción sólida, denominada lodos rojos (LR). Posteriormente, las muestras fueron analizadas antes y después de la neutralización con salmueras marinas, para ello se realizó la determinación del pH con el uso de una sonda multiparamétrica, así como de los elementos Na y K además de Mg y Ca a través de las técnicas de espectroscopia de emisión y absorción atómica respectivamente. Finalmente se evaluaron los cambios mineralógicos, a través de la técnica de difracción de rayos X.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al considerar los criterios de calidad presentes en la ley orgánica del ambiente, además de la ley de residuos y desechos sólidos, los resultados (Tabla 1) permiten proponer como óptima la relación residuo/salmuera marina de 4:1 (m/v), ya que con esta relación se logra obtener un pH cercano o inferior a las 8 unidades, con lo cual se elimina el principal problema ambiental relacionado al almacenamiento de estos desechos.

Tabla 1.- Valores de pH antes y después de la neutralización con salmueras marinas

Muestra	LC	LC neutralizado	LR	LR neutralizado	MT	MT neutralizada
pH	13,80	8,03	12,50	6,58	13,90	7,88

Los resultados indican además, que la mayor parte del Na y Mg proveniente de las salmueras marinas es incorporado a la fracción sólida, bajo las formas minerales de halita (NaCl) e hidrotalcita ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$) respectivamente, indicando una notable incorporación de estos elementos a la fracción sólida de los lodos rojos durante el proceso de neutralización. Por otra parte, el Ca y el K proveniente de las salmueras marinas presentan mayor afinidad por la fracción líquida denominada, licor cáustico.

Los análisis mineralógicos indican que los lodos rojos sin tratamiento presentan fases minerales como gibbsita ($Al(OH)_3$), bohemita ($Al_2O_3 \cdot H_2O$), cuarzo (SiO_2), hematita (Fe_2O_3) y anatasa (TiO_2); mientras que para los lodos rojos tratados se confirma la incorporación de minerales neoformados, identificados como halita (NaCl), hidrotalcita ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$), zafirina ($(Al_5Mg_4)(Al_4Si_2)O_{20}$), calcita ($CaCO_3$) y sulfato de magnesio hidratado ($MgS_2O_3 \cdot 6H_2O$).

CONCLUSIONES

El uso de salmueras marinas en el tratamiento de neutralización del residuo de descarga inmediata producido por CVG-Bauxilum es efectivo. Obteniéndose que para una relación muestra/salmuera marina de 4/1 (m/v) es posible obtener un valor de pH cercano a las 8 unidades.

Se requieren aproximadamente 325.000 litros de salmueras marinas para neutralizar una producción estimada de 1.300.000 toneladas/mes de lodos rojos. Estos volúmenes de salmuera aunque considerables, son factibles de ser utilizados durante el proceso de neutralización.

La neutralización con salmueras marinas genera la formación de nuevas fases minerales como halita (NaCl), hidrotalcita ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$), calcita ($CaCO_3$) y sulfato de magnesio hidratado ($MgS_2O_3 \cdot 6H_2O$), la formación de estas fases sólidas inmoviliza aniones como carbonato e hidroxilo disminuyendo la alcalinidad del material.

REFERENCIAS

- Brunori, C., Cremisini, C., Massaniso, P., Pinto, V., Torricelli, L. (2005). Reuse of treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility. *Journal of Hazardous Materials B* **117**, 55-63.
- Fernandes, M. (2012b). Estudio de enmiendas sobre lodos rojos. Trabajo de grado de maestría. Universidad central de Venezuela, Facultad de Ciencias Escuela de Química, Caracas.
- Menzies, N. Fulton, I. y Morrel, W. (2004). Seawater neutralization of Alkaline bauxite residue and implications for revegetation. *Journal of Environmental Quality*, **33**, 1877-1884.

EVOLUCIÓN Y EVALUACIÓN DE LA LICENCIATURA EN GEOQUÍMICA

Torres, Juan¹

¹Escuela de Química e Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, UCV

RESUMEN

En el año 1996 se inició formalmente la Licenciatura de Geoquímica en la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, constituyéndose en la primera carrera de esa área de conocimiento en América Latina y cinco años después (julio 2001) se graduaron los primeros licenciados en Geoquímica (9). Desde ese momento se han ido graduando consuetudinariamente más licenciados geoquímicos (*alrededor de 14 anuales*) y luego de haber transcurrido 14 años, desde esa primera cohorte, luce conveniente hacer un balance académico a modo de diagnóstico, analizando el desempeño individual de cada graduado, así como el propio rendimiento colectivo de cada cohorte.

Se propone en principio dividir la carrera en cuatro etapas o ciclos que pudieran conducir a etapas intermedias con el particular reconocimiento académico. Dichas fases se podrían denominar: APREndiz, TÉCnico, PERito y LICenciado, cada una de las cuales tendrían un conjunto específico de asignaturas, con sus correspondientes créditos acumulativos, y cuya justificación podría ser la de promover en un futuro salidas intermedias para los estudiantes, aunque no necesariamente excluyentes. La intención de esta propuesta sería la de proveer varios niveles de formación para que el estudiante pudiera incorporarse a labores productivas con lo cual podría ir adquiriendo cierta experiencia laboral, dentro de una determinada organización, pública o privada, aplicando su conocimiento.

- En relación con el conocimiento se propone que la evaluación tome en cuenta una distribución de notas que se relacione con niveles de formación o ciclos (# asignaturas y # créditos), los cuales se especifican a continuación:



- A) nivel APREndiz (12 asig. / 56 cred.);
- T) nivel TÉCnico (13 asig. / 55 cred.);
- P) nivel PERito (12 asig. / 50 cred.);
- L) nivel LICenciado (5 asig. / 32 cred.).

La presentación gráfica de las notas asociadas a cada nivel, permite visualizar el nivel de conocimiento de cada estudiante comparado con el promedio representativo y además se puede apreciar el desempeño individual en cada ciclo. Se muestra la nota global (nivel licenciatura). En la misma gráfica también se indica la posición de cada estudiante en la cohorte.

Los resultados más destacados se relacionan con el perfil más representativo de cada cohorte (promedio) tomando en cuenta los valores ponderados correspondientes e incluso comparándolo con el valor de la mediana, parámetro robusto muy poco influenciado por los valores extremos, si acaso existieran. Dicho perfil se desgrega a partir de varios aspectos cuantitativos con un nivel de influencia predeterminado (arbitrario), relacionados con el conocimiento (notas), la eficiencia (créditos netos), la efectividad (créditos relativos), la dedicación (asignaturas netas) y la eficacia (tiempo de permanencia), los cuales a su vez se agrupan en la función **'Rendimiento'**; todos ellos se representan gráficamente en escala porcentual para homogeneizar criterios, aplicable a cada persona y también para caracterizar a cada cohorte.

A continuación se muestra a modo de ejemplo, una tabla resumen de una determinada cohorte, en la que se muestra cada uno de los factores mencionados anteriormente, con su grado de influencia (resaltado en color crema). Los valores están expresados en porcentaje (%) y se muestra el valor promedio, que correspondería a los valores representativos de la cohorte. Adicionalmente se incluye la posición de cada persona tomando como criterio al Rendimiento. También se incluye, a modo de iniciativa, el calificar a cada participante y a la cohorte en general, pero sólo tomando en cuenta la Eficacia (tiempo) y el C onocimiento (notas).

Parámetros (en %)	IQQ	Posición Rendimiento: →										X	d.s.	n
		CB	VB	AC	MH	YJ	DL	JM	NP	MP	←			
CONOCIMIENTO - Nota	0,00	82	69	69	64	76	75	70	74	—	72,9	5,6	9	
EFICIENCIA - Crédito	0,15	100	95	85	88	100	96	97	100	92	—	94,8	5,4	9
EFFECTIV. - Cr. Real.	0,25	100	91	93	87	100	92	96	96	97	—	94,6	4,2	9
DEDICAC. - Asignatura	0,10	100	96	78	73	100	85	96	93	86	—	89,1	9,3	9
EFICACIA - Tiempo	0,20	100	67	71	71	100	83	100	67	83	—	82,5	14,4	9
RENDIMIENTO (%)	1,00	94,7	79,7	78,7	75,9	92,9	85,2	91,5	82,6	85,3	—	85,2	7,3	9
EVALUACIÓN (EFICACIA - ONOCIMIENTO)	—	EXC	ba	ba	ba	EXC	Dtk	EXC	reg	Dtk	—	Dtk	—	—

Se expondrán las deducciones más importantes de cada uno de los factores, representados gráficamente para apreciar más apropiadamente las tendencias, de cada una de las cohorte y por supuesto de cada participante, pero en este momento sólo se expone la representación del Rendimiento por ser la función que aglutina a los parámetros más importantes, mencionados anteriormente.



La representación en gráfica de barras de la función RENDIMIENTO permite observar y detectar rápidamente el desempeño de cada estudiante graduado, dentro de la cohorte, comparándolo con el valor representativo de la misma (promedio). Del resultado obtenido en el caso de la cohorte expuesta (2004), puede deducirse fácilmente que existen tres grupos bien diferenciados: un primer grupo con un rendimiento superior al 90%; otro grupo intermedio con un rendimiento entre el 80% y el 90% y finalmente un grupo con un rendimiento inferior al 80%. Existen otras posibilidades de agrupación como por ejemplo establecer un tercer grupo con rendimientos alrededor del 80% (82,6%, 79,7% y 78,7%), dejando aparte el estudiante graduado con un porcentaje aproximado del 76%. Los criterios de agrupación o diferenciación dependerá del evaluador o acaso sea posible establecer un criterio consensual.

De los datos provenientes de las catorce cohortes consideradas hasta el momento (julio 2001 – julio 2014), se desprenden los siguientes resultados:

- Una cohorte anual típica está constituida por unos 14 graduados que en promedio han tardado unos 12 ½ semestres en culminar sus estudios, siendo su nota global representativa de 14,5 y presentando una efectividad del 92 %
- Una cohorte anual típica está constituida por unos 11 graduados durante el 1er semestre del año, culminando la carrera en 12 semestres, mientras que los restantes 3 graduados durante el 2do semestre, tardan 14 semestres.

- *Los estudiantes graduados en Geoquímica habrán inscrito unas 50 asignaturas, 7 a 8 adicionales de lo establecido, en donde se observa que retiran unas 3 asignaturas y repiten entre 3 y 4 materias.*
- *En relación con las unidades un estudiante graduado de Geoquímica ha inscrito alrededor de 222 créditos (30 adicionales a la norma), de los cuales ha retirado unos 13-14 créditos y habrá repetido un número similar (14-15 unidades).*

Toda la información fue obtenida a partir de los *kardex* de cada una de las cohortes (2001 – 2014) y se mostrará gráficamente el conjunto de resultados en la modalidad de cartel,

Fuente primaria de datos: Dirección de Control de Estudios, Facultad de Ciencias - UCV

CONTRIBUCIÓN DE LOS ISÓTOPOS ESTABLES ^{18}O Y ^2H Y RADIOACTIVOS ^3H EN LA COMPRENSIÓN DEL FUNCIONAMIENTO DE UN ACUÍFERO COSTERO-MEDITERRÁNEO

Torres, Laura¹, Travi, Yves², Valles, Vincent²

¹ Instituto de Ciencias de la Tierra, Universidad Central de Venezuela, Caracas; laura.torres@ciens.ucv.ve

² UMR 1114 EMMAH (INRA –UAPV). 33 rue Louis Pasteur, 84000 Avignon-France

RESUMEN

En este estudio se realizó la evaluación de los isótopos estables y radioactivos del agua contenida en un acuífero costero en el delta del Ródano-Francia, a fin de identificar el origen de su salinidad. Los resultados mostraron que existen dos polos de fuerte contraste en la zona, una proveniente del lago salado Vaccares y otra del canal de agua dulce Montlong; mientras que el agua subterránea cercana al lago salado Vaccares presenta una composición de mezcla entre estos dos polos. El agua subterránea cercana al canal presenta una composición isotópica similar pero afectada por la evaporación; por su parte, la ubicada al borde de la marisma, encuentra su fuente en las pocas precipitaciones que se infiltran en el subsuelo con una circulación lenta, permitiendo grandes acumulaciones de sales, provenientes de los suelos, debido al comportamiento endorreico de la marisma. En este sentido, este estudio permitió confirmar los distintos procesos hidrodinámicos identificados en el acuífero estudiado.

Palabras clave: *Isótopos estables, Tritio, salinidad, acuífero costero*

ABSTRACT

Some stable and radioactive isotopes of water tests have been made in order to characterize origin of salinity in a coastal aquifer in the Rhone Delta in France. Results highlight two poles with a strong contrast, one from the Vaccares lagoon and other one from the Montlong channel. Ground water coming near the Vaccares lagoon shows a mixture composition between these poles. Ground water from Montlong channel area presents a close isotopic composition from the Montlong channel, but this ground water is affected by evaporation. Whereas, ground water on marsh area coming from precipitation. Ground water circulation is slower than the rest of the area. This behavior allows salt accumulation, which has its source in surface, due to endorheic behavior of marsh. This work supports several hydrodynamic process identified in studied aquifer.

Keywords: *Stable isotopes, tritium, salinity, coastal aquifer*

INTRODUCCIÓN

El estudio del origen de la salinización de las aguas en los acuíferos costeros es una herramienta que permite entender aún más los procesos de transferencia de agua subterránea así como cuantificar el impacto de los distintos procesos hidrodinámicos que se observan en un acuífero. Los isótopos estables del agua ^{18}O y ^2H y el isótopo radioactivo del hidrogeno ^3H son muy utilizados en esta área de la hidrogeología como trazadores indirectos, además son frecuentemente acoplados a los estudios químicos (Kruse y Mas-Pla, 2009). La diferencia que existe en la composición isotópica de los polos en un sistema costero, precipitación empobrecida con respecto al agua marina, permite no solo reconocer el origen de las aguas sino además de caracterizar su estado de mezcla. La zona de estudio es un sector agrícola, principalmente cultivo de arroz, de 2Km², delimitado al Norte por una marisma y al Sur por el lago salado Vaccares, en el delta del río Ródano-Francia. El área es atravesada de Este a Oeste por el canal de Montlong, el cual es alimentado a su vez por el río Ródano.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para el análisis de los isótopos estables fue empleado un laser espectroscópico Los Gatos DLT-100, modelo # 908-0008, desarrollado por la OIEA. Las mediciones de Tritio fueron realizadas con un contador de centelleo líquido. Para este estudio se tomaron muestras del canal de Montlong, del lago Vaccares, de tres pozos ubicados de Sur a Norte de la zona de estudio; a saber: Puits2 (cerca del Vaccares), Puits3 (Cerca del canal) y Puits4 (al borde de la marisma), así como del agua de riego utilizada en el cultivo de arroz.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La zona de estudio se encuentra caracterizada por dos polos de fuerte contraste, el lago Vaccares, con una composición isotópica cercana a la del mar, y el canal de Montlong, cuya composición isotópica se encuentra sobre la Línea Meteorica Mundial (LMM)-(Fig. 1), lo que refleja la recarga alpina del Ródano (Fig. 1). La composición del agua de riego, proveniente a su vez del canal de Montlong, se encuentra desviada con respecto a la del canal, por lo que se considera que está evaporada. Lo mismo sucede con el agua subterránea muestreada en el Puits3. En cuanto a Puits2 y Puits4, estos se encuentran posicionados en la línea de mezcla Montlong/Vaccares, sugiriendo de esta

manera que estos pozos provienen de la mezcla de estos dos polos. Sin embargo, resulta difícil asociar que el Puits4 esté compuesto por agua proveniente del Vaccares, ya que la conexión entre estos puntos es hidrogeológicamente improbable debido a que la carga hidráulica aportada por el canal y el bajo gradiente hidráulico del acuífero, impide esta conexión. Con el fin de determinar el origen exacto de la composición isotópica del Puits4, se utilizó la relación $\delta^{18}\text{O}/\text{Cl}^-$ (Fedrigoni et al., 2001) (Fig. 2). Este gráfico muestra que el contenido de ^{18}O permanece constante para el Puits4, no obstante, el de Cl^- varía considerablemente entre 490 y 690 mg/L. El contenido invariable de ^{18}O indica que este pozo no es recargado con agua del canal o del riego, como en el ejemplo del Puits3 (cf. Fig. 2), o la circulación en este sector es bastante lenta.

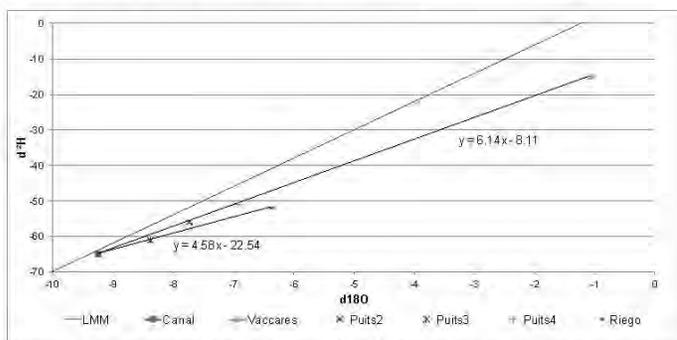


Fig. 1 Medianas de la relación $\delta^2\text{H}/\delta^{18}\text{O}$ de los puntos de observación

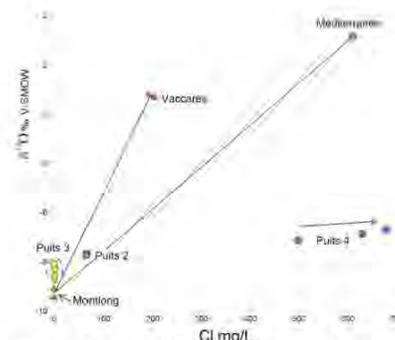


Fig. 2 Relación $\delta^{18}\text{O}/\text{Cl}^-$ para los puntos de observación

El análisis de la relación Br^-/Cl^- , cuyos valores de Br^- son igualmente altos, oscilando entre 55 y 72 mg/L, se determinó que el agua subterránea en este punto (Puits4) es resultante de la acción conjugada de la disolución de sales y de la concentración por evaporación, debido al carácter endorreico de esta zona. En el sector de la marisma, las aguas subterráneas son recolectadas y evaporadas durante el verano, cuando ocurre un déficit hídrico importante, permitiendo así la concentración de sales en los suelos. En cuanto al análisis de los datos de Tritio para el Puits4, en este punto de observación fueron detectados los más bajos valores (3-7 UT) con respecto al resto de los puntos (15-33 UT). Los bajos valores de Tritio están asociados a las precipitaciones (Kaufman et al., 2003; Stewart, 2012), por lo que los valores del Puits4 están asociados a las precipitaciones.

Finalmente, la zona de estudio es afectada por la alta evaporación durante el verano, concentrando grandes cantidades de sales, tipo halita, en los suelos. Seguidamente, las precipitaciones de invierno se infiltran en el subsuelo y circulan lentamente a través de él, gracias al carácter arcilloso de las primeras capas de sedimentos del subsuelo (Torres-Rondon et al., 2013), diluyendo de esta manera las sales y acumulándolas en profundidad. Este resultado pone en evidencia la falta de conexión hídrica entre los sedimentos que conforman el área de la marisma, ubicada al Norte de la zona de estudio, y el resto del acuífero, aportando de esta manera nuevas evidencias del comportamiento hidrodinámico de este acuífero costero.

REFERENCIAS

- Fedrigoni, L., Krimissa, M., Zouari, K., Maliki, A., Zuppi, G.M. (2001). Origine de la minéralisation et comportement hydrogéochimique d'une nappe phréatique soumise à des contraintes naturelles et anthropiques sévères : exemple de la nappe de Djebeniana (Tunisie). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, **332**(11): 665-671.
- Kaufman, A., Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Carmi, I. (2003). The vadose flow above Soreq Cave, Israel: a tritium study of the cave waters. *Journal of Hydrology*, **273**(1-4): 155-163.
- Kruse, E., Mas-Pla, J. (2009). Procesos hidrogeológicos y calidad del agua en acuíferos litorales. In: Mas-Pla, J., Zuppi, G.M. (Eds.), *Gestión ambiental integrada de áreas costeras*. Rubes Editorial, España.
- Stewart, M.K. (2012). A 40-year record of carbon-14 and tritium in the Christchurch groundwater system, New Zealand: Dating of young samples with carbon-14. *Journal of Hydrology*, **430-431**(0): 50-68.
- Torres-Rondon, L., Carrière, S.D., Chalikhakis, K., Valles, V. (2013). An integrative geological and geophysical approach to characterize a superficial deltaic aquifer in the Camargue plain, France. *Comptes Rendus Geoscience*, **345**(5-6): 241-250.

**CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE LOS YACIMIENTOS ARENAS B Y BASAL
LA ROSA DEL ÁREA VLA0016 / VLA0033, AL NORTE DEL BLOQUE I EN LA CUENCA
DEL LAGO DE MARACAIBO.**

Urdaneta, Jhoan¹ y Gómez, Deiby¹

¹*Petróleos de Venezuela S. A., División Occidente, Cabimas 4013, Venezuela. urdanetajx@pdvsa.com.*

RESUMEN

El propósito de esta investigación es documentar la zonificación molecular de los crudos entrampados en la Formación Basal La Rosa / Arenas B, localizados en el Bloque I, del Occidente de la República de Venezuela en la Cuenca del Lago de Maracaibo, en las áreas VLA0016 y VLA0033 de la Unidad de Producción Lagomar. Para el desarrollo del mismo se llevó a cabo la recolección de las muestras de crudo en campo siguiendo la metodología estándar, luego a nivel de laboratorio se determinaron las relaciones atómicas entre compuestos para establecer la transformación físico-química de la materia orgánica desde su depositación hasta su estado actual. Una vez obtenidos el dato de campo se llevó a cabo la inyección de la misma en el equipo de Cromatografía de Gases Acoplado a Espectrometría de Masa, donde ocurre la separación de los compuestos para su posterior análisis detallado. Los resultados de ésta investigación permiten establecer los niveles de madurez térmica, origen de materia orgánica, huella digital del crudo, ambiente de depositación, alteraciones del crudo a través de relaciones estadísticas entre compuestos, con el fin de caracterizar geoquímicamente el crudo del área de interés.

Palabras claves: Huella digital, Biomarcadores, Pristano, Fitano, Diagrama Estrella.

ABSTRACT

The purpose of this research is to document the molecular zoning crude trapped in Training Basal La Rosa / Arenas B, located in Block I, the West of the Republic of Venezuela in Maracaibo Lake Basin, and in areas VLA0016 VLA0033 Production Unit Lagomar. For its development was carried out collecting samples of oil field following the standard methodology, then the laboratory atomic ratios between compounds were determined to establish the physical and chemical transformation of organic matter from his deposition to its current state. After obtaining the data field is carried out by injection of the same GCMS equipment, where the separation of the compounds for further detailed analysis occurs. The results of this investigation establish permitted levels of thermal maturity, source of organic matter, crude fingerprint, depositional environment, oil changes through statistical relationships between compounds, in order to geochemically characterize the raw area of interest.

Keywords: Fingerprint, Biomarkers, Pristane, phytane, Star Diagram.

INTRODUCCIÓN

Los resultados obtenidos a partir de estos análisis permitieron mostrar la presencia de crudos con distintas características geoquímicas, las diferencias detectadas apuntarían a una falta de comunicación entre varios compartimientos que han sido aislados entre ellos y por consecuencia, han seguido diferentes líneas de evolución

estructural y composicional. Finalmente, se determinaron los parámetros moleculares de los crudos de interés, a través de análisis de biomarcadores extraídos del crudo por Cromatografía de Gases Acoplado a Espectrometría de Masa, esto en aras de mitigar la incertidumbre molecular existente entre los yacimientos.

MATERIALES Y METODOS

El estudio de estas áreas se realizó para determinar la huella digital del crudo, diferencias moleculares, posibles compartimientos, origen del crudo, madurez térmica, y gravedad API. Para ello, se lleva a cabo la correlación de crudo-crudo, mediante las técnicas estándar, las cuales proporcionan información más precisa de la composición de cada petróleo, lo cual ayuda a distinguir un fluido orgánico del otro. A partir de los análisis de laboratorio, además de información pre-existente, se elaboró una base de datos que resulta imprescindible para llevar a cabo la interpretación del proyecto, ya que constituye el enlace de los datos previos y de los nuevos resultados analíticos, con la caracterización geoquímica y el modelado geológico-geoquímico. Con base en dichas propiedades de masa y moleculares, se hace una caracterización geoquímica también llamada “interpretación de datos analíticos de crudos”, de los que se le realizó el muestreo.

RESULTADOS OBTENIDOS

Se analizó y evaluó 8 muestras de crudos a las profundidades correspondientes a los intervalos productores. El gráfico propuesto por Thompson permite clasificar los crudos de acuerdo al tipo de alteración, indicando este que los crudos de área de estudio, ellos están siendo afectados, por una alteración de fraccionamiento evaporativo, por otra parte el gráfico de Peters y Moldowan indica que el crudo del área es maduro.

El diagrama estrella para la transformación y correlación de crudos de Henry Halpern, indica que los crudos en estudio, no presentan alteración de lavado por aguas, por presentar un menor valor de tolueno lo que es asociado más a una alteración por fraccionamiento – migración, adicionalmente los hidrocarburos en estudio presentan un alto grado de maduración y biodegradación.

En los análisis de la composición de los crudos en base a su composición (S.A.R.A), se observa que son crudos de tipo normales, son de origen parafínico, según Peters and Moldowan se puede indicar que por estar a mayor profundidad presentan un mayor nivel de madurez que los crudos de las arenas más someras de áreas adyacentes. Además Hunt estableció que la relación $Pr/nC17$ vs. $Ph/nC18$, muestra valores inferiores a uno, lo cual es particular de una materia orgánica de tipo marino en condiciones de reducción lo cual se atribuye a un estado de madurez desarrollado, característico de los crudos del área.

BIBLIOGRAFÍA

- Gallango O., Chin-A-Lien M. y Talukdar S. (1984). Estudio Geoquímico Regional de la Cuenca de Maracaibo. Los Teques, INTEVEP, INT-00907, 84. Venezuela.
- Peters, K. and Moldowan, J. (1993). The biomarker guide: Interpreting molecular fossil in petroleum and ancient sediments. Prentice Hall, London. p. 363.
- Hunt, J.M. (1995). Petroleum Geochemistry and Geology. W.H. Freeman and Company. New York. p. 743.
- Nakasono L. Miriam O. (1999). Aplicación de la geoquímica orgánica de producción sobre el bloque I, segregación Lagomar, Lago de Maracaibo. Maracaibo - Venezuela.
- Romero, M. (2007). Caracterización Geoquímica de los Yacimientos C-4 VLA-031 y C-5 VLA-031 mediante geoquímica de producción. Bloque I, U.E Lagomar. Tesis-1033, Venezuela.

ANÁLISIS DE COMPARTAMENTALIZACIÓN DE YACIMIENTOS DEL CAMPO LA CEIBA, CUENCA DEL LAGO DE MARACAIBO

Vásquez, Jhaisson¹, Cabrera, Frank¹, Angulo, Beatriz¹, Faraco, Ana², Martínez, Lisandro³

¹PDVSA-Intevep, Gerencia de Investigación Estratégica de Exploración y Yacimientos

²PDVSA-Occidente, Gerencia de Estudios Integrados

³PDVSA-Intevep, Gerencia de Exploración. vasquezjaz@pdvsa.com

RESUMEN

Esta investigación preliminar comprende el análisis de compartimentalización de los yacimientos del Eoceno B (Formación Misoa) al sureste de la Cuenca del Lago de Maracaibo, específicamente en el Campo La Ceiba perteneciente al Estado Trujillo. Para ello, fue realizado la toma de muestra de la fracción C₁₅, de tres (3) crudos del área (pozos A, B y C) y a partir del análisis de la huella digital fueron obtenidas ciento ochenta y siete (187) relaciones de compuestos orgánicos, seleccionando las doce (12) con las mayores desviaciones estándar. El análisis de las muestras se efectuó en un equipo de cromatografía de gases de crudo total (*Whole Oil*). Los resultados obtenidos indican, en función del análisis de agrupamiento (*cluster*), que los crudos B y C presentan una composición similar, diferente de A. Adicionalmente, los registros de presión son semejantes entre B y C, mientras que el contacto agua petróleo original (CAPO) del pozo B ocurre actualmente a 17664' TDVSS y en el caso del pozo C existe una producción continua de petróleo sin agua asociada, cuyo ODT (*Oil Down To*) es a 17495' TDVSS. Esto es apoyado por los porcentajes de deshidratación de los crudos, siendo para el pozo B 74,2 % y para el pozo C 2,4 %. En este sentido, la falla ubicada entre los pozos B y C es posible que sea parcialmente sellante a nivel de la Unidad B4.

Palabras claves: compartimentalización, geoquímica de yacimientos.

ABSTRACT

This research aims to perform the analysis of reservoir compartmentalization in the Eocene B (Misoa Formation) at southeast of Lake Maracaibo Basin, specifically in La Ceiba oilfield (Trujillo State). For this, it was sampled the C₁₅ fraction of three (3) crude oils (A, B and C) and it was executed the fingerprint analysis of hundred eighty seven (187) relations of organic compounds choosing the twelve (12) with higher standard deviation. The cluster analysis suggests that both crude oils B and C have a similar composition to except the crude oil A. Also, the pressures are similar while the original oil water contact (OOWC) for well B occur currently at 17664' TVDSS. On the other hand, the well C has a continuous production of oil without associated water, where the ODT (*Oil Down To*) is at 17495'. This is supported by the percentages of dehydration of crude oils being for the well B 74.2% and 2.4% for the well C. Consequently, it is confirmed for B4 Unit a fault probably partially sealing between wells B and C.

Keywords: compartmentalization, reservoir geochemistry.

INTRODUCCIÓN

La fracción C₁₅, corresponde a la fracción liviana del crudo, cuyos hidrocarburos están en el rango de la gasolina y es determinada por la técnica de cromatografía de gases de crudo total (*Whole Oil*), la cual es ampliamente utilizada en los estudios de correlación crudo-crudo, compartimentalización, madurez y para establecer procesos de alteración dentro del yacimiento, como lavado por agua, fraccionamiento evaporativo y biodegradación. En los análisis de compartimentalización son aplicadas relaciones de compuestos orgánicos obtenidas por la técnica de cromatografía de gases, con el propósito de elaborar los diagramas polares basados en las relaciones con las mayores desviaciones estándar. De acuerdo con la forma de los mismos, si son iguales para todos los crudos analizados, es indicativo de que los yacimientos posiblemente pudiesen estar conectados, provenir de un mismo origen o inclusive haber sufrido procesos post-genéticos similares. En caso contrario, si los diagramas polares son distintos puede inferirse la presencia de yacimientos compartimentalizados con diferencias en el origen de los crudos almacenados. Bajo estos criterios, la investigación tiene como objetivo realizar un análisis de compartimentalización en los yacimientos del Eoceno B (Formación Misoa) ubicados al sureste de la Cuenca del Lago de Maracaibo, específicamente en el Campo La Ceiba, Estado Trujillo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Tres (3) pozos fueron seleccionados para el análisis de compartimentalización (pozos A, B y C). Para ello, fueron recolectadas en cabezal de pozo muestras de la fracción C₁₅, por duplicado en envases de color ámbar de 100 mL y de boca de sello de 20 mm con septum de goma y tapa de aluminio. Por su parte, fue necesario contar con mangueras de alta presión conectadas a un separador bifásico, dos (2) agujas con recubrimiento de cobre, una para inyectar el fluido y la otra para liberar presión. Las muestras se analizaron en el laboratorio

de Geoquímica Orgánica de PDVSA Intevep en un equipo de cromatografía de gases de crudo total (*Whole Oil*) marca Agilent Technologies 6850 Series II. A partir de los resultados de la huella digital fueron determinadas ciento ochenta y siete relaciones (187) de compuestos orgánicos, escogiendo las doce (12) con las mayores desviaciones estándar para la elaboración de los diagramas polares. De igual forma, fue realizado un análisis de agrupamiento (*cluster*) de las tres muestras de crudos, basado en la composición de la fracción C₁₅, para establecer la compartimentalización de los yacimientos en la Unidad B4.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Considerando los principios básicos de la geoquímica de yacimiento, si dentro de un mismo yacimiento donde no existan barreras de permeabilidad (como por ejemplo sellos estructurales o estratigráficos) ocurrirá una homogenización composicional del crudo; por lo tanto, en cualquier parte del yacimiento debería esperarse la misma composición (huella digital) y en la medida que estas huellas sean distintas, podría atribuirse a efectos de compartimentalización (Kaufman *et al.*, 1990). En este sentido, los resultados obtenidos de la cromatografía de gases de crudo total (*Whole Oil*), sugieren una composición similar entre los pozos B y C (figura 1a), dado por la similitud en la forma de los diagramas polares (figura 1b y 1c) (Hou *et al.*, 2008). De igual forma, el análisis de agrupamiento o *cluster* (figura 1d) realizado para los pozos A, B y C, tomando como criterio un *cutoff* de cinco (5), confirma el parecido composicional del crudo B con respecto al crudo C, evidenciando una posible comunicación de los pozos a través de la falla (figura 1a), la cual inclusive llega a cortar el Cretácico (figura 1c). Asimismo, los registros de presiones son semejantes (pozo B 8130 lpc y pozo C 8127 lpc); sin embargo, el contacto agua petróleo original (CAPO) del pozo B ocurre actualmente a 17664' TDVSS, mientras que el pozo C presenta una producción continua de petróleo sin agua asociada, cuyo ODT (*Oil Down To*) es a 17495' TDVSS. Esto es corroborado por los porcentajes de deshidratación de los crudos, siendo para el pozo B 74,2 % y para el pozo C 2,4 %. Basado en lo anterior, la falla parece tener un comportamiento parcialmente sellante a nivel de la Unidad B4.

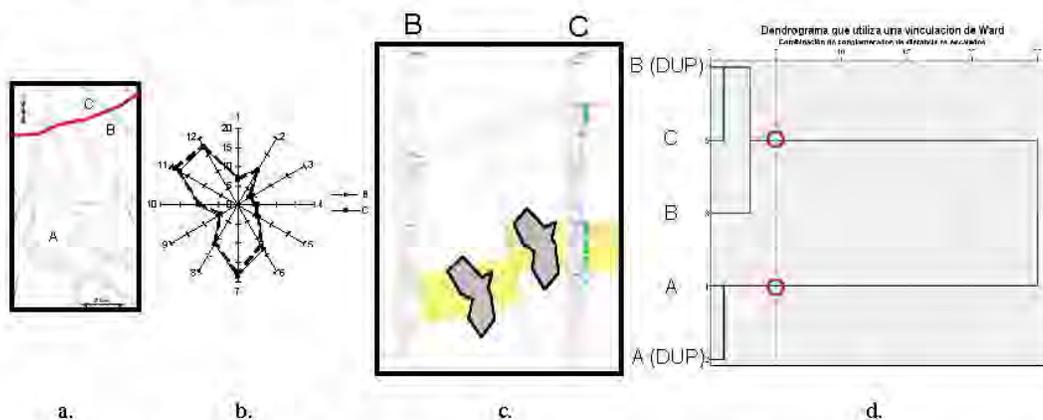


Figura 1. a. Mapa de ubicación de los pozos A, B y C. b. Diagramas polares de los crudos de los pozos B y C, Unidad B4. c. Sección estructural (TVD) y diagramas polares de los pozos B y C, Unidad B4. d. Análisis de agrupamiento o *cluster*, dendrograma obtenido por el método de Ward, dup (duplicado).

CONCLUSIONES

El análisis de compartimentalización realizado entre los yacimientos del Campo La Ceiba comprendidos por los pozos A, B y C de la Unidad B4, revela la posibilidad de que la falla situada entre los pozos B y C presente un comportamiento parcialmente sellante, sustentado por la similitud en la forma de los diagramas polares, el análisis de agrupamiento (*cluster*) de los crudos A, B y C, las presiones de los pozos, la sección estructural y los registros petrofísicos.

REFERENCIAS

- Hou D, Long Z, Zhu J, Tang Y, Xu X, Huang B. (2008). Study of fault sealing by geochemical techniques: Fault sealing evaluation in petroleum migration and reservoir continuity. *Taylor & Francis Group* pp. 201-208.
- Kaufman R, Ahmed A, Elsing R. (1990). Gas chromatography as a development and production tool for fingerprinting oils from individual reservoirs: applications in the Gulf of Mexico. *GCSSEPM Foundation Ninth Annual Research Conference Proceedings* pp. 263-282.

ESTUDIO DE LA CALIDAD DEL AGUA EN EL RÍO TUY, VENEZUELA (2008-2011)

Velasco, Nazareth¹, Grünwald, Evelyn¹ y Aponte, Carlos¹

¹ *Fundación Laboratorio Nacional de Hidráulica, Ministerio del Poder Popular para el Ambiente. nazareth.velasco@lnh.gob.ve*

RESUMEN

La Fundación Laboratorio Nacional de Hidráulica (FLNH) realizó el Estudio durante 2008-2011. En 2008 se recopiló toda la información publicada desde los sesenta y junto con recorridos por la cuenca, se diseñaron las campañas de muestreo, con la misma metodología de análisis (in situ y laboratorio) y medición de caudal. Se trabajó con muestras compuestas. Los límites y rangos de los valores registrados se compararon con los del decreto 883 para aguas sub-tipo 1B, desde el nacimiento del río Tuy hasta la estación Toma de Agua de Hidrocapital y tipo 7 desde allí hasta la desembocadura en Paparo. Los resultados muestran incumplimiento del oxígeno disuelto (OD) para aguas sub-tipo 1B en la toma e igualmente: turbiedad, organismos coliformes, aceites y grasas. Cumplen la normativa, en general: sólidos disueltos totales y el conteo de organismos coliformes totales la supera en todas las estaciones. En Panaquire y San Juan, el caudal en abril de 2011 fue el más alto desde 2008.

Palabras clave: *calidad de agua, río Tuy, oxígeno disuelto, organismos coliformes*

ABSTRACT

The National Laboratory of Hydraulics Foundation (NLHF) has realized the Study from 2008. That year all the information published from the sixty's was compiled, and along with routes by the river basin, allowed to design the sampling campaigns. The same methodology of analysis (in situ and laboratory) and flow measurements was used in all campaigns. Composite samples were performed. The registered values have been compared with limits and ranges established in 883 decree for subtype 1B waters, from the Tuy river start to "Hidrocapital Toma de Agua" station and type 7 from there until the end in Paparo. The results show that dissolved oxygen fail for subtype 1B waters in Toma de Agua, there, also fail to fulfill: turbidity, coliform organisms, oil and grease. In general along the river the stations fulfill the norm in: total dissolved solids, although the number of total coliforms surpasses it, in all the stations. In Panaquire and San Juan, the flow in April 2011 was the highest from 2008.

Keywords: *water quality, river Tuy, dissolved oxygen (DO), coliform organisms*

INTRODUCCION

El Laboratorio Nacional de Hidráulica, dentro del marco del Proyecto de Saneamiento de la Cuenca del Río Tuy que adelanta HIDROVEN y por contrato con ese organismo, desarrolló el Estudio de Tendencia de la Calidad del Agua del Río Tuy, cuyo objetivo primordial fue generar información para sustentar las obras de saneamiento requeridas. Desde 2008 se cumplieron siete (7) campañas de muestreo y medición de parámetros de calidad de agua e hidráulicos en el río Tuy y sus tributarios Guaire y Grande. Se presenta un resumen de la información levantada durante el lapso 2008-2011, con los resultados de OD, turbiedad, organismos coliformes, aceites minerales y su variación temporal y espacial en la red de estaciones en la cuenca del río Tuy y su comparación con los límites y rangos establecidos en el Decreto N° 883 (Normas para la clasificación y el control de calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos. Gaceta Oficial N° 5.021 Extraordinario del 18-12-1995) para aguas del subtipo 1B (desde el nacimiento del río Tuy hasta la estación Toma de Agua, ubicada en San Antonio de Yare) y tipo 7 (a partir de Toma de Agua, hasta la desembocadura en Paparo).

MATERIALES Y METODOS

Las estaciones se distribuyeron a lo largo de las subcuencas alta, media y baja. En 2008-2009 se trabajó en veintiún (21) estaciones, en 2010-2011 en once (11) y en julio de 2011 se adicionó una estación, para un total de doce (12). Se efectuaron determinaciones de campo (in situ) de: pH, conductividad, temperatura del agua, OD, presión atmosférica y caudal y en laboratorio se analizó aceites y grasas, detergentes, demandas química (DQO) y bioquímica de oxígeno (DBO_{5,20}), turbiedad, sólidos en sus diversas formas, nitritos y nitratos, nitrógeno total y amoniacal, fósforo total y conteo de organismos coliformes totales y fecales, en concordancia con el Decreto N° 883. Para la medición del caudal se emplearon correntímetros y para las determinaciones in situ, una sonda multiparamétrica. La captación y preservación de las muestras se realizó de acuerdo con los procedimientos del "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (APHA-AWWA-WEF, 1998). Se capturaron

muestras instantáneas horarias (7:30 am a 12:30 pm), en cada una de las estaciones, a excepción de Toma de Agua, (una única muestra instantánea). Con las muestras instantáneas se preparó una compuesta. La metodología utilizada para las mediciones de caudal fue la del USGS, (Manual Measurement and Computation of Streamflow (Rantz, 1982).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las Tablas 1 y 2 presentan los resultados correspondientes a OD y nitritos+nitratos, desde 2008 hasta 2011, para las estaciones: Colonia Tovar, El Consejo, Boca de Cagua, Tácata (Tuy Alto), Ocumare y Toma de Agua (Tuy Medio) y Taguacita, Panaquire y San Juan (Tuy Bajo). Se observa prácticamente el mismo patrón de comportamiento a lo largo del período estudiado (Tabla 1), con tendencia hacia la disminución progresiva de la concentración de OD en la subcuenca alta, con recuperación en la estación Tácata, que puede considerarse, obedece a las características morfológicas del sitio. En Taguacita, Panaquire y San Juan el OD estuvo fuera de norma. Los valores de nitritos+nitratos (Tabla2) estuvieron por encima de norma en las estaciones Colonia Tovar, Boca de Cagua, Tácata, Ocumare y Toma de Agua en 2008 y 2009.

Tabla 1. Resultados de OD disuelto (OD mg/l) en río Tuy Límite para agua Tipo 1B >4mg/l

Estación	11/08	07/09	08/10	11/10	04/11	07/11	09/11
Colonia Tovar	7,90	7,50	7,23	7,29	8,01	7,09	8,31
El Consejo	7,90	6,20	6,97	7,87	8,09	8,34	7,41
Boca de Cagua	6,60	0,60	6,66	6,40	2,60	5,58	4,89
Tácata	7,10	4,67	6,84	7,16	7,90	6,85	7,91
Ocumare	5,70	4,64	4,77	6,13	5,97	5,94	7,30
Toma de Agua	2,20	2,99	2,98	5,32	7,25	5,11	6,27
Taguacita	-	0,90	1,60	7,30	0,20	5,00	4,01
Panaquire	1,80	2,61	2,42	6,40	4,59	3,12	3,45
San Juan	1,20	2,10	1,12	4,70	2,41	1,96	2,49

Tabla 3. Resultados de nitritos + nitratos (mg/l) en río Tuy Límite para agua Tipo 1B <1 mg/l

Estación	11/08	07/09	08/10	11/10	04/11	07/11	09/11
Colonia Tovar	9,03	13,99	5,41	8,10	4,80	4,20	4,50
El Consejo	7,58	3,42	1,81	7,82	1,20	2,20	2,70
Boca de Cagua	13,74	0,52	2,74	2,84	1,11	1,30	1,30
Tácata	16,26	19,17	3,16	2,42	1,76	1,30	2,30
Ocumare	11,24	10,25	3,38	3,52	0,44	1,20	1,50
Toma de Agua	13,67	15,47	2,77	2,43	0,68	0,60	1,40
Taguacita	-	2,10	8,19	1,82	0,10	0,90	1,40
Panaquire	10,29	3,62	4,07	1,82	0,47	1,30	1,80
San Juan	14,04	10,29	3,38	2,31	0,43	1,10	2,50

Tabla 4. Resultados en la estación Toma de Agua, río Tuy

Parámetro	OD (mg/l)	pH	Conduc (µS/cm)	DQO (mg/l)	Detergentes (mg/l)	Nitritos+Nitratos (mg/l)	Sol. Disueltos Total (mg/l)	Turb (NTU)	Aceites y grasas (mg/l)	Coliformes totales (nrrp, 100ml)
Nov-2011	2,20	7,8	752	10	<1	13,67	456	18,2	<2,0	8*10^4
Jul- 2009	2,99	6,9	615	12	0,03	15,47	398	845	4,0	3*10^7
Agos-2010	2,98	6,3	632	168	0,13	2,77	365	>1000	1,0	-
Nov-2010	5,32	7,6	568	86	0,35	5,43	332	643	<0,5	-
Abr-2011	7,25	7,8	568	139	0,39	6,8	374	67	<0,5	-
Jul-2011	5,11	7,5	453	12	0,04	0,60	396	1100	1,0	-
Sep-2011	6,27	7,94	519	28	0,14	1,4	296	950	<0,5	5,4*10^5
Límites agua Tipo 1B	>4	6,0 - 8,5	-	-	<1,0	<10,0	<1500	<250	<0,3	<10 000

La Tabla 3 muestra valores en la estación Toma de Agua, que incumplen con el Decreto N° 883 para aguas sub-tipo 1B. Algunos de los contaminantes detectados no pueden ser removidos por los tratamientos convencionales: nitritos + nitratos, detergentes, aceites y grasas lo que representa un elevado costo en el tratamiento de potabilización. Otros parámetros fuera de norma en esta estación, en las campañas cumplidas, son: OD, turbiedad y organismos coliformes.

Las conclusiones surgidas son: condiciones ambientales objetables resultado del progresivo deterioro desde hace más de cincuenta (50) años, según la bibliografía revisada y creciente desmejoramiento de la calidad del agua, consecuencia de la recepción de vertidos de diferente origen y naturaleza, gran parte de ellos sin tratamiento, lo que se evidenció a lo largo de la ejecución de las campañas 2008 – 2011. Especialmente crítico es el tramo aguas arriba de la toma del acueducto, en San Antonio de Yare, el cual presenta un importante conflicto de uso, por la recepción de descargas no tratadas y al mismo tiempo, ser fuente de abastecimiento humano. La continuación del estudio de calidad de la cuenca del río Tuy es de primordial importancia para sustentar las obras de saneamiento requeridas.

REFERENCIAS

- Autoridad Única de Área Agencia de Cuenca del Río Tuy y de la Vertiente Norte de la Serranía del Litoral del Distrito Federal y Estado Miranda. (1997). Plan de protección, saneamiento y monitoreo del recurso hídrico de la cuenca río Tuy. Caracas: Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales Renovables.
- APHA – AWWA – WEF. (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. (20ava Ed.).

Washington, DC.

Decreto N° 883. (1995). Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos de Efluentes Líquidos. Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela, N° 5.021 Extraordinario. 18 de diciembre de 1995.

Grünwald, E. (1997a). Sistema de Control y de la Red de Cantidad y Calidad de Aguas Superficiales en la Cuenca Alta y Media del río Tuy. Anuario 1996. Caracas: Ministerio del Ambiente y de del río Tuy.

Grünwald, E. (1997b). Sistema de control y de la red de cantidad y calidad de aguas superficiales en la cuenca alta y media del río Tuy. Período enero-marzo de 1997. Caracas: Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales Renovables, AUA Agencia de Cuenca del río Tuy.

Grünwald, E. (1992). Estudios sobre la contaminación de las aguas en las cuencas del río Tuy y del Lago de Valencia. Caracas: Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales Renovables.

Grünwald, E. (1989). Diagnóstico de las fuentes de contaminación en la cuenca del río Tuy. Caracas: Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales Renovables.

ANÁLISIS DE LA DEFORMACIÓN FRÁGIL MEDIANTE DRX Y MEB EN ROCAS DE LA FORMACIÓN QUERECUAL, CUENCA ORIENTAL DE VENEZUELA

Vilas, Brian¹

¹*Gerencia técnica de investigación estratégica en exploración y yacimientos, PDVSA Intevep, Los Teques, Edo. Miranda. vilasb@pdvsa.com*

RESUMEN

Este trabajo presenta un análisis utilizado para estudiar las fracturas a escala nanoscópica, mediante el cual pueden ser identificados indicadores cinemáticos de la deformación. Al identificar la deformación nanoscópica mediante la herramienta de microscopía electrónica de barrido (MEB) y conociendo la composición mineral mediante la difracción de rayos X, es posible caracterizar las orientaciones de fracturas presentes y compararlas con los esfuerzos en otras escalas, indicando un aporte para los modelos de fracturas de yacimientos ya que ayuda a identificar la dirección de los vectores de esfuerzo mas apropiados para la producción de yacimientos no convencionales mediante estimulación hidráulica. Los resultados sugieren varios mecanismos cinemáticos de deformación de granos en nano escala, pudiéndose seleccionar dos indicadores cinemáticos de la deformación en la transición frágil – dúctil. Así mismo, según los resultados de difracción de rayos X (DRX) pudo obtenerse el índice de fragilidad de la roca, con el cual ha sido posible cartografiar la fragilidad de la formación rocosa a escala regional, donde son apreciables dos zonas con los mejores rangos para la producción de este tipo de yacimientos.

Palabras clave: *Fracturas; yacimientos no convencionales; DRX; MEB; indicadores cinemáticos; Formación Querecual.*

ABSTRACT

This paper presents an analysis used to study fractures in nanoscale, whereby kinematic indicators of deformation can be identified. Identifying nanoscopic deformation through scanning electron microscopy (SEM) and knowing mineral composition using x-ray diffraction (XRD), it is possible to characterize fracture orientations and compare them with stress at other scales, which contributes to know reservoir fractures models and the most suitable stress vector orientations for production of unconventional reservoirs by hydraulic stimulation. Results suggest various kinematic deformation mechanisms of grain at nano scale, and it was possible to select two kinematic indicators of deformation in brittle-ductile transition phase. According to the results of x-ray diffraction (XRD), we obtained the fragility index IF of these rocks, by it has been possible to map zones of IF at a regional level where are appreciable two areas with good ranges for production on this type of reservoirs.

keywords: *fractures; unconventional reservoirs; XRD; SEM; kinematic indicators; Querecual formation*

INTRODUCCIÓN

En este trabajo han sido analizados datos de fracturas de la Formación Querecual a nivel regional, con el fin de identificar relaciones entre el índice de fracturamiento, los indicadores cinemáticos de la deformación y los índices de fragilidad presentes en las calizas lodosas de la Formación Querecual de edad Cretácico en el oriente del país. Para estimular hidráulicamente la roca es necesario conocer el índice de fragilidad o fracturamiento (IF), que es una función compleja de la litología, la composición mineral, el carbono orgánico total, el esfuerzo efectivo, la temperatura del yacimiento, la diagénesis, la madurez termal, la porosidad y el tipo de fluido presente (WANG Y GALE, 2009). Para el análisis de orientaciones de fracturas e indicadores cinemáticos de la deformación a escala nanoscópica fueron utilizadas técnicas de microtectónica y microscopía electrónica de barrido (MEB), por otra parte, fue utilizada la difracción de rayos X (DRX) para obtener el índice de fragilidad. Los resultados del estudio tienen la finalidad de aportar datos de orientaciones preferenciales de esfuerzos regionales a modelos de fracturas para la producción en yacimientos no convencionales en Venezuela, VRNIK, Y MILOVAC, 2011.

MATERIALES Y MÉTODOS

Con el fin de llevar a cabo todos los objetivos planteados en este trabajo, se establecieron las siguientes etapas: 1.-Etapa de recopilación bibliográfica. 2.- Etapa de campo, con una duración de dos semanas, en la serranía del Interior Oriental del país, con toma de (33) muestras orientadas y (2893) orientaciones de fracturas. 3.- Etapa de laboratorio, que implica la preparación de muestras y estudios por MEB y DRX, para el análisis mineralógico fue

utilizado el método cuantitativo por roca total, empleándose para ello un difractor de rayos X marca Philips perteneciente al Laboratorio de Rayos X de la Gerencia de Exploración y Caracterización de Yacimientos de PDVSA INTEVEP, por medio del cual fue obtenida la mineralogía de las principales fases detríticas del grupo de muestras recolectadas. Para el análisis morfológico de indicadores cinemáticos fue utilizada la metodología de análisis visual mediante microscopía electrónica de barrido a muestras orientadas, las muestras fueron cortadas utilizando una muesca que indica el plano donde está incluida la orientación norte, luego rociadas con carbono y/o con oro y colocadas en vacío, la técnica visual consiste en un análisis de deformaciones de granos con geometrías que siguen patrones específicos, fue empleado para ello un equipo Jeol JSM 6490LV de la Gerencia de Exploración y Caracterización de Yacimientos de PDVSA INTEVEP, por otro lado, las orientaciones de fracturas obtenidas en el trabajo de campo fueron graficadas en proyección estereográfica de hemisferio inferior y analizadas por métodos estadísticos para obtener las orientaciones regionales.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De los resultados obtenidos es posible seleccionar varios mecanismos cinemáticos de deformación de granos en nano escala, similares a los citados para la escala petrográfica, como son: elongación o deformación de granos tipo diamante, con estructuras en rejilla, nanofracturas en granos de calcita y deformación laminar, PASSCHIER Y TROUW, 1998. Los resultados de DRX en roca total indican porcentajes importantes de cuarzo y calcita, lo cual implica un valor alto del índice de fragilidad de la roca, siendo el más apropiado para la producción de los yacimientos no convencionales el acotado entre 40% y 80%. Según la cartografía de los diversos valores puntuales del índice de fragilidad en la región, las muestras recolectadas sugieren que el índice de fragilidad y la intensidad de fracturamiento son similares y directamente proporcionales.

REFERENCIAS

- Ameen, M. S. (ed.). 2003. Fracture and In-Situ Stress Characterization of Hydrocarbon Reservoirs. Geological Society Special Publication No. 209. vi + 216 pp. London, Bath: Geological Society of London.
- Bravo A., Vilas B. 2002. Estudio microtectónico de la vertiente norte del macizo Ávila, entre Punta Care y La Guaira, estado Vargas. UCV-G. 243 p.p.
- Hackley P., F. Urbani, C. Garrity & A. Karlsen. 2005. Mapa Geológico Digital de Venezuela. 1:750.000. <http://pubs.usgs.gov/of/2005/1038>.
- Hucka V, Das B. Brittleness determination of rocks by different methods. Int J Rock Mech Min Sci Geomech Abstr 1974;11:389-92.
- Kahraman S., y Altindag R. A brittleness index to estimate fracture toughness. International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences 41 (2004) 343-348
- Passchier C. W. y Trouw R. A. J. 1998. Microtectonics. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 289 p.p.
- Rod E. & W. Maync. 1954. Revision of lower Cretaceous stratigraphy of Venezuela. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. 38: 193-283.
- Vrnik, L., Milovac J., Rock physics in organic shales. The Leading Edge, Special sections: Shales, March 2011. p. 318-323.
- Wang, F.P., and J. F. W. Gale, Screening criteria for shale-gas systems: GCAGS Transactions, 2009, 59, 779 – 793.

USO DE HERRAMIENTAS GEOQUÍMICAS Y SU RELACIÓN CON LA VISCOSIDAD EN CRUDOS EXTRAPESADOS DEL CAMPO PETROCEDEÑO, ÁREA JUNÍN, FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO

Visbal, D.¹, López, L.²

¹PDVSA-Corporación Venezolana de Petróleo (CVP) deliavisbal@yahoo.com

² Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Instituto de Ciencias de la Tierra. Liliana.lopez@ciens.ucv.ve

RESUMEN

Con el fin de entender la variabilidad de la viscosidad en los crudos producidos del campo de Petrocedeño del área Junín, Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) se realizó una caracterización de un pozo vertical para establecer posibles correlaciones entre los parámetros físicos y moleculares. Con este objetivo, se analizaron biomarcadores en la fracción de hidrocarburos saturados de 10 muestras de pared de un pozo vertical, así mismo se tomó la gravedad API de pozos horizontales productores vecinos como referencia y la viscosidad se obtuvo a partir de la ecuación de Bennison. En el pozo vertical analizado se observa una alteración de nivel 6 en la escala de Peter y Moldowan (1993), evidenciado por la destrucción total del esterano C₂₇R, que está asociada con la zona de transición, y el aumento de la viscosidad a medida que incrementa la profundidad. Estos resultados son evidencia que la biodegradación ha sido un proceso determinante en la alteración del crudo.

Palabras Claves: *Faja Petrolífera del Orinoco, Biodegradación, viscosidad, biomarcadores*

ABSTRACT

In order to understand the variability of the viscosity of the crude oils in the Petrocedeño field Junín Area of the Orinoco Oil Belt a characterization of vertical well 1080 was conducted to establish possible correlations between physical and molecular parameters. With this objective were analyzed 10 core heavy oil samples in the biomarkers saturated hydrocarbon fraction, the API gravity was taken from the nearest horizontal wells to the 1080 well as a reference, the viscosity was calculated from the Bennison equation. In the 1080 vertical well was found the total destruction of steranes C₂₇R that is associated with the transition zone located in the bottom of the column these mean that the zone has a 6 level of alteration based Peter and Moldowan (1993) scale. Also is a fact that as the depth increases the viscosity increases as well. These results are evidence that biodegradation is the primary process responsible for altering the oil in this area.

Keywords: *Orinoco Oil Belt, Biodegradation, viscosity, biomarkers*

INTRODUCCION

Trabajos realizados en la FPO (Cassani y Eglinton, 1991) y estudios regionales en Junín (Alberdi et al. 2003), reconocen procesos de alteración (biodegradación y lavado por agua) que han influido de manera significativa en la calidad de estos crudos. Como consecuencia de estos procesos geoquímicos, la fracción de *n*-alcanos, presente en el crudo, generalmente está ausente, dando como resultado crudos extrapesados de alta viscosidad, baja gravedad API y alta concentración de azufre y elementos metálicos (V, Ni). En el área de estudio, el intervalo productor de hidrocarburos corresponde al Miembro inferior de la Formación Oficina del Mioceno temprano. Dentro de este Miembro, se han establecido unidades estratigráficas basales, que se interpretan como dominadas por ambientes fluviales con alto contenido arenoso y unidades superiores que son dominadas por ambientes fluvio-deltaicos y baja proporción de arenas. En este estudio, se propone el uso de biomarcadores como una herramienta geoquímica que permita reconocer el grado de biodegradación en el campo para crudos en el campo Petrocedeño y poder relacionarlo con las variaciones de viscosidad y gravedad API que se han registrado.

MATERIALES Y METODOS

Se tomaron 10 muestras de pared a todos los niveles estratigráficos. El crudo se extrajo utilizando diclorometano. Las muestras obtenidas se separaron en sus compuestos SARA utilizando cromatografía líquida. Los hidrocarburos saturados se analizaron mediante la técnica de cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masa (GC-EM), para analizar los biomarcadores. Para la determinación de la viscosidad se siguió la norma ASTM D-445-06 con baños de viscosidad que operan entre 20-150°C y utilizando capilares de viscosidad. Se tomaron viscosidad a tres temperaturas, extrapolando la viscosidad a temperatura del yacimiento de 120 °F. La gravedad API fue determinada en un densímetro PAAR.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la interpretación e identificación de los contactos agua-petróleo, se revisaron las evaluaciones petrofísicas del pozo en estudio y pozos adyacentes basadas principalmente sobre criterios de análisis de los registros eléctricos, tales como: resistividad y resonancia magnética, además se tomaron en cuenta los datos de presión y resultados de pruebas de producción existentes. En el área se han definido dos tipos de contacto: contacto agua-petróleo (CAPO), donde se aprecia un contacto claro entre petróleo y agua, y una zona de transición donde la arena presenta buena saturación de crudo que en algunos casos supera el 70%, pero por diferencia de movilidad entre crudo y agua, la zona tiene una productividad muy baja. Próximos al pozo en estudio (1080), se encuentran cuatro pozos con interpretación de zonas de transición y un pozo que presenta contacto agua-petróleo y zona de transición. La zona de transición interpretada más somera se ubica a 1428 pies y la más profunda a 1575 pies, el CAPO se encuentra a 1552 pies en un pozo adyacente.

Se graficaron a profundidad las 10 muestras del pozo 1080 y se analizaron las relaciones con los esteranos regulares $C_{27}\alpha\alpha(20S)/C_{27}\alpha\alpha(20R)$ y $C_{29}\alpha\alpha(20R)/C_{27}\alpha\alpha(20R)$. Se observa que ambas relaciones de esteranos tienden a aumentar a mayor profundidad. La muestra número 10, la más profunda y cercana a los contactos interpretados en la zona, presenta alteración casi total del esterano $C_{27}\alpha\alpha(20R)$ y una alteración parcial de los esteranos $C_{27}\alpha\alpha(20S)$, $C_{27}\beta\beta(20R)$. Tal como es de esperarse ambas relaciones tienden a aumentar a expensas de la disminución progresiva del esterano $C_{27}\alpha\alpha(20R)$. La alteración del $C_{27}\alpha\alpha(20R)$ indica que para esta zona, los crudos tienen un nivel de biodegradación de 6, según la escala de Peter y Moldowan (1993). En vista de la total destrucción del esterano $C_{27}\alpha\alpha(20R)$ se puede interpretar un contacto más somero que el anteriormente mencionado de 1428'. Igualmente se observa que la viscosidad tiende a aumentar con el incremento de la profundidad cercana a los contactos. Esto permite inferir que la presencia cercana al contacto fue una de las causas de la degradación del crudo.

En el pozo de estudio no se determinó viscosidad ni gravedad API directamente de las muestras de pared, debido a que como consecuencia del uso de solventes para la extracción del crudo, ambas medidas pueden alterarse. Para predecir la viscosidad de las muestras de pared del pozo vertical 1080, se utilizó la ecuación de Bennison (1998). Esta correlación se basa en la gravedad API y la temperatura del yacimiento. Después de determinar la validez de la ecuación para las muestras del área se procedió al cálculo de la viscosidad de las muestras de pared del pozo vertical 1080 siguiendo este método. Debido a la ausencia de datos de gravedad API de las muestras en el pozo 1080 se tomaron como referencia los datos de los pozos horizontales que se encuentran, aproximadamente, a la misma profundidad estructural de las muestras de pared y como temperatura del yacimiento, 148,9 °F. Los valores de concentración de azufre y gravedad API se mantienen constantes a medida que incrementa la profundidad. La concentración de azufre y la gravedad API no tienen una variación importante, sin embargo, la viscosidad muestra un claro aumento a medida que incrementa la profundidad. Este aumento de viscosidad coincide con la alteración del esterano $C_{27}\alpha\alpha(20R)$.

CONCLUSIONES

A medida que aumenta la profundidad el biomarcador esterano $C_{27}\alpha\alpha(20R)$ presenta una alteración por biodegradación casi total, mientras que para los esteranos $C_{27}\beta\beta(20R)$, $C_{27}\alpha\alpha(20S)$, la alteración es parcial. Esto probablemente asociada a la cercanía al CAPO. La alteración del compuesto $C_{27}\alpha\alpha\beta(20R)$ indica que para esta zona, se alcanzó un nivel de biodegradación 6 de acuerdo a la escala de Peters y Moldowan (1993). Con la profundidad, no se observa una tendencia clara de variación en los parámetros de concentración de azufre y gravedad API, sin embargo, la viscosidad muestra un claro aumento a medida que incrementa la profundidad.

REFERENCIAS

- Alberdi, M., McCaffrey, 2003. Improved reservoir characterization using oil geochemistry. SINCOR Field, Venezuela. OilTracers Report No. 03-115 A.
- Bennison, T., 1998. Prediction of heavy oil viscosity. AEA Technology PLC. Presented at the IBC Heavy Oil Field Development Conference, London.
- Cassani F., Eglinton G., 1991. Organic geochemistry of Venezuelan extra-heavy crude oils. 2. Molecular assessment of biodegradation. *Chemical Geology*, 91, pp. 315-333.
- Peters K., Moldowan M., 1993. *The Biomarker Guide, Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 362p.

METALES PESADOS Y CARBONO ORGANICO EN LOS SEDIMENTOS DEL DELTA DEL RIO ORINOCO, VENEZUELA

Yanes, Carlos¹

¹Centro de Geoquímica, Instituto de Ciencias de la Tierra, U.C.V, Venezuela, carlos.yanes@ciens.ucv.ve

RESUMEN

Se caracterizó la fracción fina (< 63 µm) de los sedimentos de fondo del Delta del Orinoco (55 muestras), en términos de la composición de la materia orgánica (carbono orgánico total, % COT), nitrógeno (% N) y composición isotópica de carbono trece (δ13C) y nitrógeno quince (δ15N), así como de metales (Fe, Mn, Zn, V, Cr, Ni, Pb, Cu, Cd), provenientes del canal de sus tres principales cursos de agua: Mánamo, Macareo y Río Grande. Las diferencias observadas de COT, N y algunos metales pesados son causadas por la hidrodinámica del sistema. La fuerte asociación entre los metales pesados y los oxi-hidróxidos de Fe y Mn del material fino del sedimento, excepto mercurio cuya fuente (antrópica) y control de movilidad geoquímica es distinta, podría ser empleada como un buen indicador geoquímico para inferir futura intervención humana en la región.

Palabras clave: Delta, Orinoco, sedimentos, metales

ABSTRACT

Fine fraction (<63 µm) of bedload sediment (55 samples) of Orinoco Delta were characterized in terms of organic matter composition (total organic carbon, TOC%), nitrogen [% N] and isotopic composition (δ13C) and [δ15N] and metals (Fe, Mn, Zn, V, Cr, Ni, Pb, Cu, Cd), from three water main courses of water: Mánamo, Macareo and Río Grande. Observed differences of TOC, N and some heavy metals are caused by the hydrodynamics of the system. The strong association between heavy metals and oxy-hydroxides of Fe and Mn in the fine material of bedload, could be used as a good indicator to derive future human intervention in the Delta region, except mercury whose source (anthropogenic) and geochemical mobility control is different.

Keywords: Delta, Orinoco, sediments, metals

INTRODUCCIÓN

El río Orinoco drena 1×10^6 km² del Territorio de Venezuela y la región Oriental de Colombia, con un caudal de alrededor de 37.000 m³/s. Antes de desembocar en el océano Atlántico, el río forma un delta (alrededor de 22.000 km²) con tres cursos de agua principales: Manamo, Macareo y Río Grande; así como una amplia red de distributarios que difieren en carga de sedimentos y características geoquímicas (Eisma et al., 1978; Yanes, 1999). Los Caños Manamo y Macareo, y el río Grande son ríos muy contrastantes dentro del Delta del Orinoco. Aunque todos estos son suplidos de agua y sedimentos (carga suspendida, 212×10^6 t.yr⁻¹; carga de fondo, 15×10^5 t.yr⁻¹) por el río Orinoco, y tienen similar cobertura vegetal en sus respectivas cuencas, Caño Manamo está fuertemente influenciado por un dique, el cual fue construido en 1965, y río Grande por un dragado periódico que se le hace a su canal. Este dique ha producido cambios importantes en el régimen hidráulico de la región, y especialmente en el área de Mánamo (7.000 Km²), interrumpiendo las inundaciones estacionales, lo que ha llevado a una extensiva acidificación de los suelos, afectando así la distribución de la vegetación acuática del área. El cierre de Manamo también ha ocasionado un mayor efecto de las mareas sobre las condiciones fisicoquímicas de sus aguas, ya que solo permite la entrada de una descarga de agua dulce de alrededor de 250 m³/s comparado a los 3.600 m³/s que inicialmente transportaba. En comparación con otros sistemas deltáicos, es muy poca la información (Martínez et al., 2013) que se tiene sobre la concentración de metales pesados y materia orgánica en los sedimentos del Delta del Orinoco. El objetivo de este estudio fue caracterizar la fracción fina (< 63 µm) de los sedimentos de fondo de los tres ríos principales del Delta del Orinoco, en términos de metales pesados y la composición de la materia orgánica.

MATERIALES Y METODOS

Las muestras de sedimentos superficiales fueron captadas con una draga Eckman, a pocos centímetros de profundidad (15 cm): once (11) muestras en los caños Manamo (6) y Macareo (5), cuatro (4) en la costa, mientras que cuarenta (40) en el Río Grande, desde la milla 5 hasta la 40. Todas las muestras fueron almacenadas en bolsas de polietileno, y congeladas (- 7 °C) hasta su llegada al laboratorio. En el laboratorio fueron secadas y tamizadas para coleccionar la fracción fina (< 63 µm). Estas fracciones fueron almacenadas en viales de vidrio y de plástico, y preservadas bajo refrigeración. La concentración de Al y de los metales [Fe, Mn, Zn, V, Cr, Ni, Pb, Cu, Cd] fue analizada por espectrometría de emisión con plasma inductivamente acoplada, después de un proceso de digestión parcial secuencial de las muestras con HCl y HNO₃; Hg mediante absorción atómica de vapor frío después de extracción con agua regia; % COT y % N por combustión seca empleando un analizador elemental Carlo Erba. Los análisis isotópicos fueron realizados con un espectrómetro de masa (IRMS) relación isotópica "Finnigan MAT Delta C" en modo de flujo continuo. La reproducibilidad analítica y exactitud determinada en el laboratorio fue de 0,2 and 0,1 %, respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La concentración de COT varió entre 0,80 y 6,1%, presentándose las concentraciones más altas en las muestras de la línea de costa, caño Macareo y río Grande, cerca de la desembocadura. La relación C/N presentó algunos rasgos interesantes.

Mientras las muestras de la línea de costa, de Caño Macareo y del río Grande (cerca de la desembocadura) presentaron valores de 21,3 and 19,4, respectivamente, la transecta a lo largo del Caño Mánamo varió entre 8,7 y 19,3, con un valor promedio de 12,0. Aunque una relación C/N de alrededor de 8 y 20 usualmente refleja una contribución de materia orgánica marina y terrestre, como miembros finales, respectivamente, los datos de Mánamo son opuestos a la tendencia esperada. Mientras los sedimentos captados en la línea de costa, en Caño Macareo y en las primeras millas de río Grande reflejan principalmente un aporte de materia orgánica derivada de plantas superiores, la transecta del Mánamo sugiere aporte de materia orgánica por actividad microbiana y planctónica en aquellos sedimentos más cercanos al dique, los cuales se vuelven más altos y por consiguiente con una mayor influencia de materia orgánica terrestre cuando la salinidad del agua superficial o distancia al dique disminuye. Así mismo, estos sitios han sufrido una mayor o extensiva inmovilización de nitrógeno.

Con respecto a los datos isotópicos, los valores de $\delta^{13}\text{C}$ para todas las muestras oscilaron entre $-25,1$ y $-26,9$; es decir, estos no proporcionaron evidencias para un cambio en la fuente de materia orgánica. La mayor variabilidad fue encontrada en las cifras de $\delta^{15}\text{N}$, los cuales variaron entre 2,4 y 5,5; mientras no se observó una clara tendencia de variación de este isótopo en los sedimentos de la línea de costa y Caño Macareo, donde se pudo notar una tendencia de cambio hacia una composición isotópica de N más ligera (desde 5,5 a 2,8) en la transecta de Caño Maánamo (cerca del dique a más alejado de este). Esto puede ser producto de cambios en la fuente de nitrógeno y también debido a la presencia de una fuente de N altamente reciclado en estos sitios debido al mayor tiempo de residencia de la materia orgánica del sedimento como resultado de los bajos niveles de caudal del agua en el Manamo para su arrastre.

En cuanto a los metales pesados, la composición química de la fracción lodo, susceptible a lixiviación por cambio de las condiciones fisicoquímicas del agua, de los caños Manamo y Macareo, y del río Grande es muy uniforme. El análisis estadístico y la significativa relación que se desprende de esta herramienta, entre Fe, Al y Mn con algunos metales pesados (e.g. Zn, Cu) sugieren el posible recubrimiento de oxi-hidróxidos de Fe y Mn sobre minerales de arcillas o material del tipo alofano. Por otro lado no fue significativo la relación entre COT y la concentración de algunos elementos traza (e.g. V, Ni). Lo primero indica que la remoción de metales pesados probablemente ocurre como un resultado de un proceso de absorción o coprecipitación sobre las partículas finas recubiertas con Fe y Mn. La formación de partículas recubiertas con Fe puede favorecerse en sitios donde ocurre la oxidación de piritita bajo condiciones de poca inundación y por lo tanto aireadas. Esta fracción del sedimento recubierta con oxi-hidróxidos podría ser empleada como un buen indicador geoquímico para inferir futura intervención humana en el Delta. En el caso del Hg, los valores de concentración oscilaron entre 43 y 72 ppb; los mayores valores en río Grande, en las millas 16, 28 y 36. Vale destacar que algunas cuencas de los ríos del Escudo de Guayana han sido, por mucho tiempo, regiones de explotación de oro (Au) aluvional (en forma artesanal), donde se ha utilizado Hg metálico para amalgamar este metal precioso. El análisis estadístico no mostró ninguna asociación del Hg con el COT, ni con alguno de los metales pesados estudiados, indicando claramente que su fuente y control geoquímico es distinto. Las concentraciones promedio del aluminio y los metales pesados estudiados en el Delta del Orinoco, y que pueden ser considerados como de línea base, son: Al=1.3%, Fe=3.1%, Mn=390 ppm, Ba=142 ppm, V=31 ppm, Cr=25 ppm, Ni=20 ppm, Pb=14 ppm, Cu=14 ppm, Cd=0.66 ppm, y Hg=60 ppb. Como las concentraciones de estos elementos en las muestras de Manamo, y sus tributarios, son comparables o ligeramente inferiores, el impacto del cierre de Manamo no ha alterado significativamente la concentración de los metales pesados en sus sedimentos. Entonces, puede claramente observarse que el sistema Mánamo ha sido mayormente afectado en la composición del agua (Martínez et al., 2013), pero no en la de los sedimentos.

CONCLUSIONES

Los datos de composición isotópica y valores de COT y N de los sedimentos del Delta del Orinoco sugieren una clara diferencia entre las fuentes de materia orgánica y grado de alteración, con la hidrodinámica del sistema, causadas por la presencia del dique en la parte más alta del canal del Manamo, y de la cuña de agua salada, tanto en este canal como en los cauces de Macareo y río Grande. Existe además una fuerte asociación entre los metales pesados y los oxi-hidróxidos de hierro y manganeso del material fino del sedimento, excepto mercurio cuya fuente (antrópica) y control de movilidad geoquímica es distinta. Esta fracción recubierta con oxi-hidróxidos de Fe y Mn podría ser empleada como un buen indicador geoquímico para inferir futura intervención humana en la región del Delta. La reducción del caudal del agua y transporte de sedimentos en Caño Manamo (comparado a Caño Macareo y río Grande) está sugiriendo, como resultado, un incremento de la entrada de materia orgánica planctónica y tiempos de residencia mayores de la materia orgánica asociada con la fracción fina del sedimento, lo cual por lo tanto, estará sujeta a un mayor reciclaje en este medio transicional, pero no a una afectación en función de la concentración de los metales pesados estudiados.

REFERENCIAS

- Eisma D, Van der Gaast, SJ., Martin, JM., Thomas, AJ. (1978) Suspended matter and bottom deposits of the Orinoco Delta: Turbidity, mineralogy and elementary composition. *Neth J Sea Res* 12:224-251.
- Martínez, G., Serpa, J., Pinto, F., Parra, E., Fermín, I., De La Cruz, R., Rodríguez, G., Brito, F., González, M.J., Hernández, D., Márquez, A., Benítez, A. (2013) Caracterización geoquímica de los sedimentos superficiales del Caño Mánamo, Delta del Río Orinoco, Venezuela. *Bol Inst* 52, 1, 29-41.
- Yanes, C. (1999) Estudio Geoambiental del Delta del Orinoco. Aspectos Geoquímicos. Informe Técnico preparado para PDVSA por Universidad Central de Venezuela, Caracas, 168 p.