

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



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

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la Ilustre Universidad Central de
Venezuela, por la Br. Johanna Isabel
González Gómez para optar al título de
Licenciado en Geoquímica.

Caracas, julio de 2012.

ACTA

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado:

“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”,

Presentado por la Br. Johanna Isabel González Gómez, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Geoquímica.

Prof. Ramón Montero
(Tutor Académico)

Prof. José Vicente Gutiérrez
(Jurado)

Prof. Carlos Barrios
(Jurado)



*“Un intelectual que no comprende lo que pasa en su tiempo y
en su país, es una contradicción andante y el que
comprendiendo no actúa, tendrá un lugar en la antología
del llanto pero no en la historia viva de su tierra.”*

Rodolfo Walsh



DEDICATORIA

A mis padres:

*Mí mamá Yolanda, quién ha sido la mejor
de las madres y la mejor de las amigas.*

*Mí papá Francisco que ha sido un cómplice, un
amigo y el mejor ejemplo de disciplina
y constancia.*

*Juntos han sido ejemplo de bondad,
lealtad, amistad, sacrífico
y sobre todo amor.*



AGRADECIMIENTOS

Gracias a Dios por su sabiduría y fortaleza para siempre seguir adelante, y poner en mi camino a mi UCV, cuna de vida, donde nace el más puro orgullo ucevista, y fragua de las mejores experiencias.

Gracias a mis padres Yolanda y Francisco por todo su amor, fuerza en todo momento y una razón para seguir adelante. Son mi orgullo y este triunfo también es suyo. A mis hermanos que son mi alegría. A mi familia, mi abuela Salome, mis tías, tíos y primos por su apoyo. Especialmente mi tía Isabel e Iris que han sido unas segundas madres, guía y apoyo incondicional. A ustedes debo quien soy.

A los Pijiguaos, esa tierra de encuentro, su gente y mis maestros quienes despertaron mi pasión por las ciencias naturales.

A la Facultad de Ciencias y el Instituto de Ciencias de la Tierra por formarme académicamente, permitirme compartir entre sus pasillos y laboratorios con personas increíbles y forjar en sus espacios recuerdos memorables.

Gracias a mis tutores: Ramón Montero, Beatriz Angulo, Alejandro Martínez y a Víctor Carrillo por sus enseñanzas y por la maravillosa oportunidad de desarrollar este trabajo.

A INTEVEP y cada una de las personas que aportaron para la realización del mismo, especialmente a Pedro Vásquez, Erica Morales, Juan Figueroa, Sandra Viera y Edgar Cañizales.

A mis profe Raiza y Santiago por sus oportunas observaciones. Mención especial a Roschman González por sacar tiempo para ayudarme, su aporte ha sido muy importante.

Un agradecimiento especial a mi querido profesor Armando Ramírez, mi negrito, un verdadero genio, excelente profesor pero mejor persona. Gracias por enseñarme que no hay mejor forma de aprender que hacerlo con amor, humildad y en unión. Hasta la próxima clase profe.



Mi geofamilia: Omi, Andresito, Ross, Ñeta, Adriana, Jaime, Janswil, la Maracucha, Eduard, Nania y por su puesto mi querido Wal, el mejor grupo de trabajo de campo del mundo. Tremenda experiencia que nos ha unido para siempre.

Mis trululus, Kharla y Claudia, hicieron de campo una experiencia única.

Mi segunda familia, esos amigos que me dio la universidad y que la vida convirtió en hermanos: Lalo, Fernando, David, gracias por tantas aventuras y siempre estar. Mi negrita Mariana, eres única feita más incondicional que una hermana, la mejor de las amigas, gracias a tu familia que me ha acogido como suya.

A mis amigas Aida, Lili, Chiki, Laura, Canachita tremendo equipo chicas siempre unidas por una caimana y las ganas de bochinchar. Gracias por siempre estar.

A mis amigas (colegas): Sina, Diana y Jennifer, gracias por su apoyo a lo largo de toda la carrera.

A la familia Sillet-Quiroz por su apoyo, bendiciones y oportuna ayuda.

A mi gordo Yeni, mi entrenador, ha sido ejemplo de DISCIPLINA, pasión y amor por la UCV. Gracias a ti se lo que es amar a mi querida universidad (y al fútbol).

Gracias a todos por ser compañeros y guías en el camino que nos condujo a este triunfo. Los quiero!!!



RESUMEN

La Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) representa un gigantesco reservorio de hidrocarburos, cuya extracción se ha incrementado recientemente. Durante esta actividad es frecuente la generación de un tipo de desecho conocido como ripios, que consisten de una mezcla de partículas sólidas producto de los cortes del subsuelo perforado, los cuales son arrastrados a la superficie junto con el fluido de perforación. De este modo, su composición dependerá tanto de la litología perforada como de las sustancias químicas presentes en los fluidos como bentonita, barita (BaSO_4) y metales pesados, que posteriormente pueden fijarse a los sedimentos aumentando

sus concentraciones naturales. Algunos autores señalan que estos elementos pueden llegar a ser nocivos si se superan ciertos límites, esto denota la importancia de conocer sus concentraciones en estos desechos, para atendiendo a la normativa legal vigente, poder ser dispuestos en el ambiente.

Para evaluar el estado ambiental de los ripios de perforación en la FPO, se seleccionó el pozo MFE13 E del área Ayacucho, donde se determinó la concentración de los elementos Ba, Cd, Cr, Pb, Ni, Zn, Mn, Fe, V, Cu, Ag, Co y Mo mediante el uso de la técnica de espectroscopia de emisión atómica con fuente de plasma inductivamente acoplada (ICP-AES). Obteniéndose promedios de concentración de 129 mg/Kg de Ba; 27 mg/Kg de Cr; 12 mg/Kg de Pb; 11 mg/Kg de Ni; 53 mg/Kg de Zn; 10 mg/Kg de Cu; 207 mg/Kg de Mn; 14538 mg/Kg de Fe; 40 mg/Kg de V y 10 mg/Kg de Mo; así como valores promedios por debajo del límite de determinación para el Cd, Ag y Co.

En el mismo orden de ideas, la abundancia de metales determinados en los ripios fue la siguiente: $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Ba} > \text{Zn} > \text{V} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Pb} \approx \text{Ni} > \text{Mo} > \text{Cd}$, Co y Ag, con valores de Ba, Cr, Zn, Pb, Cd y Ag que no superan los máximos permitidos por el Decreto 2635.

Las correlaciones lineales más significativas entre los elementos, así como las obtenidas por el análisis de componentes principales, sugieren que su introducción a los ripios tiene un origen común, aunque el aporte litológico es el principal, debe prestarse especial atención en elementos como el Ba que suele estar presente en las formulaciones de los fluidos de perforación.



INDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Objetivo general	2
1.2 Objetivos específicos	2
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Rípios de perforación.....	4
2.2 Fluidos de perforación	5
2.3 Metales pesados	8
2.3.1 Fuentes	9
2.3.2 Metales pesados en sedimentos	12
2.3.3 Efectos en humanos y medio ambiente	14
2.4 Antecedentes.....	18
2.5 Descripción de la zona de estudio	23
2.5.1 Información general.....	24
2.5.2 Marco geológico local	25
3. PARTE EXPERIMENTAL	29
3.1 Etapa de precampo.....	29
3.2 Etapa de muestreo.....	29
3.3 Etapa de laboratorio.....	33
3.3.1 Equipos	34
3.3.2 Reactivos	35
3.4 Etapa de oficina y tratamiento de información.....	35
3.4.1 Evaluación estadística.....	35
3.4.2 Anaálisis de correlación	36
3.4.3 Análisis de conglomerado	37
3.4.3 Análisis de componente principal.....	37
4. RESULTADOS	38



4.1 Descripción del perfil del pozo.....	39
4.2 Concentración de metales pesados en los ripios del pozo MFE13E	42
4.2.1 Comportamiento de los datos	42
4.2.1.1 Bario	43
4.2.1.2 Cadmio	44
4.2.1.3 Cromo	46
4.2.1.4 Plomo.....	47
4.2.1.5 Niquel	48
4.2.1.6 Zinc	48
4.2.1.7 Cobre	51
4.2.1.8 Manganeso.....	52
4.2.1.9 Hierro.....	53
4.2.1.10 Vanadio.....	54
4.2.1.11 Cobalto	56
4.2.1.12 Molibdeno.....	57
4.2.2 Estado ambiental de los ripios	58
4.3 Correlaciones entre las concentraciones de los metales	63
4.4 Análisis de agrupamiento	64
4.5 Análisis de componente principal (ACP)	65
4.6 Comportamiento vertical de los metales pesados.....	68
4.7 Interpretación general de los resultados	71
5. CONCLUSIONES	73
6. RECOMENDACIONES	74
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75



8. APÉNDICES	82
Apéndice A. Resumen del método EPA 3052	82
Apéndice B. Columna estratigráfica	83
Apéndice C. Curvas de calibración	84
Apéndice D. Validación del método	86
Tablas de concentración de los metales en cada muestra	87
Apéndice E. Histogramas de frecuencias	95
Apéndice F. Matriz de correlaciones	98
Apéndice G. Análisis por microscopía electrónica de barrido	100



INDICE DE TABLA

Tabla 1. Límites de concentraciones de metales pesados en mezcla suelo/desechos permitidos en Venezuela	4
Tabla 2. Valores de concentración de metales pesados (mg/Kg) en siete fluidos de perforación usados en operaciones costa afuera en Italia.....	7
Tabla 3. Valores de concentración (mg/Kg) en peso seco de varios metales pesados en fluidos de base acuosa de diferentes fuentes, en suelos típicos y sedimentos marinos.	8
Tabla 4. Elementos que suelen citarse como metales pesados	9
Tabla 5. Valores de concentración (mg/Kg) de metales pesados en fuentes naturales .	10
Tabla 6. Algunas fuentes antropicas de metales pesados	11
Tabla 7. Propiedades de algunos elementos considerados generalmente como metales pesados.	16
Tabla 8. Características de las muestras a cada profundidad muestreada	40
Tabla 9. Concentraciones promedias obtenidas, valores máximo permitidos y algunos valores importantes	59
Tabla 10. Comparación de concentraciones obtenidas con algunos antecedentes	62
Tabla 11. Correlaciones interelementales	63
Tabla 12. Resumen del ACP.....	66
Tabla 13. Concentraciones en mg/Kg del estándar GBW07309	86
Tabla 14. Metales pesados (Ba, Cd, Cr, Pb, Ni y Zn) por muestra y %CV	87
Tabla 14. (continuación) Metales pesados (Cu, Mn, Fe, V, Ag, Co y Mo) por muestra y %CV	87



INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Proceso de perforación de un pozo	5
Figura 2. Ubicación relativa de la FPO.	27
Figura 3. Marco estratigráfico generalizado de la Cuenca Oriental de Venezuela.	28
Figura 4. Ubicación de los pozos del área Ayacucho.....	30
Figura 5. Ubicación del pozo MFF13E.	31
Figura 6. Recolección de muestras.....	32
Figura 7. Metodología experimental.	34
Figura 8. Columna sedimentaria propuesta.	41
Figura 9. Gráfico de caja y bigote del Ba.....	43
Figura 10. Gráfico de caja y bigote del Cd.....	45
Figura 11. Gráfico de caja y bigote del Cr.	46
Figura 12. Gráfico de caja y bigote del Pb.	48
Figura 13. Gráfico de caja y bigote del Ni.	49
Figura 14. Gráfico de caja y bigote del Zn.....	50
Figura 15. Gráfico de caja y bigote del Cu.....	51
Figura 16. Gráfico de caja y bigote del Mn.....	52
Figura 17. Gráfico de caja y bigote del Fe.	54
Figura 18. Gráfico de caja y bigote del V.	55
Figura 19. Gráfico de caja y bigote del Co.....	56
Figura 20. Gráfico de caja y bigote del Mo.....	57
Figura 21. Gráfico de concentración obtenida comparada con fuentes naturales.	61
Figura 22. Diagrama de agrupamiento.	64
Figura 23. ACP de las concentraciones de metales.....	66
Figura 24. Perfiles de los elementos.....	72
Figura 25. Columna estratigráfica del pozo MFE13E.....	83
Figura 26. Curvas de calibración.....	84
Figura 27. Histogramas de frecuencia.	95
Figura 28. Matriz de correlación.	98
Figura 29. Micrografía de la muestra 3255.	100
Figura 30. Espectro EDX de la muestra 3255.	101
Figura 31. Micrografía puntual sobre racimo de pirita en la muestra 3263.	102
Figura 32. Espectro EDX de la muestra 3263.	103



1. INTRODUCCIÓN

La emisión y descarga al ambiente de los residuos de procesos industriales, han convertido estas actividades en uno de los diez principales problemas ambientales del mundo. Con la gran diversidad de industrias establecidas hoy en día, la actividad petrolera y las diversas etapas involucradas en ella, destaca como una de las que genera mayor impacto a la naturaleza y a la biodiversidad, tanto a nivel local, como global (Bravo, 2007; Galván y Reyes, 2009).

Parte importante de este impacto comienza en la etapa de perforación de los pozos petroleros, cuando se generan desechos que se conocen con el nombre de ripios, consistentes en una mezcla de partículas sólidas producto de los cortes del subsuelo perforado, que son arrastrados a la superficie junto con el fluido de perforación (PDVSA, 2005).

La composición de los ripios puede variar según la litología perforada, así como con las sustancias químicas presentes en los lodos de perforación como la bentonita, una arcilla de la familia de las esmectitas, barita (BaSO_4), soda cáustica (NaOH), sales variadas donde se destacan el cloruro de sodio (NaCl), cloruro de calcio (CaCl_2) y cloruro de potasio (KCl); entre estos también se incluyen diversos polímeros orgánicos, incluso metales pesados, que pueden fijarse a los sedimentos aumentando las concentraciones naturales de éstos (ARPEL, 2011).

Los metales pesados se encuentran en bajas concentraciones en la naturaleza, generalmente en el orden de las partes por millón, a pesar que algunos son indispensables para los procesos metabólicos de humanos, animales y el crecimiento de plantas, no obstante, pueden resultar nocivos si se superan ciertos límites (Huertos y Romero, 2008). Esto denota la importancia de conocer sus concentraciones en ripios, cuyo destino final será su disposición en lugares donde pueden ocurrir procesos de lixiviación que podrían facilitar su paso al ambiente.

Aunado a esto, hay que destacar que el manejo, transporte y disposición final de estos desechos en el país es regulado por el Decreto 2635: “Normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos” (Gaceta



Oficial N° 5245, 1998), el cual establece los valores máximos de concentración de algunos metales pesados que pueden estar contenidos en los desechos peligrosos para ser dispuestos en suelos. Sin embargo, se desconoce si existe alguna correspondencia entre estos valores, con las características de los suelos y subsuelos venezolanos.

En vista de ello, el presente trabajo pretende determinar la concentración de los metales pesados Fe, V, Mo, Zn, Cu, Co, Ba, Cd, Cr, Ni, Ag, Pb y Mn en rипios de perforación de un pozo ubicado en la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) mediante el uso de la técnica de espectroscopia de emisión atómica en fuente de plasma inductivamente acoplada (ICP-AES), 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).

Para ello se plantea el siguiente objetivo general.

1.1 Objetivo general

- Caracterizar químicamente un conjunto de muestras de rипios de perforación del pozo MFF 13E del área Ayacucho de la FPO, en el estado Anzoátegui, a través de las concentraciones de los metales Fe, V, Mo, Zn, Cu, Co, Ba, Cd, Cr, Ni, Ag, Pb y Mn además de su comparación con los valores establecidos en el Decreto 2635.

1.2 Objetivos específicos

- Evaluar las concentraciones de los elementos potencialmente tóxicos V, Ni, Mn, Fe Mo, Cu y Co contenidos en rипios de perforación de la Faja Petrolífera del Orinoco, que no están regulados por el Decreto 2635.
- Establecer el posible origen de los metales pesados determinados.
- Determinar las variaciones verticales de las concentraciones de los metales.



2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Realizar estudios en muestras geológicas implica tener conocimientos aproximados sobre las características físicas, químicas y procedencia de las mismas; así como de las especies o elementos de interés a ser determinados, esto incluye los métodos y técnicas analíticas requeridas para tal fin. Por ello, a continuación no sólo se presenta una descripción de estas variables, específicamente sobre el tipo de muestra y los metales pesados de interés en este estudio, sino que además se abordan una serie de conceptos y términos que serán de utilidad para estudiar el trabajo de investigación propuesto.

La industria petrolera venezolana desarrolla sus operaciones a través de PDVSA, sus empresas filiales y asociaciones con empresas locales y extranjeras, enmarcadas dentro de grandes áreas como: exploración, producción y mejoramiento de crudo y gas natural; exploración y producción de gas natural de recursos costa afuera, incluyendo la posibilidad de exportar líquidos de gas natural (LGN) y la refinación, mercadeo y transporte de crudo, gas y productos refinados (PDVSA, 2010).

Particularmente, las actividades de exploración y producción de crudo y gas natural involucran una etapa de perforación, durante la cual se generan desechos contaminantes, siendo los más importantes los cortes y lodos de perforación. El volumen de estos desechos puede aumentar con la profundidad del pozo perforado, creando así, un problema ambiental para su manejo, aprovechamiento y disposición final (Bravo, 2007).

La gestión ambiental de estos desechos, es llevada a cabo por parte de la industria, siguiendo los lineamientos establecidos en las leyes venezolanas en esta materia, siendo uno de lo más importante el Decreto 2635: Normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos (Gaceta oficial N° 5245, 1998). Como aparece en la Tabla 1, este decreto establece los valores límites de metales pesados que pueden estar contenidos en estos desechos para ser esparcidos o confinados en suelos.



Tabla 1. Límites de concentraciones de metales pesados en mezcla suelo/desechos permitidos en Venezuela según Decreto 2635, 1998 (Gaceta Oficial N° 5245, 1998)

Metal	Mezcla para confinamiento	Mezcla para esparcimiento
Arsénico	40 mg/Kg	25 mg/Kg
Bario	40.000 mg/Kg	20.000 mg/Kg
Cadmio	10 mg/Kg	8 mg/Kg
Mercurio	10 mg/Kg	1 mg/Kg
Selenio	10 mg/Kg	2 mg/Kg
Plata	10 mg/Kg	5 mg/Kg
Cromo	500 mg/Kg	300 mg/Kg
Zinc	500 mg/Kg	300 mg/Kg
Plomo	500 mg/Kg	150 mg/Kg

En virtud de estos valores, se hace necesario conocer las características fisicoquímicas de estos desechos para garantizar una correcta gestión ambiental de los mismos. Para ello es importante conocer qué son, como se generan y su composición.

En este sentido, existen principalmente dos tipos de desechos asociados a las actividades de perforación de pozos petroleros, a saber los ripios y los fluidos de perforación (Neff, 2005).

2.1 Ripios

Los ripios son residuos sólidos, generalmente constituidos por partículas de rocas de distintos tamaños, generados por el arrastre a la superficie de los cortes de subsuelo junto con fluidos, durante la perforación de pozos. La composición química y mineralógica de estas partículas depende de los estratos sedimentarios que son penetrados por el taladro (Neff, 2005; Méndez *et al.*, 2007).

La perforación de los pozos es realizada mediante la acción de molienda de una broca giratoria, unida al extremo de un tubo de perforación hueco. Seguidamente, un líquido es bombeado a la tubería de perforación que sale a través de agujeros en la broca, para



volver a la superficie a través del espacio entre la tubería de perforación y la pared del agujero perforado. La rotación de la broca en el fondo del agujero, rompe y genera pequeños fragmentos de roca. Posteriormente, el líquido que sale de la broca, suspende las esquirlas de rocas, llamada recortes, llevándolos a la superficie, donde a través de equipos de control de sólidos, es separado mecánicamente del líquido para ser reciclado dentro del pozo (Neff, 2005). En la figura 1 muestra un esquema de este proceso de perforación, que conlleva a la generación de ripios.

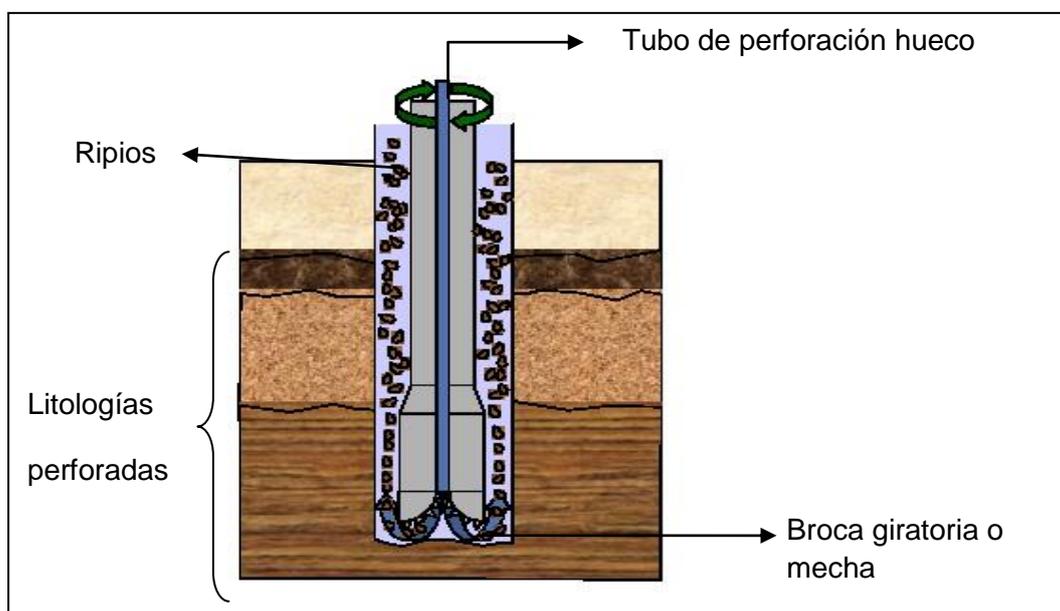


Figura 1. Proceso de perforación de un pozo (modificado de McCosh y Getliff, 2003).

2.2 Fluidos de perforación

Los fluidos también conocidos como lodos de perforación, son mezclas de arcillas, generalmente bentonita, agua, productos químicos y agentes densificantes, esto si son de base acuosa o hidrocarburos y otros aditivos, si son en base aceite. Son utilizados en las operaciones de pozos como perforación, rehabilitación, entre otros, con la finalidad de limpiar, acondicionar el hoyo, lubricar y enfriar la mecha, para elevar hasta la superficie el material o corte de perforación, evitar el colapso de las paredes del pozo y mantener bajo control el flujo ascendente del agua, crudo o del gas, además de compensar las presiones del pozo (McCosh y Getliff, 2003; ARPEL, 2011).



Los rípios generados durante la perforación de un pozo dependiendo de la litología, el fluido utilizado y el tipo de crudo, pueden contener una serie de compuestos como hidrocarburos y metales pesados que pueden resultar peligrosos al medio ambiente lo que hace importante no solo caracterizarlos, sino además conocer su composición, con el propósito de ser dispuestos de manera segura en el ambiente (Vázquez *et al.*, 1999). En este sentido, estos se dividen en fluidos en base agua o aceite.

Por su parte, Neff (2005) señala que la composición de los fluidos en base a agua está constituida por 6% arcilla, principalmente bentonita, 14% de agentes densificantes, generalmente barita ($BaSO_4$), 76% de una fase continua líquida que puede ser agua fresca o agua de mar y 4% de otros aditivos como soda cáustica (NaOH), soda ash y metales pesados como Zn, Cu, Cr, Ba, Cd, Pb, Fe, entre otros. Mientras que los fluidos en base aceite, se diferencian de los anteriores en la fase continua, ya que en este caso puede ser de algún producto de hidrocarburos o polímeros orgánicos. Su composición es principalmente 46% de fluido no acuoso, puede ser hidrocarburos o aceites, 33% de barita, 18% de sales, 2% de emulsificantes, y 1% de gelificantes y otros (IPIECA/OGP, 2009).

Algunos metales pesados pueden estar presentes en los fluidos de perforación de base acuosa, estos son adicionados intencionalmente como sales o compuestos orgánico-metálicos. Otros están presentes como impurezas en cantidades traza en minerales como la barita y en las arcillas. Es así como los metales Cd, Cr, Cu, Hg, Pb y Zn pueden estar presentes en la barita como sales de sulfuro mineralizadas (Neff, 2007).

La barita es el principal aditivo de control de densidad añadidos a fluidos de perforación, pero también pueden usarse aditivos como el carbonato de calcio ($CaCO_3$), carbonato de hierro ($FeCO_3$), ilmenita $FeTiO_3$ y hematita (Fe_2O_3) (IPIECA/OGP, 2009).

Valores de concentración de metales pesados en diferentes fluidos de perforación, presentados por Neff (2005), comparados con valores de algunos suelos y sedimentos marinos, indican que los principales metales presentes en los fluidos son Ba, Cr y Pb. Mientras que en un estudio realizado por Terzaghi *et al.*, (1998) en fluidos de base acuosa, utilizados en operaciones de costa afuera en Italia, indican que el único metal presente en cantidades apreciable fue el Cr. Estos resultados infieren que la barita usada



en la formulación de esos fluidos era de alta pureza. Los valores de estos estudios aparecen en las tablas 2 y 3, respectivamente.

De estos estudios puede deducirse que la concentración de metales pesados en rípios va a depender no solo de la litología perforada, sino también de su concentración en los lodos de perforación.

Tabla 2. Valores de concentración de metales pesados (mg/Kg) en siete fluidos de perforación usados en operaciones costa afuera en Italia

	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Se
FW-GE	< 0,5	0,12 ± 0,01	3,7 ± 0,2	3,1 ± 0,2	0,21 ± 0,01	< 1,00
FW-GE-LS	< 0,5	0,13 ± 0,01	1064 ± 215	3,2 ± 0,1	0,2 ± 0,1	< 1,00
FW-LS	< 0,5	0,05 ± 0,01	662 ± 101	5,8 ± 0,2	0,23 ± 0,01	< 1,00
FW-LS-SX	< 0,7	0,03 ± 0,01	325 ± 34	4,9 ± 0,1	0,43 ± 0,03	< 1,50
FW-PO	0,7 ± 0,1	1,06 ± 0,01	4,6 ± 0,6	3,7 ± 0,4	0,23 ± 0,06	< 1,50
SW-PO	0,5 ± 0,1	0,11 ± 0,01	3,0 ± 0,4	2,0 ± 0,1	0,90 ± 0,06	< 1,00
FW-MR	<1,00	0,02 ± 0,01	4,1 ± 0,2	0,9 ± 0,1	0,42 ± 0,08	< 2,00

Tomado de Terzaghi, *et al.*, (1998).



Tabla 3. Valores de concentración (mg/Kg) en peso seco de varios metales pesados en fluidos de base acuosa de diferentes fuentes, en suelos típicos y sedimentos marinos

Metal	Lodo de perforación	Suelo arcilloso	Sedimentos marinos
Ba	720 - 449.000	150 - 1.500	1 - 2.000
Cr	0,1 - 5960	20 – 100	36 – 110
Cd	0,16 - 54,4	0,01 – 7	0,1 - 0,6
Cu	0,05 - 307	7 – 70	7 -33
Fe	0,002 - 27.000	-----	20.000 - 60.000
Hg	0,017 - 10,4	<0,01 - 0,90	0,03 - 0,14
Pb	0,4 - 4226	<10 – 70	10 -33
Zn	0,06 - 12.270	20 – 220	27 – 88
Ni	3,8 - 19,9	5 -50	13 – 45
As	1,8 - 2,3	1,7 – 27	6,9 – 26
V	14 - 28	-----	63 – 238
Al	10.800	-----	10.000 - 90.000
Mn	290 - 400	50 - 2.000	100 - 10.000

Tomado de Neff, (2005)

Los metales que a veces están presentes en los lodos de perforación en concentraciones más de 10 veces mayores que en los sedimentos naturales, están sombreados.

2.3 Metales pesados

El término de metal pesado se refiere a cualquier elemento químico metálico que tenga una densidad relativamente alta, mayor a 4 g/cm^3 , con alta masa atómica. En este grupo son particularmente incluidos los metales de transición, que en concentraciones importantes son tóxicos y no son metabolizados por los organismos vivos (Callender, 2003).

La expresión metales pesados es usada de un modo no muy preciso para nombrar ciertos elementos metálicos, así como también a algunos de sus compuestos, y a otros



que realmente no son metales como As, F y P. Por ello, resulta más apropiado referirse a ellos como “elementos traza”, ya que están presentes en relativamente bajas concentraciones (mg.kg-1); así mismo, se le atribuyen determinados efectos de contaminación ambiental, toxicidad y eco toxicidad (Callender, 2003; Huertos y Romero, 2008).

En la Tabla 4, pueden observarse algunos de los elementos que suelen citarse como metales pasados.

Tabla 4. Elementos que suelen citarse como metales pesados

ELEMENTO	SIMBOLO	Nº ATÓMICO	ELEMENTO	SIMBOLO	Nº ATÓMICO
Berilio	Be	4	Arsénico	As	33
Aluminio	Al	13	Selenio	Se	34
Vanadio	V	23	Molibdeno	Mo	42
Cromo	Cr	24	Plata	Ag	47
Manganeso	Mn	25	Cadmio	Cd	48
Hierro	Fe	26	Estaño	Sn	50
Cobalto	Co	27	Bario	Ba	56
Níquel	Ni	28	Mercurio	Hg	80
Cobre	Cu	29	Talio	Tl	81
Zinc	Zn	30	Plomo	Pb	82

Dependiendo de la abundancia relativa de los elementos en las diferentes geosferas, estos pueden clasificarse geoquímicamente en mayoritarios, minoritarios y traza. Según sus efectos en la salud humana, pueden considerarse algunos esenciales y otros tóxicos. Así mismo, de acuerdo a su especiación en el medio ambiente o su forma prevalente, algunos elementos considerados como esenciales pueden llegar a ser tóxicos en su concentración natural (Tosiani, 2007).

2.3.1 Fuentes de metales pesados

Los elementos pesados pueden provenir de una variedad de fuentes tanto naturales como antrópicas. En este sentido, la principal fuente natural de metales pesados en el medio ambiente es la corteza terrestre (Adriano, 1986). Gracias al proceso de meteorización puede ocurrir el aporte a las distintas geosferas, de partículas cuyas



concentraciones de metales pesados dependerá de la composición de la roca originaria y de los eventos erosivos sufridos. Es así como los factores medioambientales que actúan sobre las rocas y los suelos derivados de ellas, son los determinantes en las concentraciones básicas o niveles de fondo de los metales pesados en los sistemas naturales (Callender, 2003). En la tabla 5 son mostrados los valores de concentración de metales pesados en rocas graníticas, esquistos, arcillas, areniscas, carbonatos y suelos.

Tabla 5. Valores de concentración (mg/Kg) de metales pesados en fuentes naturales

Elemento	Roca Ígnea	Esquistos	Arcillas	Areniscas	Carbonatos	Suelos ^a
Cd	0,13	0,3	0,42	0,02	0,035	0,35
Cu	30,0	45,0	250,0	15,0	4,0	30
Cr	22,0	90,0	90,0	35,0	11,0	40
Ni	15,0	68,0	225,0	2,0	20,0	40
Pb	15,0	20,0	80,0	7,0	9,0	20
Zn	60,0	95,0	165	16,0	20,0	90
V	88,0	130,0	120,0	20,0	20,0	10
Co	7,0	19,0	74,0	0,3	0,1	8,5
Ag	0,051	0,7	0,1	0,12 *	0,19	
Mn	540,0	850,0	6700,0	390,0 *	1100,0	1300
Ba	420,0	580,0	2300,0	190,0 *	10,0	750
Mo	1,0 *	2,6 *	27,0 *	0,2 *	0,4 *	2

Modificado de Turekian y Wedipohl, (1961); ^a Adriano (1986); * Rodríguez, (2001).

Por tratarse las rocas de fuentes naturales de metales pesados, las diferentes concentraciones de los mismos pueden ser atribuidas a las condiciones fisicoquímicas del ambiente de formación y la mineralogía de cada tipo de roca, así como al tamaño de grano, lo cual será expuesto posteriormente.

Otra fuente natural es la actividad volcánica y la vegetación que pueden liberar partículas hacia la atmósfera y suelos (Föstner y Wittmann, 1981).

El aporte antrópico constituye otra fuente de metales pesados, donde las principales emisiones vienen dadas por los desechos de las industrias, los residuos urbanos y domésticos y los efluentes mineros e industriales (Adriano, 1986). Los metales son incorporados al medio ambiente directamente en suelos y sedimentos, donde pueden acumularse al ser adsorbidos sobre la superficie de algunos minerales como las arcillas



o formar compuestos con la materia orgánica. También son incorporados en cuerpos de agua y en la atmósfera facilitando que las corrientes de agua y aire puedan trasladarlos por largas distancias (Föstner y Wittmann, 1981). La Tabla 6 muestra los metales pesados empleados en distintas industrias, que posteriormente pueden ser descargados al ambiente.

Tabla 6. Algunas fuentes antrópicas de metales pesados

Origen Industrial	Sn	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Fe	Mn	Pb	Ni	Zn
Minería	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x
Baterías Eléctricas			x	x					x	x	
Fertilizantes		x	x	x	x	x			x	x	x
Petroquímica	x		x		x	x	x		x		x
Motores de Vehículos			x	x	x				x		
Pesticidas		x		x	x	x			x		x
Papeleras y similares		x		x	x	x			x		x
Pigmentos y tintes	x		x	x	x				x	x	x
Plásticos	x		x		x						x
Textiles					x						
Cerveceras				x							x
Alimentos diversos				x	x	x				x	x

Tomado de Föstner y Wittmann, (1981).



2.3.2 Metales pesados en sedimentos

La composición de los sedimentos suministra información sobre el origen de los elementos y sus posibles fuentes de contaminación, además de utilizarse como indicador paleo-ambiental. Los metales tienden a esparcirse a través de procesos dinámicos y depositarse en los sedimentos, asociándose a la matriz de diversas maneras: pueden ser adsorbidos en la superficie, incorporados a fases minerales o incluidos en materiales amorfos (Martínez *et al.*, 2002).

Así como pueden ocurrir interacciones para incorporar metales pesados a los sedimentos, estos elementos también pueden ser liberados a la columna de agua en un sistema acuático, afectando su disponibilidad en el ambiente, debido a cambios en las condiciones fisicoquímicas del medio como pH, potencial redox, oxígeno disuelto, temperatura y presencia de ligandos orgánicos (Martínez *et al.*, 2002; Mago, 2009).

La interacción de los iones metálicos con los sedimentos, principalmente la fracción menor a 63 μm , está gobernada por una variedad de reacciones que incluye formación de complejos con ligandos orgánicos e inorgánicos, transferencia iónica, proceso de adsorción y desorción y precipitación de sólidos (Föstner y Wittmann, 1981; Mago, 2009).

La adsorción física es el proceso mediante la cual los átomos, iones o moléculas son retenidas en las superficies de partículas de sedimentos mediante fuerzas atractivas o repulsivas a través de una débil interacción ión-dipolo o dipolo-dipolo, conocida como fuerzas de Van Der Waals. La adsorción química corresponde a asociaciones químicas entre iones o moléculas de soluciones con la superficie de las partículas. El intercambio iónico ocurre cuando las cargas positivas o negativas de los minerales pueden ser compensadas con la carga contraria que posea algún ión metálico. En el caso particular de las arcillas y la materia orgánica con una carga residual negativa en su superficie, experimentan un intercambio de tipo catiónico, mientras que los oxihidróxidos de Fe y Mn presentan cargas negativas por lo tanto experimentan un intercambio aniónico. (Föstner y Wittmann, 1981; Cox, 1997).



Otra forma común de asociarse es la interacción con ligandos inorgánicos como grupos OH^- , CO_3^- , Cl^- , NO_3^- y SO_4^- , y con la materia orgánica, tanto soluble como particulada, donde ocurre un aumento de la concentración de metales en forma coloidal y en suspensión. Algunas de estas sustancias orgánicas son los quelantes naturales como citrato y aspartato, aminoácidos con grupos sulfhidrilo (-SH), quelantes de síntesis como EDTA y los ácidos húmicos y fúlvicos que pueden formar complejos solubles e insolubles en agua (Cox, 1997; Mago, 2009).

La precipitación de compuestos metálicos, está asociada a cambios en las condiciones fisicoquímicas del medio, de este modo los óxidos de Fe y Mn y sulfuros, es debida a soluciones oxidantes y reductoras, respectivamente. Así mismo, la precipitación de U, V, Cu, Se y Ag como metales u óxidos de baja valencia, puede ocurrir por un aumento de materia orgánica en el medio, o una mezclas de aguas reductoras con aguas que en un estado inicial eran oxidantes. Mientras que elementos como Fe, Cu, Ag, Zn, Pb, Hg, Ni, Co, As y Mo pueden precipitar como sulfuros por la reducción de aguas sulfatos oxidantes o acción de bacterias sulfato reductoras. Finalmente, la precipitación de Ca, Mg, Sr, Mn, Fe, Cu, Zn, Pb y Cd, entre otros, puede ocurrir por un incremento del pH, causado por la interacción de aguas ácidas con rocas silicatadas o carbonáticas, o por la mezcla de aguas alcalinas (Callender, 2003).

La presencia de los metales pesados en los sedimentos no sólo depende de la litología, de las fuentes antrópicas, contenido de materia orgánica, composición mineralógica y ambiente depositacional, sino también de las características texturales. En general, los metales están asociados a las fracciones más finas de los sedimentos, principalmente arcillas, ya que estas poseen gran área superficial en relación a su volumen lo que les permite retener altas concentraciones de metales (Rodríguez, 2001). Es por esto que la mayoría de las determinaciones de metales en estudios ambientales, se realiza en la fracción de los sedimentos cuyo tamaño es menor a $63 \mu\text{m}$ (Föstner y Wittmann, 1981).

El estudio con fines ambientales de los metales pesados, puede realizarse empleando diversos criterios, entre los cuales están: la comparación de los valores de concentración determinados con los niveles considerados base, la determinación de posibles correlaciones entre la concentración de los elementos y la del Al y/o del carbono



orgánico presente en el sedimento y la determinación de diferentes índices de contaminación. Los valores base más adecuados son aquellos determinados dentro de la misma zona de estudio, en un sector considerado no contaminado. Sin embargo, eso no siempre es posible, por lo que también se emplean como base los valores promedios determinados para diferentes tipos de sedimentos o para diferentes rocas de la corteza terrestre, como los aportados por Turekian y Wedepohl (1961) mostrados en la Tabla 4 (Álvarez *et al.*, 2007).

2.3.3 Efectos en humanos y medio ambiente

Metales pesados como Co, Cu, Fe, Mn, Mo, V y Zn resultan beneficiosos y esenciales para los procesos vitales del hombre, animales y plantas. Mientras que otros como el Cd, Cr, Hg, Pb y Sb, aunque están presentes en la naturaleza en cantidades traza, pueden resultar muy tóxicos para el ser humano. No obstante, algunas enfermedades pueden atribuirse a pequeñas variaciones, abundancia o deficiencia, de estos elementos (Aelion *et al.*, 2009; Rodríguez, 2001; Li *et al.*, 2011).

Enfermedades endémicas como selenosis, taliotoxicosis y la enfermedad de Keshman, son atribuidas a la abundancia, en las dos primeras, y a la deficiencia de elementos como Se, As y Tl. Según Li *et al.* (2011) en su estudio de la geología médica de los elementos As, Se y Tl en China, estas enfermedades están íntimamente relacionadas con las fuentes naturales y antrópicas de estos elementos. Es así como, según los autores, la deficiencia de Se está asociada a una franja geológica que se extiende por el este de China con baja concentración de este elemento, cuyo valor es menor de 0,125 ppm; mientras que la selenosis, asociada a abundancia de este elemento, ocurre hacia suroeste de la zona estudiada, derivado de las altas concentraciones de Se presentes en rocas silíceas carbonosas, pizarras y pizarras carbonosas de esta zona. Por otro lado, asocian la contaminación por Tl con el agua potable y verduras disponibles en áreas mineralizadas, ricas en sulfuro de Tl en el suroeste de ese país.

Los metales pesados acumulados en el medio ambiente, principalmente en los sedimentos de ríos, lagos y mares, bajo determinadas condiciones pueden pasar de la fase sólida a líquida en sistemas acuáticos y viceversa. Con lo que facilitan así su incorporación directa por el hombre o indirectamente a través de la cadena trófica (Föstner y Wittmann, 1981).



En este sentido puede citarse el estudio de Ziegler (2010), quien determinó que las concentraciones de Hg y Pb en tejidos de peces tilapia (*Oreochromis mossambicus*) en el Lago de Valencia, sobrepasan o están cercanas al valor máximo permitido, lo que le permitió señalar que el consumo de estos peces pone en riesgo la salud de la población cercana al lago.

La toxicidad de un metal se refiere a la cantidad determinada de un elemento que bajo condiciones específicas, podría causar daños a organismos vivos o los ecosistemas. Suele presentarse cuando un organismo es sometido a una concentración excesiva del metal durante un periodo prolongado, cuando el metal se presenta en una forma bioquímica particular y cuando el organismo lo absorbe de manera inusitada. Depende de la vía de administración y del compuesto químico al que está ligado, así la combinación de un metal con un compuesto orgánico puede aumentar o disminuir sus efectos tóxicos sobre las células. En cambio, la combinación de un metal con el azufre, en forma de sulfuro, da lugar a un compuesto menos tóxico que el hidróxido u óxido correspondiente, debido a que el sulfuro es menos soluble en los fluidos corporales que el óxido (Föstner y Wittmann, 1981).

La Tabla 7 presenta una breve descripción de los principales efectos en los humanos y el medio ambiente de los metales pesados a determinar en este trabajo.



Tabla 7. Propiedades de algunos elementos considerados generalmente como metales pesados

Metal Pesado	Propiedades
Berilio (Be)	<ul style="list-style-type: none"> • Por inhalación puede dañar los pulmones y causar neumonía. • El efecto más comúnmente conocido del berilio es la beriliosis, enfermedad de los pulmones que puede dañar otros órganos, como el corazón. • Reacciones alérgicas en personas con hipersensibles a productos químicos y posibilidades de desarrollar cáncer y daños en ADN de animales.
Cadmio (Cd)	<ul style="list-style-type: none"> • Micronutrientes esencial. Puede causar disfunción renal, osteoporosis y enfermedades pulmonares, se la ha relacionado con el cáncer de pulmón, por la inhalación de partículas o humos durante procesos industriales (Méndez-Armenta, 2006). • Adsorbido por la materia orgánica del suelo incrementa la toma a través de la comida. • En ecosistemas acuáticos puede bioacumularse en mejillones, ostras, langostas y peces.
Cobre (Cu)	<ul style="list-style-type: none"> • Esencial para la vida humana, en dosis elevadas puede provocar anemia, irritación del estómago e intestino, daño renal y hepático. • Puede encontrarse en el agua potable, procedente de las cañerías de ese metal o de aditivos empleados para evitar la proliferación de algas. • Puede ser fuertemente adsorbido en la materia orgánica. En suelos ricos en Cu sólo un número pequeño de plantas pueden vivir.
Cromo (Cr)	<ul style="list-style-type: none"> • Frecuentemente se acumula en ambientes acuáticos, por lo que existe cierto riesgo de ingerir pescado contaminado. • Bajos niveles de exposición pueden provocar irritación de la piel y úlceras, mientras que la exposición prolongada puede causar daños hepáticos y renales, al tejido nervioso y al sistema circulatorio. • El Cr(VI) es mayormente tóxico y puede alterar el material genético. • Una baja disponibilidad puede dar lugar a defectos de nacimiento, infertilidad y formación de tumores (Lenntech, 2009).
Mercurio (Hg)	<ul style="list-style-type: none"> • Es tóxico y no se lo encuentra naturalmente en organismos vivos. • Las intoxicaciones con mercurio pueden provocar temblores, gingivitis, alteraciones psicológicas y aborto espontáneo. • Procesos biológicos naturales pueden generar metilmercurio que se bioacumulan en los organismos vivos. • El mono y el dimetilmercurio son muy tóxicos y provocan enfermedades neurológicas. • La principal ruta de ingreso a los seres humanos es por la cadena alimentaria.
Niquel (Ni)	<ul style="list-style-type: none"> • Es necesario para la formación de glóbulos rojos, pero en exceso es medianamente tóxico. • Exposición a largo plazo puede provocar disminución del peso corporal, irritación de la piel y problemas cardíacos y hepáticos. • Puede acumularse en ambientes acuáticos, pero no experimenta biomagnificación en la cadena alimentaria.



Tabla 7. Propiedades de algunos elementos considerados generalmente como metales pesados (Continuación)

Metal Pesado	Propiedades
Plomo (Pb)	<ul style="list-style-type: none"> Niveles altos de exposición pueden afectar la síntesis de hemoglobina, la función renal, el tracto gastrointestinal, las articulaciones y el sistema nervioso. Puede ingresar al organismo por el agua, alimentos, tierra y polvillo desprendido de viejas pinturas conteniendo plomo. Es uno de los metales no ferrosos que más se recicla.
Selenio (Se)	<ul style="list-style-type: none"> Es un no metal necesario en pequeñas cantidades para los seres humanos y ciertos animales. En exceso puede provocar fatiga, irritabilidad, caída del cabello y las uñas y daño hepático, renal y daño severo del sistema nervioso. Se acumula en los tejidos vivos, especialmente en los peces.
Arsénico (As)	<ul style="list-style-type: none"> Altamente tóxico puede causar trastornos circulatorios, irritaciones de estómago, intestino y pulmones, lesiones en la piel y un alto riesgo de cáncer. Exposiciones muy altas puede causar infertilidad y abortos en mujeres, pérdida de la resistencia a infecciones, daño del cerebro y corazón tanto en hombres como en mujeres. Las plantas pueden absorberlo fácilmente y ser transferido a la comida. Puede alterar el material genético de peces y a su vez causar la muerte por envenenamiento de aves que consumen estos peces.
Zinc (Zn)	<ul style="list-style-type: none"> Esencial para la salud humana. Su deficiencia puede causar problemas de nutrición, afectar el sistema inmunológico, inducir anorexia, incrementa el riesgo abortos espontáneos (Salgueiro y <i>et al.</i>, 2000). En exceso puede causar úlcera de estómago, irritación de la piel, vómitos, náuseas y anemia. Puede dañar el páncreas y causar arterioesclerosis. Exposiciones intensas al clorato de Zinc puede causar desordenes respiratorios.
Vanadio (V)	<ul style="list-style-type: none"> Puede causar bronquitis y neumonía por respiración. Tomas muy alta pueden causar daño cardíaco y vascular, inflamación del estómago e intestinos, daño en el sistema nervioso, sangrado del hígado y riñones, irritación de la piel, temblores severos y parálisis, sangrado de la nariz y dolor de cabeza (Domingo, J., 1996) La mayor acumulación en los seres humanos es a través de las comidas, como trigo, semilla de soja, aceite de oliva, aceite de girasol, manzanas y huevos. Puede estar en algas, plantas, invertebrados, peces, mejillones y cangrejos.
Manganeso (Mg)	<ul style="list-style-type: none"> Una alta dosis puede causar alucinaciones, olvidos y daños en los nervios, parkinson, embolia de los pulmones y bronquitis. Un déficit puede causar aumento de peso, intolerancia a la glucosa, coágulos de sangre, problemas de la piel, defectos de nacimiento, síntomas neurológicos. Interfiere en el crecimiento normal, la formación de huesos y en la reproducción de animales. Concentraciones altas en suelo pueden causar inflamación de la pared celular, abrasamiento de las hojas y puntos marrones en las hojas.
Talio (Tl)	Caída del cabello; alteración en la sangre; trastornos renales, intestinales o hepáticos. (Lenntech, 2009).

Modificado de Schinitman (2004).



2.4 Antecedentes

La determinación de metales pesados en ripios de perforación, no es un análisis común por la naturaleza de estos desechos; sin embargo, uno de los estudios más utilizados para la evaluación ambiental de un sistema natural es la determinación de estos elementos en sedimentos y su comparación con los valores máximos permitidos, establecidos por organismos nacionales e internacionales. En vista de que la muestra a estudiar está compuesta por los fragmentos de sedimentos que son desprendidos durante la perforación del pozo, es importante conocer algunos de estos estudios.

Son varios los autores que han trabajado en la determinación de metales pesados en sedimentos con fines ambientales, ya sea para medir el grado de contaminación, identificar las fuentes y encontrar los valores naturales o para identificar factores de acumulación. En ese sentido, se considera que uno de los aspectos a destacar de estos trabajos, es la técnica analítica de espectrometría de emisión atómica y de masa con fuente de plasma inductivamente acoplado, como herramienta para determinar la concentración de los metales pesados presente en los sedimentos de interés. De igual o mayor importancia, es la de conocer los factores y procesos de acumulación de dichos elementos.

Desde este punto de vista, seguidamente son citados y discutidos algunos trabajos asociados con esta área del conocimiento.

Vásquez *et al.* (1999) evaluaron el contenido de Se en muestras de ripios de perforación del norte del estado Monagas, reportando valores menores a los 2 mg/Kg establecidos en el decreto 2635 (Gaceta Oficial N° 5245, 1998), en 10 muestras de control de ripios y en lodos de perforación. Además recomiendan la metodología de digestión ácida EPA 3052, utilizando 9 mL de HNO₃, 4 mL de HCl y 1 mL de HF para disolver aproximadamente 0,5g de muestra calentando en horno de microonda, y la determinación por espectroscopia de absorción atómica por horno de grafito con efecto Zeeman. Asimismo, estos autores concluyeron que esta concentración de Se está asociados fuentes naturales.

Hernández (2001) utilizó la técnica de espectrometría de masa con fuente de plasma inductivamente acoplada (IPCMS), para determinar si el contenido de metales en ripios



de perforación se ajusta al valor expresado en el Decreto 2635 (Gaceta Oficial N° 5245, 1998). Además realizó pruebas con valores distintos de concentraciones de ácido y diferentes tiempos de digestión, para optimizar este proceso, encontrando que 3 mL de ácido HNO₃ y 60 min garantizaba una digestión total de la muestra. Este autor encontró que la cantidad de Se en estos ripios era menor a 0,5 ppm, muy por debajo de los límites del Decreto.

Rodríguez (2001) evaluó el grado de contaminación por metales pesados de las aguas y de los sedimentos de la cuenca del Llobregat, España. Para ello determinó la distribución de Sb, As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb y Zn en aguas y sedimentos en dicha cuenca, así como de la biodisponibilidad de estos elementos en el medio acuático a partir del estudio de especiación. Este autor realizó la extracción de los metales en sedimentos mediante una digestión acida, en recipientes de Pyrex cerrado durante 3 horas a 150°C en baño de arena. Así mismo, el contenido metálico en las aguas y los sedimentos fue analizado por espectrometría de masas con fuente de plasma inductivamente acoplada (ICP-MS). De acuerdo a los resultados obtenidos para los metales pesados en las aguas, solo tres puntos de muestreo de la cuenca están sensiblemente contaminados por el metal Cr. Mientras que los sedimentos de acuerdo a la legislación, están sensiblemente contaminados por Cu en la mayoría de los puntos de muestreo. En cambio el Ni supera los máximos valores estipulados en toda la cuenca del Llobregat.

Rodríguez (2001) también realizó el análisis de especiación iónica de los metales pesados en los sedimentos por el método extracción secuencial. Mediante este método se determinan los metales pesados asociados a cuatro fracciones: iones intercambiables y carbonatos (f-1), óxidos de Fe-Mn (f-2), materia orgánica (f-3) y fase residual (f-4). De este modo, se pudo establecer que en los sedimentos la fracción más abundante de los metales Sb, As, Cu, Ni, Pb y Zn, es la fase residual, mientras que el Cd y Cr se encuentran en las fases extraíbles.

Álvarez et al (2007) analizaron los sedimentos provenientes de tres embalses de la zona centro norte de Venezuela, con el propósito de establecer su estado ambiental y comparar su composición. Para ello, sometieron los sedimentos a una digestión total por



el método 3052 de la (EPA); mientras que la determinación de los elementos, se realizó mediante espectrometría de absorción atómica con llama (FAAS) y espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma inductivamente acoplado (ICPAES).

De acuerdo a los resultados obtenidos por Álvarez *et al.* (2007) los sedimentos de los tres embalses presentaron valores de concentraciones de Co, Cr, Cu, Ni, Zn y carbono orgánico superiores a los valores considerados base. Los índices de contaminación determinados, clasifican a los sedimentos de los tres embalses como no contaminados a contaminados para la mayoría de los elementos.

Álvarez *et al.* (2007) indican que la contaminación de estos sedimentos podría estar relacionada con el bombeo de agua que reciben los embalses estudiados, desde la cuenca del río Tuy a través del sistema Tuy, donde otros autores han determinado una importante intervención antrópica en sus sedimentos suspendidos.

González (2008) realizó un estudio del estado ambiental de los sedimentos del Embalse Suata, Edo Aragua, a través de la determinación de la concentración total de los elementos Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Co, V, Hg, Mn, Fe, Ti, Ca, Mg, Al y Si, y del fraccionamiento químico empleando la técnica de espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma inductivamente acoplado (ICPAES).

González (2008) encontró que de acuerdo al factor de enriquecimiento y el índice de geoacumulación, determinado en base a las concentraciones consideradas línea base de uso internacional como los de Turekian *et al.* (1961), los sedimentos del embalse Suata se encuentran enriquecidos con Cd y Zn, los cuales provienen de fuentes antrópicas como las plantaciones agrícolas, los criaderos de animales y de las actividades recreacionales. Así mismo, la disponibilidad de los metales pesados en los sedimentos presentó el orden Zn>Mn>Co>Ni>Cd>Cu, donde el Zn presenta el mayor riesgo ambiental para el cuerpo de agua, de acuerdo al Código de Evaluación de Riesgo (RAC), ya que se encuentra en un 40% p/p; mientras que, los otros elementos representan un riesgo moderado.

De Freitas (2008) debido a su importancia ambiental y ecológica determinó la distribución de la concentración de los elementos Al, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, P, Pb y Zn en sedimentos de fondo del Golfete de Cuare, con el fin de establecer el



posible origen de estos elementos. Para ello, es autor tomo 24 núcleos de sedimentos de 20 cm, que posteriormente fueron tamizados en húmedo y separados en distintas fracciones. La fracción de 62,5µm fue sometida a una extracción secuencial con HCl 1M y HNO₃ para la posterior determinación de los elementos de interés mediante ICPAES y el Hg por AAS por generación de vapor en frío.

La extracción de los metales asociados a la fase intercambiable, carbonatos, oxihidróxidos amorfos y adsorbidos, fue realizada pesando aproximadamente 2 g de la fracción menor a 62,5 µm de las muestras, la cual disolvió con 40 mL de HCl 1M. Seguidamente, filtrando separó el residuo del extracto soluble, el cual aforó a 50 mL con agua deionizada para determinar en él, los metales asociados a los carbonatos. Igualmente, el residuo lo lavó con agua deionizada y secó el exceso por ebullición, para luego tratarlo con 20 mL de HNO₃ concentrado. En este último extracto determinó los metales asociados a los oxihidróxidos cristalinos, sulfuros, materia orgánica y minerales del grupo de las arcillas.

Así mismo, De Freitas (2008) determinó el Hg mediante AAS por generación de vapor en frío, disolviendo la muestra en una mezcla de ácidos clorhídrico y nítrico, en una relación 3:1, conocida como agua regia. Entre los principales resultados encontrados por este autor se resalta que los elementos Fe y Mn están asociados a oxihidróxidos amorfos; el Zn, Co, Ni y Cu están principalmente asociados a carbonatos y oxihidróxidos de Fe y Mn; además, de una apreciable cantidad de Ni y en menor proporción el Co y Zn asociados a arcillas ricas en Mg. Por otro parte, se señaló que el Hg proviene de fuentes antrópicas.

Joel y Amajuoyi (2009) determinaron algunos parámetros físico-químicos y metales pesados en un sitio de descarga de ripios de perforación en Ezeogwu–Owaza, Nigeria. Para ello, tomaron 5 muestras de suelos a diferente profundidad y distancia del área contaminada, midiendo simultáneamente los parámetros pH, conductividad eléctrica, porcentaje de humedad, aceites y grasas, relación de adsorción de sodio, test de fertilidad y metales pesados. Estos últimos los determinaron por espectrometría de absorción atómica, disolviendo las muestras con ácido nítrico.



Los resultados obtenidos por Joel y Amajuoyi (2009) mostraron que algunos de los metales pesados como Cu, Fe y Ca presentaron un alto nivel de contaminación en la mayoría de las parcelas del área de estudio; donde, el Fe tenía un valor tan alto como 880 mg/Kg, el Cu 84 mg/Kg y el Ca 12560 mg/Kg, todos superiores a lo especificado por el organismo regulador, el Departamento de Recursos Petroleros (DPR). Además, en cuanto a los aceites y grasas, estos mostraron un alto nivel de contaminación, con una concentración de hasta 840 mg/Kg en una de las parcelas, evidenciado por la falta de crecimiento de las plantas como resultado del agotamiento de nitrógeno, fósforo y potasio (NPK), cuyos valores estuvieron por debajo de lo especificado por el USDA para el crecimiento de plantas. Estos autores concluyen que el alto nivel de contaminación de algunos de los parámetros físico-químicos y metales pesados en esta área, pone en evidencia la necesidad de una debida diligencia en la gestión de los vertidos procedentes de las actividades de perforación petrolera.

González (2010) realizó un estudio de composición química y disponibilidad ambiental de los metales pesados Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Co, V, Fe, Ti, Mn, Ca, Mg, Al, Si y Hg, así como el carbono orgánico e inorgánico y su fraccionamiento químico, en sedimentos del Lago de Valencia. Para ello, realizó una extracción secuencial en 14 muestras de sedimentos de fondo del Lago, y la consiguiente determinación de las concentraciones de los metales pesados por las técnicas de ICP-AES, FAAS y CV-AFS.

De acuerdo al índice de geoacumulación determinado por González (2010), los sedimentos del fondo del Lago de Valencia se encuentran enriquecidos con $Pb > Zn > Cu > Cr$ clasificándolos como de no contaminados a moderadamente contaminados. Además este autor determinó una elevada concentración de carbono orgánico, lo que podía estar asociado a fuentes antrópicas; asimismo, encontró que las concentraciones de Zn, Cu y Pb aumentan con la del carbono orgánico en las zonas más profundas, asociándolo a un incremento del aporte antrópico doméstico, industrial y agrícola, introducido por los ríos cercanos. Finalmente, este investigador indica que según el fraccionamiento químico, el riesgo que presentan los sedimentos varía espacialmente.

Adewole *et al.* (2010) estudiaron treinta y seis (36) muestras de cortes y lodos de perforación base agua, de los pozos costa afuera Ewan y Dibi del Delta del Níger en



Nigeria, con el fin de evaluar su toxicidad y los posibles impactos ambientales que pueda resultar de su eliminación indiscriminada.

Así mismo, en los residuos de perforación a base de aceite colectados a distintas profundidades, determinaron la presencia de hidrocarburos alifáticos (AH) e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), mediante cromatografía de gases con espectrometría de masas (CGMS). Estos autores indican que los valores de hidrocarburos totales en los dos pozos estaban en el intervalo 1.004,95 – 2.052,69 mg / kg para el recorte y 5.759,11 -6.546,01 mg / kg para el lodo de perforación, indicando que estos valores están por encima de los valores permitidos y pueden afectar el medio marino.

Adewole *et al.* (2010) en este estudio también determinaron la concentración de los elementos Fe, Cu, Zn, Pb, Ni, Cr, Mn, K, Ca y Mg por espectrofotometría de absorción atómica (AAS) usando una mezcla de ácidos perclórico, nítrico y sulfúrico en una relación 1:2:2, respectivamente, para realizar la digestión de los desechos de perforación. Estos autores encontraron altos valores de concentraciones de Fe (349,50 mg/Kg), Ca (193,72 mg/Kg), Mg (87,50 mg/Kg) y K (49,31 mg/Kg) respectivamente. Otros resultado de interés fue la concertación de Pb con un valor de 2,38 mg/Kg, el cual está por encima de los 0,005 mg/L permitidos por las Agencia Internacionales de Protección Ambiental; así mismo, la concentración de Mn en los recortes y fluido en base aceite, son relativamente mayores a sus homólogos en base agua. Estos resultados les permitió a los autores concluir que posiblemente los lodos y residuos de perforación aumenten los problemas de contaminación en el medio acuático, lo que causa estrés en los peces y otros organismos acuáticos. Por lo tanto, la eliminación de los recortes y desechos de perforación en el medio ambiente marino debe ser totalmente evitado.

2.5 Descripción de la zona de estudio

En esta sección se describen los rasgos más resaltantes de la zona de estudio, que incluyen su ubicación relativa y área ocupada, marco geológico local, hidrología, clima, vegetación, suelo y relieve.



2.5.1 Información general

La Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) descubierta en 1938, constituye un gigantesco reservorio de hidrocarburos que abarca un área geográfica de aproximadamente unos 55.000 Km², abarcando la parte sur de los estados Guárico, Anzoátegui y Monagas (figura 2). Esta zona está caracterizada por poseer arenas hidrocarburíferas, superficialmente extendidas en unos 12.000 Km². Así mismo, contiene acumulaciones de crudo pesado y extrapesado con una gravedad promedio de 8,6° API. La Faja se encuentra dividida en cuatro grandes áreas; a saber: Boyacá, Junín, Ayacucho y Carabobo; las cuales a su vez se dividen en 31 bloques (PDVSA, 2010).

La FPO inmersa dentro de la Cuenca Oriental de Venezuela, está limitada al este por el meridiano de Tucupita, al oeste por el meridiano de Calabozo, al sur por el borde septentrional del Escudo de Guayana, siguiendo el curso del río Orinoco y al norte fijado arbitrariamente por la línea de campos actual (González de Juana *et al.*, 1980).

El relieve en esta zona está caracterizado por grandes extensiones planas a muy suavemente ondulado, donde sobresalen las mesetas de Guanipa, Tigre, Pelona, Santa Bárbara y otras, donde los intensos procesos erosivos han ido suavizando el relieve (INE, 2007).

La FPO presenta un clima árido y de sabana, caracterizado por altas temperaturas todo el año, con un promedio de 27°C. La alta evaporación y los vientos constantes del norte producen lluvias de tipo estacional entre un periodo de lluvia y otro de sequía con un promedio de precipitaciones que oscilan entre 700 y 1400 mm anuales. La vegetación herbácea o de gramínea es común en esta zona como consecuencia de las altas temperaturas. Los principales ríos que drenan el área son: Guanipa, Mapire, Claro, Morichal Largo, Tigre, Pao, Zuata y el bajo Orinoco (INE, 2007).

Los suelos son de texturas livianas y baja fertilidad natural, predominantemente arenosos y de excesivamente a medio y pobremente drenados.

Es importante destacar que el pozo de interés en este estudio, es el MFF-13E, ubicado en el bloque 6 del área Ayacucho, en Campo Farante, Barcelona, estado Anzoátegui. Sus coordenadas UTM datum La Canoa son N: 972.196 y E: 450.369; asimismo, tiene una profundidad de 4598 pies. El pozo MFF-13E inició su perforación el 10 de febrero de 2008 hasta el 21 de marzo del mismo año.



2.5.2 Marco geológico local.

La Cuenca Oriental es una depresión topográfica y estructural situada en la zona centro oriental de Venezuela, limitada al sur por el curso del río Orinoco, siguiendo aproximadamente el borde septentrional del Cratón de Guayana; al oeste por el levantamiento de El Baúl; al norte por la línea que demarca el piedemonte meridional de la Serranía del Interior Central y Oriental; mientras que, al este la cuenca continua por debajo del Golfo de Paria, incluyendo la parte situada al sur de la Cordillera Septentrional de la isla de Trinidad, hundiéndose en el Atlántico al este de la costa del delta del Orinoco.

La Cuenca Oriental comenzó su desarrollo como una depresión estructural a partir del Cretácico, su depositación y características de los sedimentos estuvo controlada por el desplazamiento del eje del sinclinal durante su formación, el cual comenzó a desplazarse hacia el sur desde el norte de la costa actual venezolana, en el Cretácico inferior, hasta llegar a la parte central de Anzoátegui y Monagas, en el Plioceno. Actualmente la depositación tiene lugar en la desembocadura del río Orinoco (Young, 1956; González de Juana *et al.*, 1980).

La figura 3 muestra el marco estratigráfico general de la Cuenca Oriental de Venezuela, donde se destacan las formaciones Oficina, Freites, las Piedras y Mesa, estas unidades geológicas están presentes en el pozo estudiado.

En este sentido la Formación Oficina consiste de una alternancia de arcillas intercaladas e interestratificadas con areniscas de grano fino a grueso y limolitas, con capas delgadas de lignitos y arcillas ligníticas, así como de areniscas siderítico-glauconíticas. Esta formación puede dividirse en tres unidades, en la cual la Unidad I representa el Miembro Morichal caracterizado por areniscas masivas progradantes y la intercalación de arcillas y areniscas transgresivas; la Unidad II, corresponde al Miembro Yobo que es una secuencia lutítica con intercalaciones ocasionales de areniscas y limolitas; mientras que, la Unidad III está constituida por los miembros Jobo y Pilón en una secuencia predominantemente arenosa (C. E. C. P. V, 1997).

Por su parte, la Formación Freites está constituida por arcillas físciles con areniscas en el tope y base, mientras que la Formación Mesa, son areniscas de grano grueso con cemento ferruginoso cementadas y muy duras, conglomerados, arenas con lentes



discontinuos de arcilla fina y lentes de limolita. Finalmente, la Formación Las Piedras está compuesta por areniscas micáceas de grano fino interlaminadas con arcilla, arcillitas sideríticas, arcillas ligníticas y lignitos (C.E. C. P. V, 1997).

En el mismo orden de ideas, diversos autores proponen para la formación Oficina una sedimentación inicial en condiciones de aguas dulces o salobres, continuando con repetidas alternancias de ambientes marinos someros, salobres y pantanosos (C.E. C. P. V, 1997). Gonzalez de Juana *et al.* (1980) proponen una sedimentación en un inmenso complejo fluvio-deltaico, donde son comunes las arenas lenticulares y de relleno de canales de ríos. Iniciando con una progradación seguida por una transgresión (sistema playa-isla de barrera); posteriormente, se establecen condiciones de costa afuera terminando con la instalación de un delta progradante. El C.E. C. P. V. (1997) lo resume como repeticiones de ciclos caracterizados por transgresiones marinas, asociadas a caídas del nivel del mar, y progradaciones de la plataforma. Además, propone un ambiente transgresivo marino costero para la Formación Freites, un ambiente deltáico a marino somero para la Formación Las Piedras; mientras, que Gonzalez de Juana *et al.* (1980) proponen una sedimentación fluvio-deltáica y paludal, resultado de un extenso delta que avanzaba hacia el este para la Formación Mesa.



Figura 2. Ubicación relativa de la FPO (Google Earth, 2012)

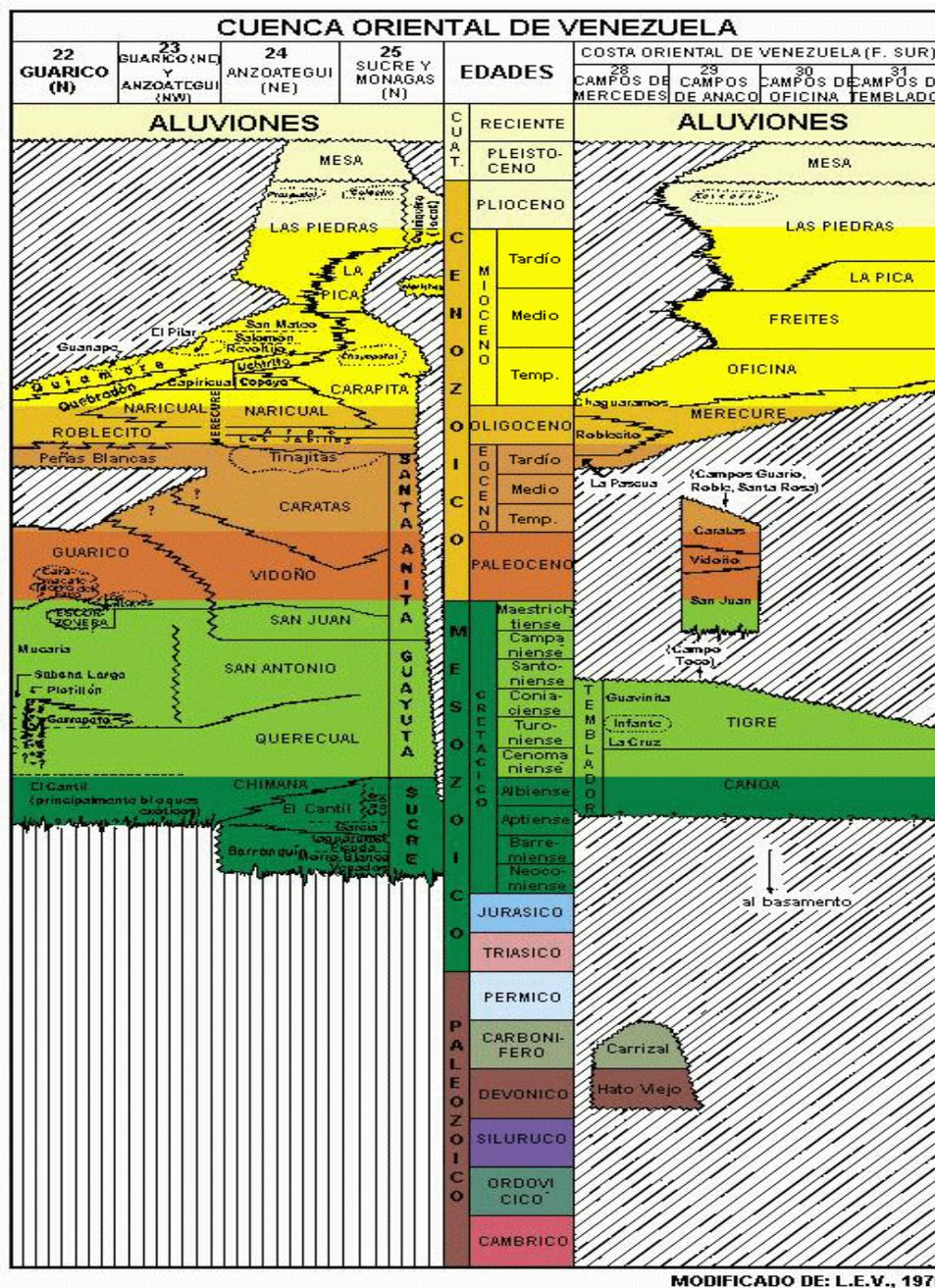


Figura 3. Marco estratigráfico generalizado de la Cuenca Oriental de Venezuela (C.E.C.P.V., 1997).



3. PARTE EXPERIMENTAL

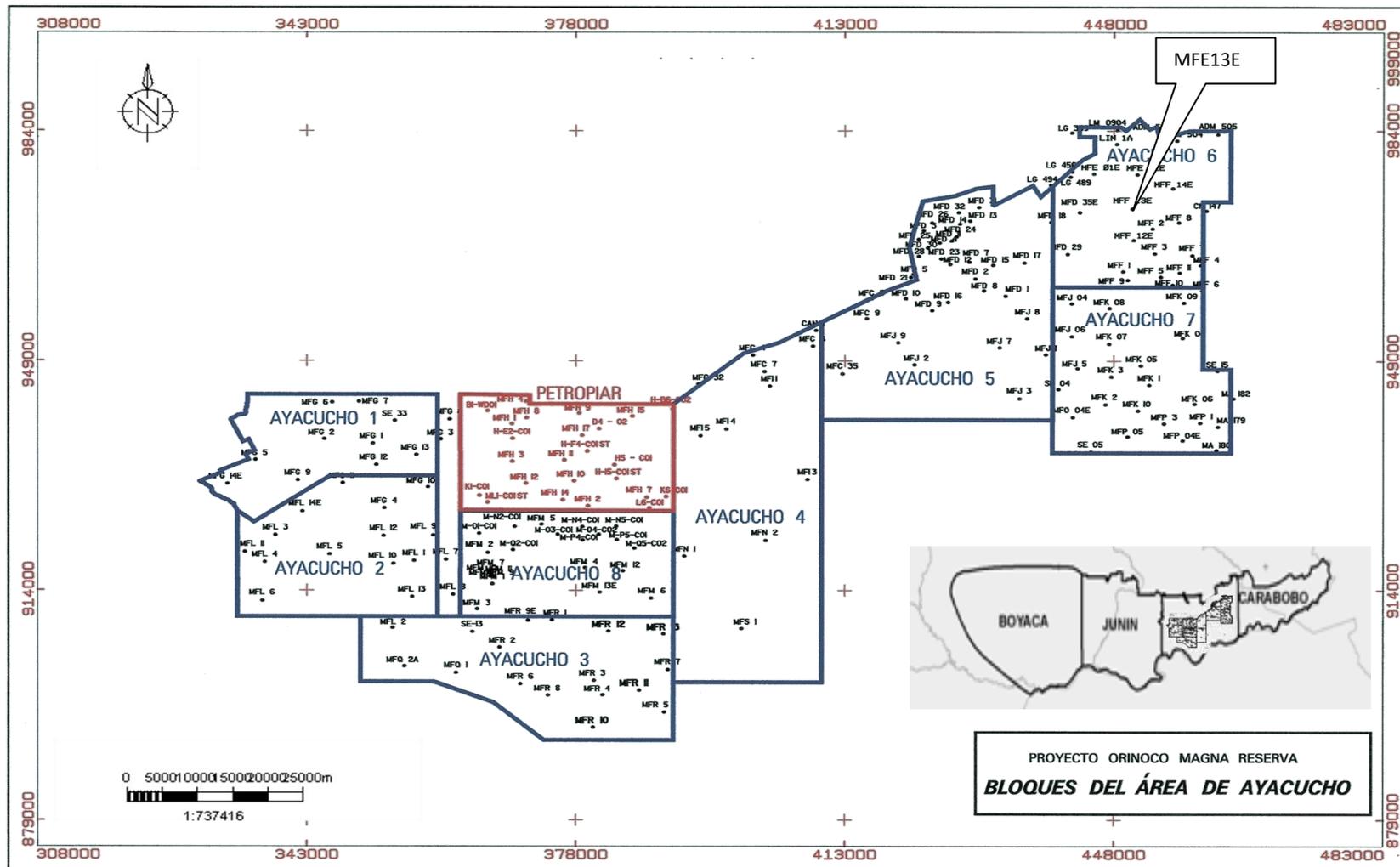
La metodología seguida en este estudio, fue dividida en cuatro etapas, a saber: precampo, campo, laboratorio y oficina.

3.1 Etapa de precampo

Consistió en recopilar la información disponible, relativa a la ubicación, inventario de muestras en la nucleoteca, registros eléctricos y columnas estratigráficas sobre los pozos perforados en el área Ayacucho de la FPO. Simultáneamente, se realizó una consulta bibliográfica de los artículos e informes disponibles, con lo que se logró elaborar un plan de muestreo, que consistió en seleccionar el pozo a estudiar, de acuerdo a la disponibilidad de muestras de todo el intervalo perforado. Luego, basado en la información estratigráfica, se estableció el intervalo de muestreo a razón de 50 pies de profundidad. Esta información aparece detallada en el Apéndice B.

3.2 Etapa de muestreo

La muestra analizada consistió en ripios de perforación tomadas del pozo MFF 13E del bloque 6 del área Ayacucho de la FPO, cuya ubicación geográfica puede ser visualizada en la figura 4. Dichas muestras se encontraban almacenadas en la nucleoteca de El Chaure en Puerto La Cruz.



Pozos del área Ayacucho
Figura 4. Ubicación de los pozos del área Ayacucho



Determinación de los metales pesados Ba, Cd, Cr, Pb, Ni, Zn, Mn, Fe, V,
Ag, Co y Mo en rípios de la FPO

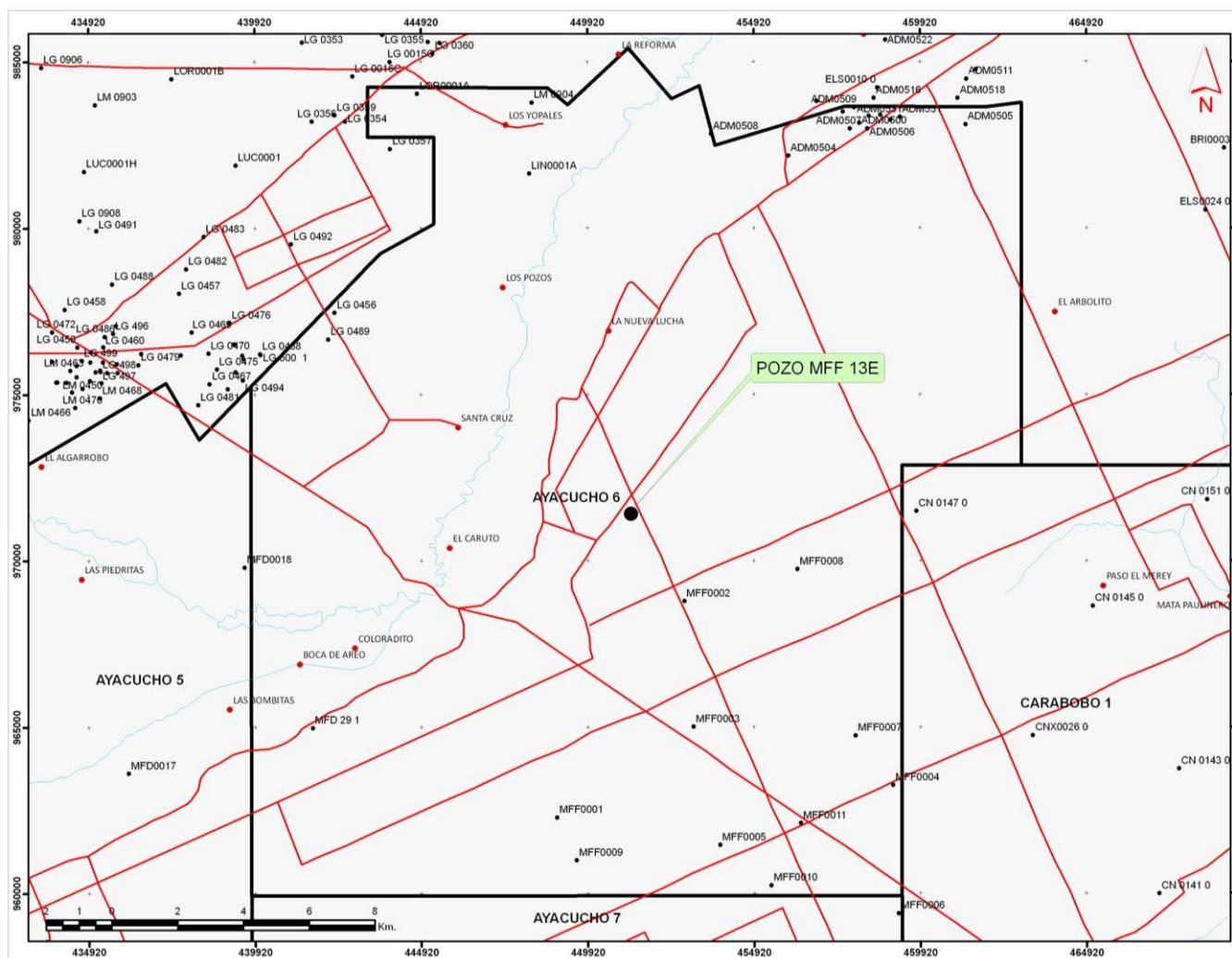


Figura 5. Ubicación del pozo MFE 13E en el bloque 6 del área Ayacucho



Atendiendo la información disponible del pozo, como columna estratigráfica, registros eléctricos y lo propuesto en la etapa de precampo, se llevó acabo el muestreo cada 50 pies hasta cubrir todo el perfil de profundidad del pozo, ya que durante éste intervalo no se observan variaciones importantes en la estratigrafía, además de proporcionar un número de muestras que se puede considerar representativo de todo el perfil del pozo.

La recolección de la muestras se realizó en bolsas plásticas, tomando aproximadamente 50 g de ripios con espátulas de plástico, cada 50 pies, con lo que se obtuvo un total de 83 muestras. Las mismas fueron trasladadas al laboratorio de tratabilidad de desechos sólidos de la Gerencia Funcional de Ambiente de Intevep, para los análisis posteriores.



Figura 6. Recolección de las muestras.

Durante la recolección de la muestras se realizó una breve descripción de las mismas, destacando aspectos como, textura, color, olor, presencia de hidrocarburos o materia orgánica.



3.3 Etapa de laboratorio

En el laboratorio se realizó la digestión de las muestras y posteriormente se determinaron los elementos de interés mediante la técnica de espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma inductivamente acoplado (ICPAES). Para ello, se separó el proceso en cuatro etapas:

- a) Secado, para el cual se tomaron aproximadamente 30 g de cada una de las 83 muestras de ripios y se colocaron en la estufa a 65 °C durante un día. El resto se guardó como testigo de la muestra original. Una vez seca, se disgregó con la ayuda de un mortero de cerámica y se hizo pasar por un tamiz de 20 malla.
- b) Homogenizado, se realizó un mezclado de la muestra, con movimientos circulares durante tres minutos por muestras, empleando una bolsa plástica sellada.
- c) Digestión de las alícuotas de muestras mediante el método 3052 de la EPA (1996), para lo cual se pesaron aproximadamente 0,5000 g de cada una de las muestras secas por duplicado. Estas se colocarán en envases de teflón para microondas, para proceder a su disolución con una mezcla de ácidos concentrados correspondientes a 9,00 mL de HNO₃, 4,00 mL de HCl y 1,00 mL de HF; seguidamente los envases de teflón fueron sellados para llevar a cabo la digestión en el horno de microondas. El resumen del método puede ser visualizado en el apéndice A.

Una vez finalizada la digestión, las soluciones resultantes fueron enrazadas con agua deionizada en un balón aforado de 50,0 mL; seguidamente, trasvasadas a envases plásticos con tapas, para proceder a determinar los elementos de interés, mediante la técnica ICPAES.

La figura 6 presenta un esquema de la metodología experimental llevada a cabo.

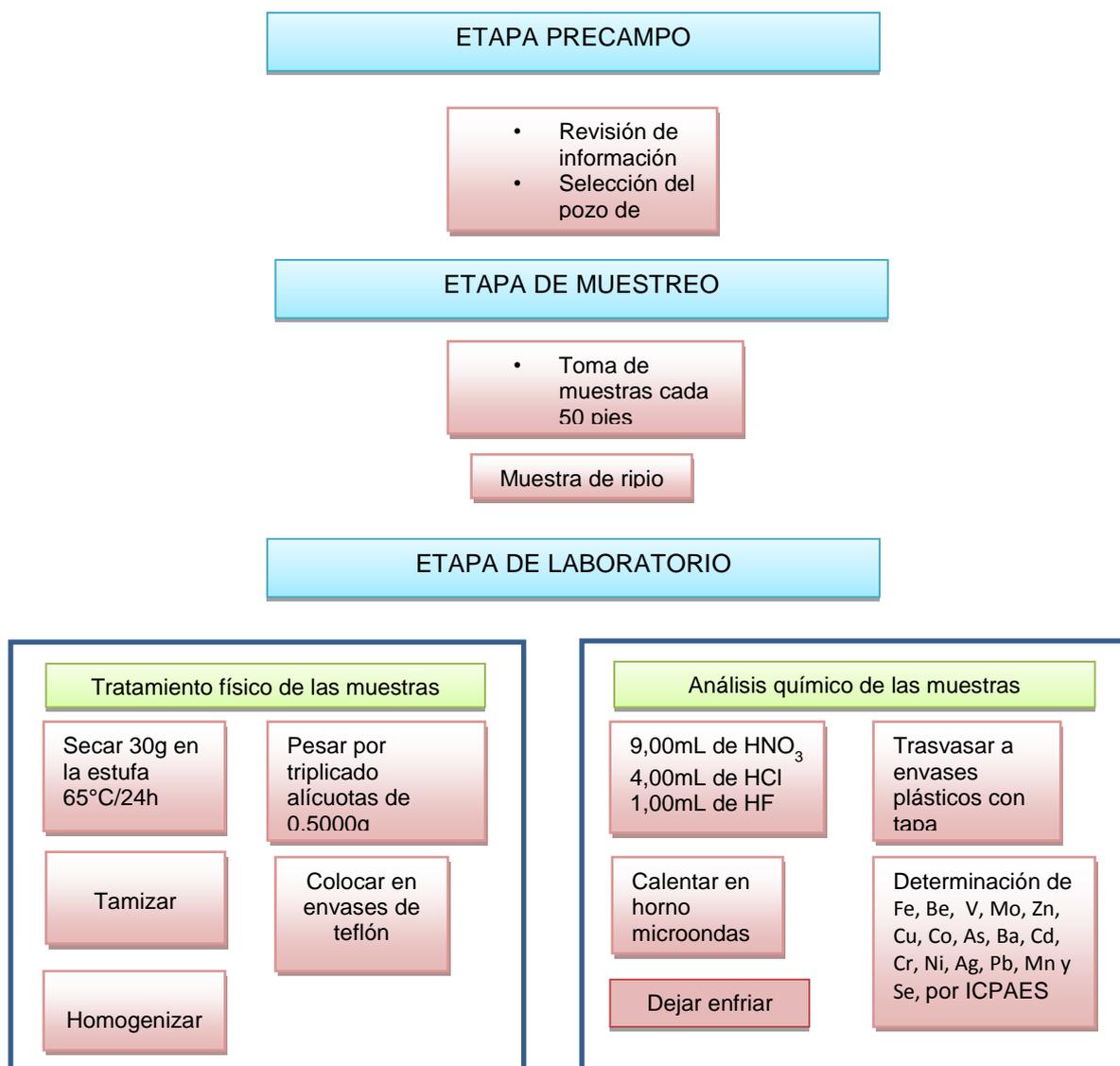


Figura 7. Metodología experimental

3.3.1 Equipos

La digestión de muestras sólidas se realizó en un digestor de horno microondas, marca CEM modelo MDS 2000, el cual cuenta con un controlador de presión y temperatura cuyos máximos son 200 psi y 200 °C, respectivamente. Empleándose recipientes de teflón para altas presiones (ACV-50).

Por su parte, la concentración de los metales se determinó empleando un espectrómetro de emisión atómica con atomización electrotérmica, Marca Teledyne Leeman Labs., Modelo Prodigy high dispersión. Este cubre el intervalo de 165-1100 nm de longitud de



onda con vista de plasma axial, policromador de red de Echelle con distancia focal de 800 mm y nebulizador concéntrico inerte al HF con cámara de nebulización de teflón de doble paso.

3.3.1 Reactivos

Los reactivos utilizados para la digestión total de las muestras de ripios fueron: ácido nítrico (HNO_3) al 65% p/p, marca Riedel de Haên; ácido clorhídrico (HCl) AL 37% p/p, marca Riedel y ácido fluorhídrico (HF) al 48% p/p, marca Riedel de Haên.

Para la preparación de las soluciones patrones y la determinación de la curva de calibración de cada elemento, presentadas en el apéndice C, se emplearon estándares unielementales marca Teledyne Leeman Labs.

3.4 Etapa de oficina y procesamiento de información

Para estudiar y entender el comportamiento de los datos obtenidos, se hizo uso de algunas herramientas de estadística descriptiva y multivariada que se definirán a continuación, así como de correlaciones interelementales, usando para ello el software Microsoft Office Excel 2007 y Statistica 6. Además, se visualizó el comportamiento a profundidad de los elementos estudiados.

3.4.1 Evaluación estadística.

Las distribuciones tienen ciertas características, como su punto medio, las medidas que indican la cantidad de propagación, y las medidas de simetría de la distribución. Estas características se conocen como parámetros si describen las poblaciones, y estadísticos si se refieren a las muestras. Los estadísticos pueden ser utilizados para estimar los parámetros de las poblaciones originales y para poner a prueba hipótesis sobre las mismas. Aunque son importantes, a veces es más útil un examen de la distribución representando gráficamente las observaciones (Spigel, 1991).



Una forma habitual de presentación es el histograma, que es un gráfico de barras en las que se divide una variable continua en categorías discretas, y el número o la proporción de observaciones que caen en cada categoría, está representada por las áreas de las barras correspondientes. Por lo general, los límites de las categorías son elegidos por lo que todos los intervalos del histograma serán del mismo ancho y las alturas de las barras también son proporcionales a la cantidad de observaciones dentro de las categorías representadas por las barras. Si la escala vertical del gráfico de barras se lee en el número de observaciones, el gráfico que se origina es un histograma de frecuencias (Davis, 2002).

3.4.2. Análisis de correlación.

La correlación estudia la relación lineal entre dos variables cuantitativas, medida con cierta probabilidad. Puede realizarse con el coeficiente de correlación lineal de Pearson (r) y con el coeficiente de determinación (r^2).

El coeficiente de Pearson (r) es un índice que mide el grado de covariación entre dos variables relacionadas linealmente. Varía entre -1 y 1, indicando que un $r = \pm 1$ tiene una correlación perfecta entre las variables, donde el signo positivo indica una dependencia directa y el signo negativo una dependencia inversa. Si el coeficiente $r = 0$, no existe una relación lineal por lo que las variables serían independientes entre si (Spigel, 2001).

El coeficiente de determinación (r^2) es el cuadrado del coeficiente de Pearson e indica el porcentaje de variación de una variable debido a la variación de la otra. Vería entre 0 y 1, donde 1 indica dependencia entre las variables y cero lo contrario (Spigel, 2001).



3.4.3. Análisis de conglomerado.

También conocido como clúster, es un método estadístico que mide la similitud entre un conjunto de objetos, dividiéndolos en grupos homogéneos y diferentes entre si, a través de la información suministrada por una serie de variables. El propósito del análisis cluster es reunir las observaciones en grupos relativamente homogéneos o "cluster", cuyos miembros son a la vez igual y al mismo tiempo, diferentes de otros grupos (Davis, 2002).

3.4.4 Análisis de componente principal.

Sharman (1996) define el análisis de componentes principales como una técnica que permite explicar la variabilidad existente en un conjunto de datos multivariados con un gran número de variables altamente correlacionadas, a través de un número inferior de nuevas variables no correlacionadas llamadas componentes principales (CP) o variables latentes, construidas como combinaciones lineales de las originales de modo tal que su varianza decrece de la primera a la última.

Los objetivos más importantes de un análisis de componente principal definidos por Pla (1986) son: generar nuevas variables que expresen la información del conjunto de datos, reducir la dimensionalidad del problema y eliminar, cuando sea posible, algunas de las variables originales que aporten poca información. Estas nuevas variables se denominan *componentes principales* y cumplen con dos características primordiales: no están correlacionados, y si puede suponerse multinormalidad en los datos originales, son independientes y cada componente principal sintetiza la máxima variabilidad residual contenida en los datos (Davis, 2002).



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos para los análisis de las 83 muestras de ripios, representativos del perfil de perforación del pozo MFE 13E, del bloque 6 del área Ayacucho de la FPO.

Inicialmente se presenta un resumen de la descripción de las muestras, para luego discutir los valores de concentraciones obtenidas para los elementos Ba, Cd, Cr, Pb, Ni, Zn, Cu, Mn, Fe, V, Ag, Co, Mo, mediante la técnica de EEA-ICP, así como los límites de determinación del método. También son mostradas las concentraciones máximas permitidas por el Decreto 2635; así como algunos valores de concentraciones consideradas normales en muestras de fluidos de perforación y sedimentos, consultadas en la literatura.

Asimismo, mediante el uso de estadística descriptiva se realizó un análisis exploratorio de los datos, resumido en cajas graficas, histograma de frecuencia y gráficos de probabilidad, lo que permitió tener una visión general del comportamiento de los mismos. En el Apéndice E son mostrados los resultados obtenidos durante el análisis estadístico.

Posteriormente son presentados los perfiles de profundidad con el propósito de observar el comportamiento de cada elemento a lo largo del perfil de pozo. También se muestra un esquema generalizado de la columna estratigráfica, realizado este a partir de la información de litología descrita durante el muestreo, cotejada con la presentada en un informe técnico del pozo.

Con el fin de establecer el posible origen y asociaciones de los elementos estudiados se construyó una matriz de correlación interelemental. Esta es mostrada de manera completa en el Apéndice F. También se incluye un análisis de agrupamiento y un estudio estadístico multivariado a través del análisis de componentes principales.



4.1. Descripción del perfil del pozo

Los ripios de perforación del pozo MFE13-E, consisten de una mezcla de sedimentos no consolidados, distinguiéndose tres grandes grupos; a saber: el primero constituidos por sedimentos tamaño arena que van desde arena gruesa a fina; un segundo grupo constituidos por sedimentos tamaño arcilla, de consistencia pastosa y al que se denominó “arcilla”; y un tercer grupo consistente de una mezcla de los dos anteriores, donde se observaron proporciones variantes de arena y arcilla. En algunas muestras se observó la presencia de materia orgánica, así como otras impregnadas de hidrocarburos.

En la tabla 8 se resumen las principales características de las muestras recolectadas. En esta tabla se puede destacar la clasificación en función del tamaño de grano predominante y el color, el cual varió entre marrón claro, gris oscuro y negro, olor y presencia de materia orgánica entre otros. Estas características son de utilidad para posteriormente construir correlaciones entre las concentraciones elementales determinada y la litología descrita, además de hacer inferencias en cuanto a las condiciones del ambiente de sedimentación.

Seguidamente, en la figura 11 se presenta un esquema propuesto de columna sedimentaria elaborada, en función de la información extraída a partir de la descripción de los ripios.



Tabla 8. Características de las muestras correspondientes a cada profundidad.

Profundidad (pies)	Litología	Observaciones	Profundidad (pies)	Litología	Observaciones	
15	Arena	Grano muy grueso, Color beige claro	2515	arena	Grano fino, gris oscuro	
60	Arena		2575	arcilla		
120	Arena		2635	arcilla		
165	Arena		2695	arcilla		
210	Arena		2755	arcilla		
270	Arena		2815	Arena	Grano medio, marrón oscuro	
315	Arena	Grano grueso, gris oscuro a negra	2875	Arena	Grano fino, marrón oscuro y verdosas	
360	Arena		2935	arcilla		
405	Arena		2995	arcilla	Grano medio, gris oscuro.	
465	Arena		3065	arena		
525	Arena		3115	arena		
585	Arena		3175	arena		
660	Arena		3235	arena		
725	Arcilla		Grano grueso, negra con materia orgánica	3295	arena	Grano medio, negra impregnada de crudos y con fuerte olor.
780	Arcilla			3355	arena	
840	Arena		Grano medio, marrón oscura, con raíces	3415	arena	
900	Arena	3475		arena		
960	Arena	3535		arena	Grano medio, gris oscuro	
1020	Arena	3598		arena		
1090	Arena	3655		arena		
1150	arena/arcilla	Arena de grano medio con matriz arcillosa pastosa de grano grueso. De marrón oscuro a negro. Olor a aceite		3715		
1225	arena/arcilla		3783	arena		
1270	arena/arcilla		3836	arcilla	Grano medio, gris oscuro	
1330	arena/arcilla		3885	arcilla		
1390	arena/arcilla		3957	arcilla		
1450	arena/arcilla		4029	arena	Grano medio, gris oscuro	
1525	arena/arcilla		4101	arena		
1585	arena/arcilla		4176	arena	Grano fino, marrón oscuro y verdosas, impregnadas de crudo.	
1645	arena/arcilla		4230	arcilla		
1705	Arcilla		Grano fino, marrón oscuro y verdosas, impregnadas de crudo.	4296	arena	Grano fino, marrón oscura
1765	Arcilla	4353		arena		
1825	arena/arcilla	Grano medio, mayor proporción de arena, impregnadas de crudo.	4427	arena		
1885	Arena		4509	arena		
1930	Arcilla	Grano medio, marrón oscuro, con olor a aceite.	4547	arena	Grano fino con matriz arcillosa	
1990	Arcilla		4624	arena		
2065	Arcilla		4674	arena	Grano medio, marrón oscura	
2125	Arcilla		4740	arcilla		
2185	Arcilla		4800	arena	Grano fino. Marrón oscura	
2245	Arcilla		4860	arena		
2320	arena/arcilla	Grano medio, marrón oscura con proporciones variantes de arena y matriz arcillosa.	4920	arena		
2380	arena/arcilla		4958	arena		
2440	Arena					



Las características del perfil del pozo presentadas en la tabla 8 permiten indicar que en efecto se trata de una secuencia de intercalaciones de arenas y arcillas, con presencia de materia orgánica e hidrocarburos en algunos intervalos. Esto puede ser indicativo de la repetición de ciclos de sedimentación con fluctuaciones en la energía del medio de depositación, congruente con la descripción de un paleoambiente caracterizado por transgresiones marinas, asociadas a caídas del nivel del mar y progradaciones de la plataforma descritos por Gonzalez de Juana *et al.* (1980) y el C.E. C. P. V. (1997).

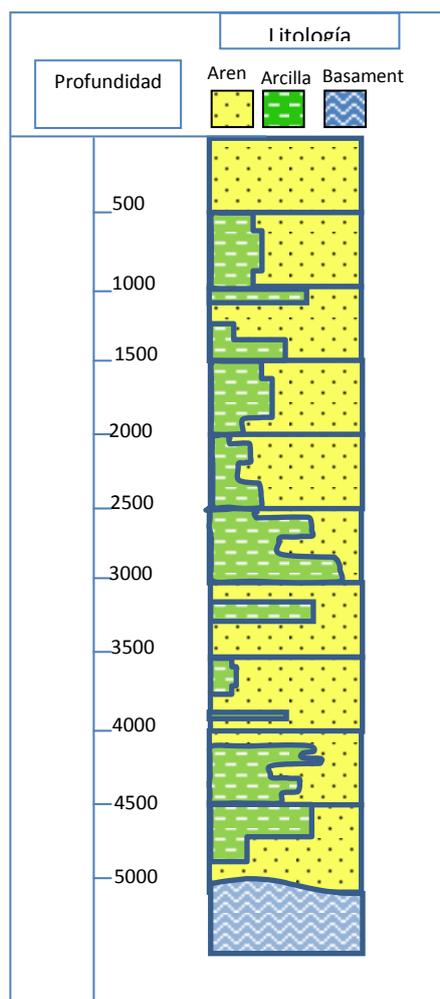


Figura 8. Columna sedimentaria propuesta.

Es importante destacar que debido a la naturaleza de las muestras, ésta columna sólo exhibe las características y proporciones descritas en la tabla anterior, representando un aproximado a la estratigrafía de la zona y no pretende en ningún momento hacer afirmaciones estratigráficas.



4.2. Concentraciones de metales pesados en las muestras de ripios del pozo MFE-13E

4.2.1 Comportamiento de los datos

Para realizar una evaluación general del contenido de metales pesados en estos ripios y visualizar el comportamiento general de los mismos, fue realizado un análisis estadístico representado por cajas gráficas de cada elemento, donde se expresan los valores límites, el cuartil superior e inferior y el valor de la mediana, este considerado como el valor de fondo para este pozo.

Es fundamental determinar si la información obtenida, tiene un comportamiento considerado como una distribución normal. Para ello, la estadística posee algunas pruebas, entre ellas está la de Kolmogorov-Smirnov Lilliefors, pero una manera muy sencilla de realizar la prueba de normalidad es construyendo los histograma de frecuencia (Spiegel, 1991), los cuales pueden ser observados en la figura 29 del Apéndice E.

En este trabajo se estudió el comportamiento de los datos, realizando para ello histogramas de frecuencia, gráficos de cajas y bigotes y gráficos de probabilidad normal definidos a partir de un intervalo de confianza de 95% de significación. De esta información se puede extraer principalmente que el conjunto de datos se ajusta de forma positiva a una distribución normal, evidenciado también en los valores positivos de la prueba de Kolgomorov-Smirno (K-S) y Liliefors. Esto puede interpretarse a priori como la existencia de una sola población de datos con un origen común, lo que apunta hacia un origen litológico de los metales.

Seguidamente, se presenta una descripción de los elementos estudiados, su comportamiento de acuerdo a los gráficos de caja y bigotes y algunas comparaciones con resultados obtenidos en diferentes estudios.



4.2.1.1 Bario

El Ba esta presente en la corteza terrestre en concentraciones cercanas a los 0,5g/Kg, su forma natural más común es la baritina o sulfato de bario, aunque también se le encuentra, con menos frecuencia, bajo la forma de carbonato de bario (witherita). Está presente en rocas ígneas, feldespatos y micas, siendo también componente de los combustibles fósiles. La presencia de Ba en forma disuelta en las aguas naturales está limitada por las de los iones SO_4^{2-} y CO_3^- , por las condiciones geoquímicas locales y aportes antrópicos (Rodríguez, 2001).

Los compuestos de Ba se emplean comunmente en la perforación de pozos petroleros, producción de pinturas, elaboración de combustible diesel, fabricación de papel, entre otros (Adriano, 1986).

La figura 9 muestra el gráfico de caja y bigote para las concentraciones de Ba obtenido de las concentraciones en los ripios. Los valores variaron desde un mínimo de 32 hasta un máximo de 774 mg/Kg, con un promedio de 187 mg/Kg y una mediana 129 mg/Kg.

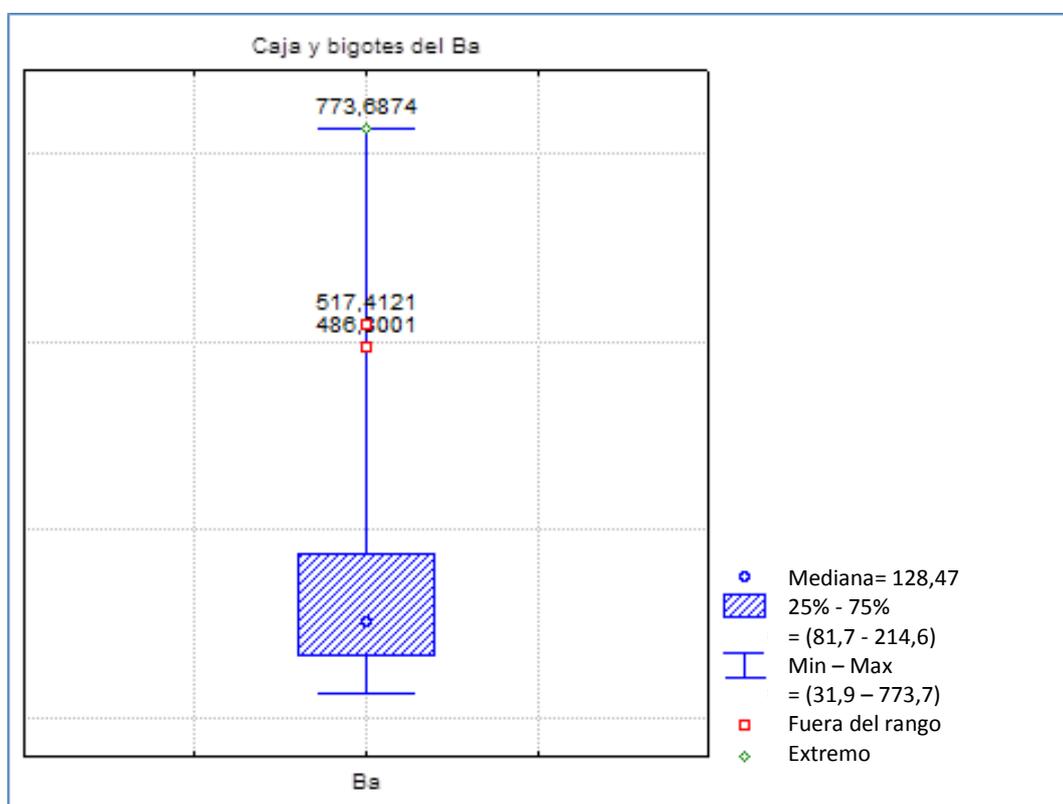


Figura 9. Gráfico de caja y bigote del Ba.



La concentración de Ba en este estudio (129 mg/Kg) esta por encima de la reportada por García (2004) de 74 mg/Kg en sedimentos del sistema lagunar Unare-Píritu. Por otro lado no se dispone de más valores de referencias que permitan discutir aspectos básicos de su comportamiento. Sin embargo, en la figura 9 se observan tres valores fuera del rango considerado normal, que posiblemente están asociados al aporte de la barita presente en el fluido de perforación.

4.2.1.2 Cadmio

El cadmio es un elemento relativamente raro en la tierra se encuentra distribuido uniformemente en la corteza terrestre, geoquímicamente asociado al Zn, Pb-Zn y Pb-Cu-Zn en forma de sulfuros; además, presente en la materia orgánica, sedimentos lacustres y oceánicos y nódulos de manganeso. Existe en disolución en varias formas, sobre todo como ión libre Cd^{+2} . El pH y el potencial redox son los principales factores que controlan su movilidad (Adriano, 1986).

El Cd es probablemente el elemento más biotóxico, considerado como un contaminante principal debido a su diversidad de usos, principalmente en aleaciones metálicas, fertilizantes y pesticidas (Föstner y Wittmann, 1981).

La figura 10 muestra el gráfico de caja y bigote para la concentración de Cd obtenida en los ripios. Los valores de Cd variaron desde un mínimo no detectado hasta un máximo de 3 mg/Kg, detectado a una profundidad de 960 pies, con un promedio de 2 mg/Kg y una mediana 2 mg/Kg.

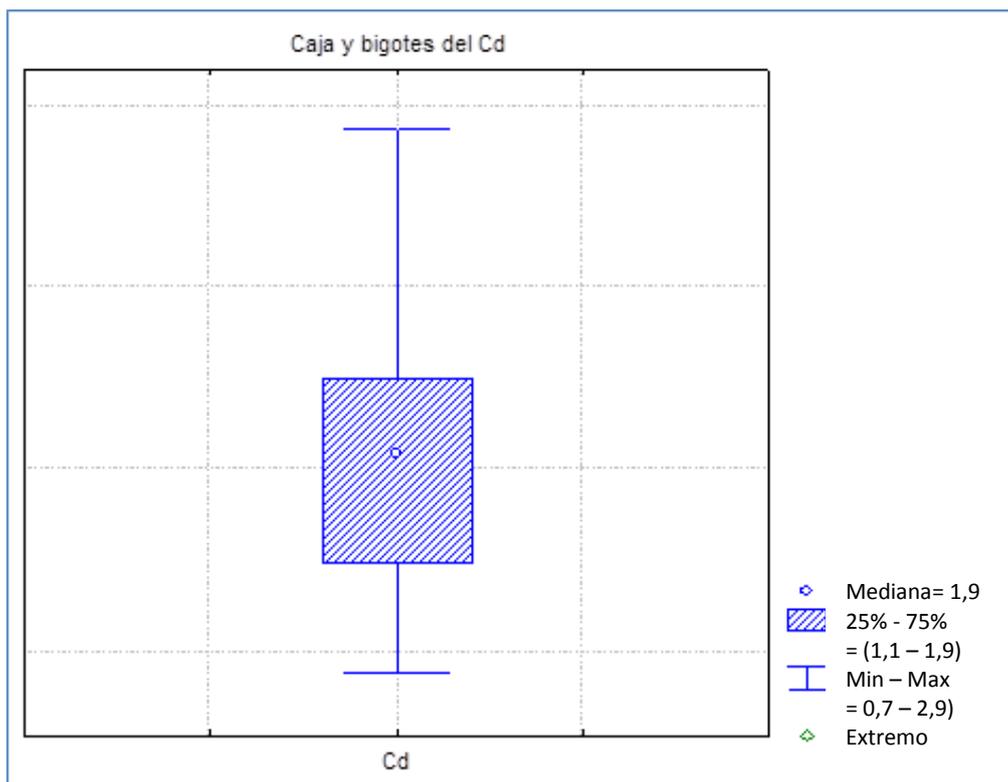


Figura 10. Gráfico de caja y bigote del Cd.

El valor de concentración total de Cd alcanzada en este estudio de 2 mg/Kg resulto superior al compararla con las reportadas por García (2004), en sedimentos provenientes del sistema lagunar Unare-Píritu. El cual fue de 1,33 y 1,17 mg/Kg, respectivamente. Sin embargo, estos valores son menores que los reportadas por Martínez *et al.* (2002), cuyo intervalo esta entre 0,49 a 3,07 mg/Kg para tres embalses de la región Centro Norte de Venezuela y por Álvarez *et al.* (2007), donde los valores para Cd están entre no detectado y 3,6 mg/Kg en núcleos de sedimentos en Anzoátegui.

Estos autores además asociaron las mayores concentraciones de Cd obtenida en sus estudios, a la fracción asociada a materiales refractarios, predominantemente aluminosilicatos y a la fracción biodisponible (Martínez, 2001; García, 2004).



4.2.1.3 Cromo

El Cr es un metal de transición muy resistente a la corrosión, razón por la cual se usa ampliamente en la industria metalúrgica, en las aleaciones ferrosas y en la industria textilera como pigmento para teñir telas, representando estas las mayores actividades humanas. En la naturaleza, este elemento se presenta generalmente en forma trivalente, mientras que el hexavalente es generado por actividades humanas. Dicho metal es muy abundante en la superficie terrestre y es considerado como potencialmente tóxico para los organismos marinos, con efectos nocivos en seres humanos, en los cuales se le ha relacionado con cáncer (Rodríguez, 2001).

El Cr en medio ácido se encuentra como ión dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), éste posee una buena capacidad como oxidante. Al pH que se encuentran las aguas naturales, la especie predominante es el cromato (CrO_4^{2-}), con menor capacidad oxidante. En este sentido, a pH del medio natural, el ión Cr^{3+} precipita como hidróxido, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, que suele formarse en estado coloidal adhiriéndose fácilmente a otras partículas sólidas mayores, precipitando e incorporándose a los sedimentos. El Cr^{3+} tiene fuerte tendencia a formar complejos estables con especies orgánicas (Föstner y Wittmann, 1981).

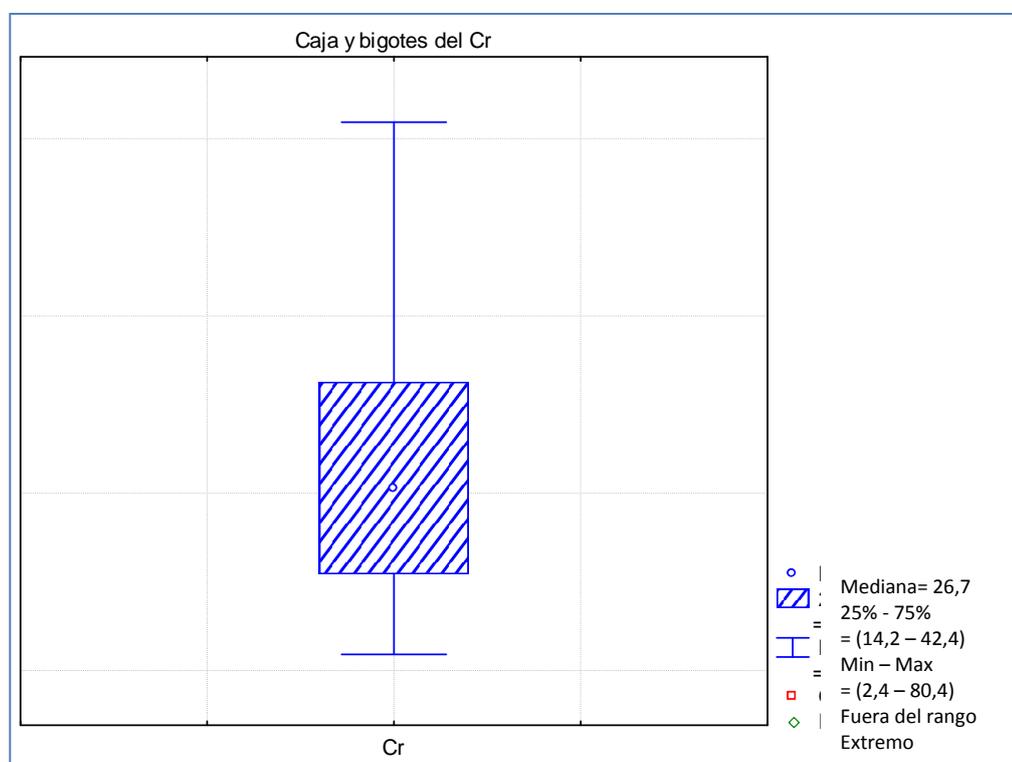


Figura 11. Gráfico de caja y bigote del Cr.



Las concentraciones de Cr obtenidas para los rípios se muestran en la figura 11. Estos valores varían entre 2 y 80 mg/Kg con una mediana de 27 mg/Kg, este valor es similar al obtenido por Martínez *et al.* (2002) de 23,1 mg/Kg en núcleos de sedimentos de la Bahía de Bergantín en el Edo. Anzoátegui. Estos autores indican que en estos sedimentos, la mayor proporción de Cr esta asociada a la fase de los refractarios y en menor medida a la materia orgánica.

4.2.1.4 Plomo

El Pb es un elemento frecuente en la litosfera, con una concentración promedio en la corteza terrestre de 15µg/g. Puede estar presente en forma de PbS (galena), PbCO₃ (cerusita) y PbSO₄ (anglesita). La principal fuente de Pb en los sedimentos son los minerales de silicatos, feldespatos y magnetitas. Este elemento es un metal muy poco móvil que tiende a adsorberse en la zona no saturada de los ríos, por material arcilloso y materia orgánica, asimismo, con un aumento del pH puede precipitar como Pb(OH)₂ (Adriano, 1986).

El Pb puede ser emitido a la atmosfera por fundiciones de este elemento, actividades de recuperación del metal y la combustión de combustibles fósiles (Föstner y Wittmann, 1981).

La figura 12 representa el gráfico de caja y bigotes realizado a partir de las concentraciones obtenidas de Pb a distintas profundidades. De ella destacan el valor mínimo de 0,009 mg/Kg, máximo de 42 mg/Kg y mediana de 11,5 mg/Kg. Se observan también tres valor fuera de rango, que posiblemente estén asociados al fluido de perforación.

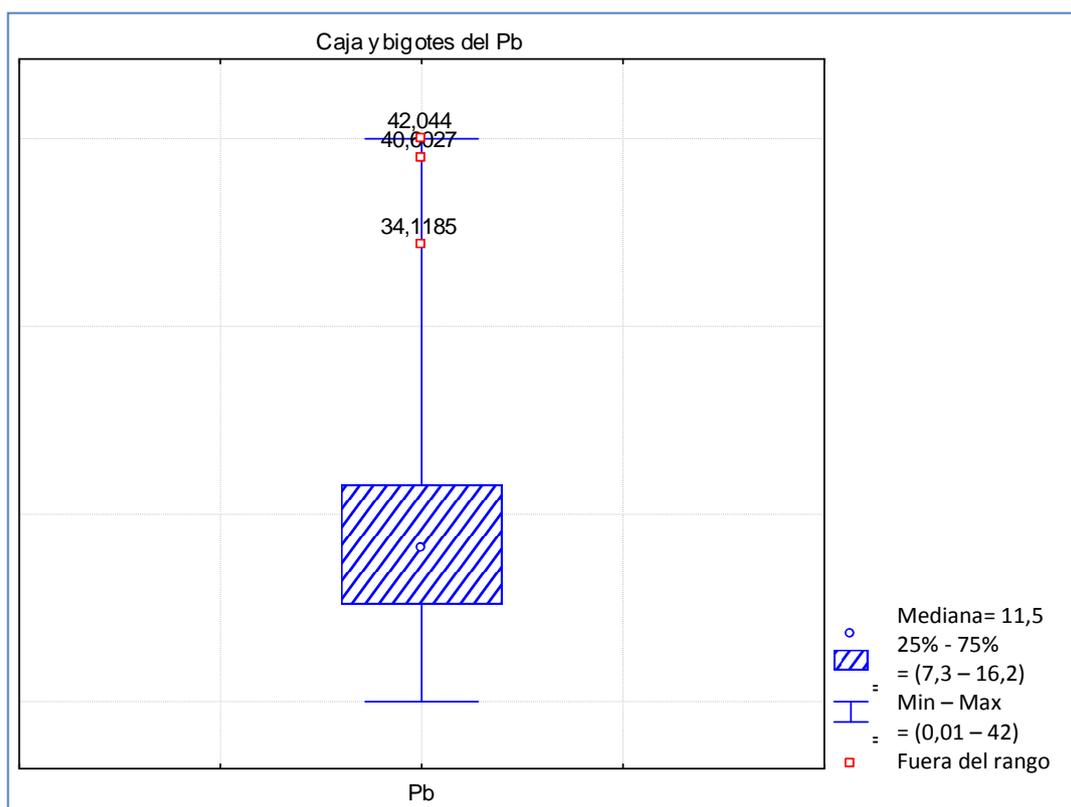


Figura 12. Gráfico de caja y bigote del Pb.

Este valor de la media se encuentra por debajo del 30,06 $\mu\text{g/g}$ obtenido por Martínez et al, (2002) quienes lo asocian principalmente a la fase de refractarios. Los valores fuera de rango podrían estar asociados a preconcentraciones en fases minerales como los sulfuros o al fluido de perforación.

4.2.5 Níquel

El valor de concentración de Ni en la corteza terrestre es aproximadamente 80 $\mu\text{g/g}$. Sus formas químicas más frecuentes son Ni(0) y Ni(II), aunque bajo ciertas condiciones también pueden existir los estados de oxidación I, III y IV. El Ni puede estar presente en diferentes tipos de rocas en minerales como óxidos, sulfuros y arseniuros, siendo los sulfuros los más importantes industrialmente y los óxidos los que contienen la mayor proporción de Ni. Este elemento puede alcanzar el ambiente siguiendo dos caminos: meteorización de minerales y rocas y como resultado de actividades antrópicas (Föstner y Wittmann, 1981; Adriano, 1986).



En este trabajo se encontró una concentración de 11 mg/Kg de Ni en los rípios de perforación, con un intervalo de 0,04 a 54 mg/Kg. Dos valores fuera de rangos y uno extremo que posiblemente estén indicando una preconcentración en alguna fase mineral, son observados en la figura 13.

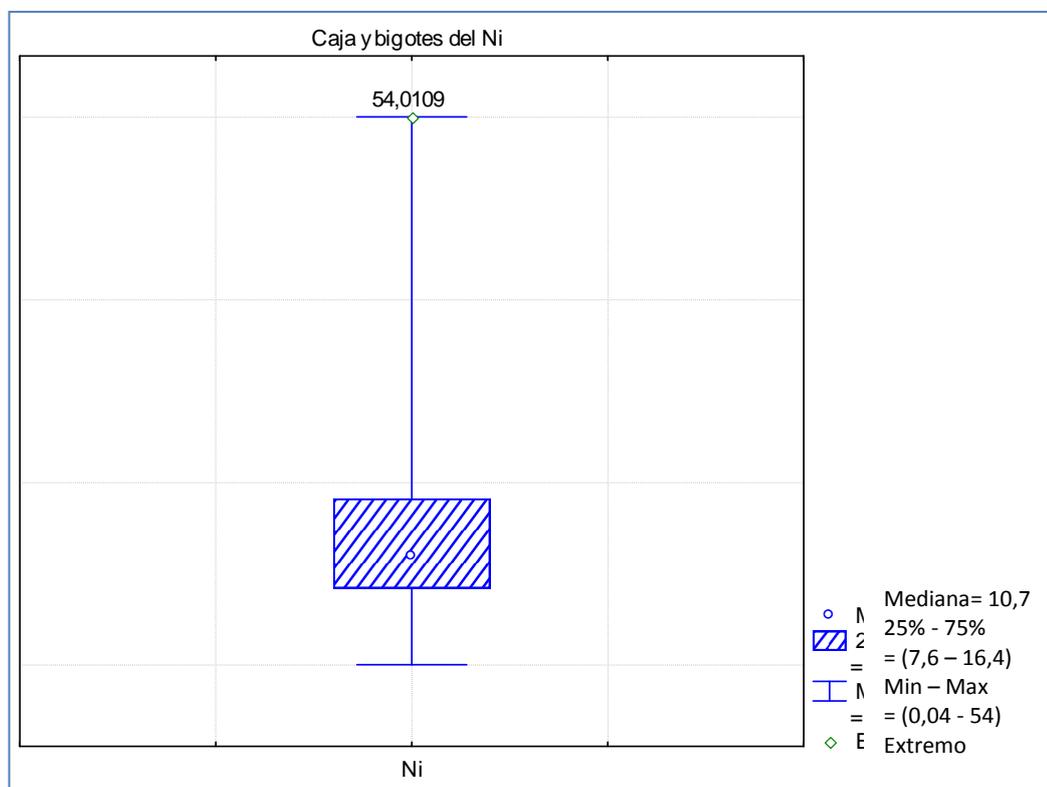


Figura 13. Gráfico de caja y bigote del Ni.

El valor de concentración obtenido en este trabajo para el Ni, es inferior al reportado por Álvarez *et al.* (2007) quiénes encontraron valores entre 90 y 166 mg/Kg. Dichos valores están muy por encima de los considerados base.

4.2.1.6 Zinc

El Zn es un metal muy abundante en la corteza terrestre, con una concentración aproximada de 70 mg/Kg. En el ambiente aparece bajo la forma química Zn(II), también el Zn(0) y Zn(I) (Adriano, 1986). En aguas superficiales dicho elemento está en forma inorgánica, iónica o coloidal, donde las especies más frecuentes son Zn^{2+} , Zn(OH) y NCl_3^- . Los hidróxidos y carbonatos son sus compuestos menos solubles, que



tienen la capacidad de adsorberse fuertemente sobre sedimentos y lodos en el fondo de cauces hídricos (Föstner y Wittmann, 1981).

El Zn metálico y sus sales son principalmente utilizados en diversos procesos industriales como recubrimiento de metales contra la corrosión, galvanización y aleaciones como el latón y el bronce. Dicho elemento suele estar asociado al Cd, que es muy toxico (Rodríguez, 2001).

Los ripios estudiados presentaron un intervalo en los valores de Zn que va desde 5 a 140 mg/Kg, con una mediana de 53 mg/Kg, según se observa en el gráfico 14.

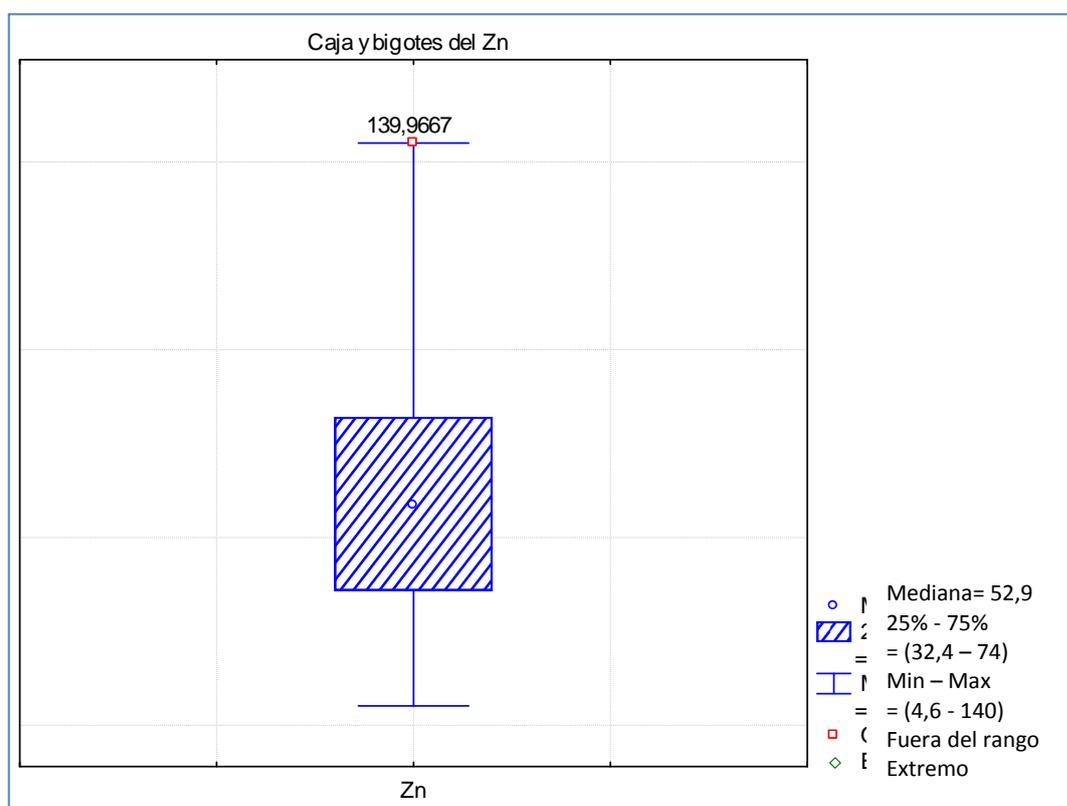


Figura 14. Gráfico de caja y bigote del Zn.

Los valores de concentración de Zn obtenidos en este estudio, están por debajo de lo reportado por otras investigaciones en diferentes zonas. Es así como Álvarez *et al.* (2007) reportan entre 141 y 269 mg/Kg, valores por encima de los considerados base, mientras que, Martínez *et al.* (2002) señalan fluctuaciones entre no detectado y 761,11mg/Kg para la fracción correspondiente a materiales refractarios, entre 51,23 y 2613,52mg/Kg para el Zn biodisponible y 46,6 mg/Kg asociado a la materia orgánica.



4.2.1.7 Cobre

El Cu se presenta principalmente en forma de sulfatos, carbonatos, sulfuros de Fe y Cu, calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_4), cuprita Cu_2O , malaquita $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ y azurita $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (Klain y Hurbult, 1997).

Este elemento en soluciones acuosas, puede presentarse en forma Cu^{2+} o Cu^{1+} , pero en condiciones redox en aguas oxigenadas favorece la existencia de las formas oxidadas, de este modo el Cu^+ tiende a la forma Cu^{2+} (Förstner y Wittmann, 1981). El Cu tiene la tendencia a concentrarse en óxidos de Mn en los sedimentos y en minerales de arcilla, formando complejos con ligandos orgánicos (Rodríguez, 2001). Puede llegar a estar en la corteza terrestre entre 24 y 55 mg/Kg (Föstner y Wittmann, 1981). La figura 15 muestra el intervalo de concentraciones de Cu obtenidas en los rípios estudiados, el cual está entre 2 y 145 mg/Kg con una mediana de 10mg/Kg, además de tres valores fuera de rango y cinco valores extremos.

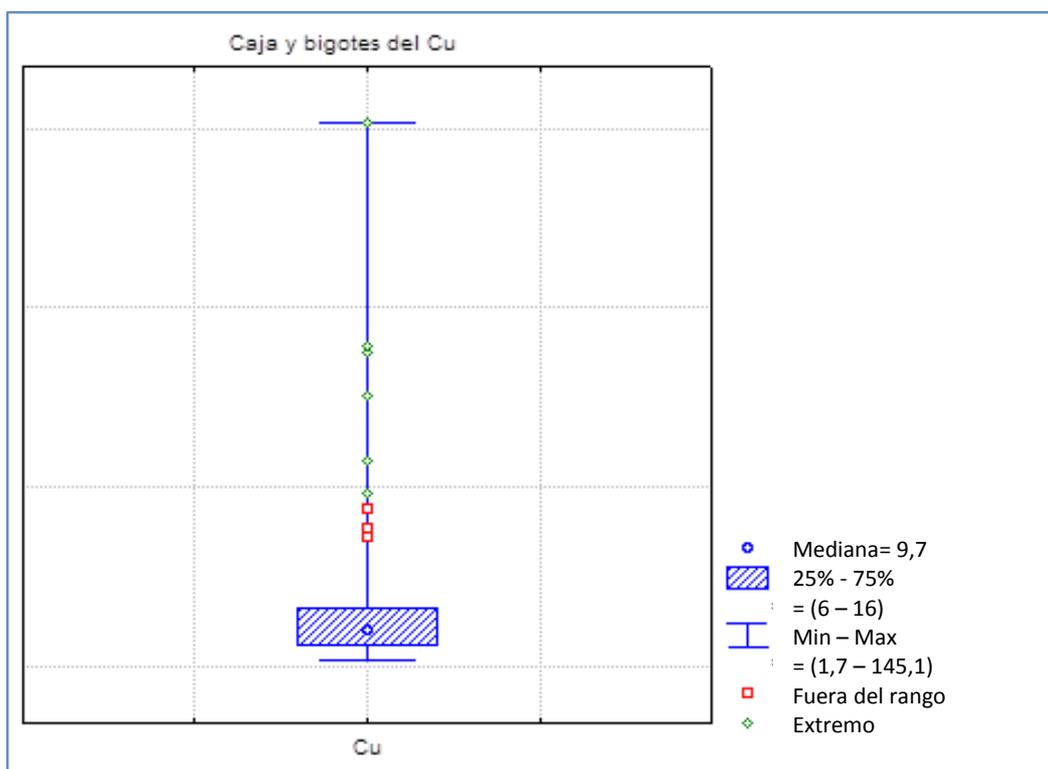


Figura 15. Gráfico de caja y bigote del Cu.

La mediana esta muy por debajo del intervalo de 86 a 118 mg/Kg de Álvarez et al, (2007) considerado por encima del valor base.



4.2.1.8 Manganese

El Mn es un metal esencial en el metabolismo enzimático de muchas especies (Schinitman, 2004). Suele estar asociado al hierro, asimismo, este elemento es ampliamente empleado en la industria del acero. Entre las aleaciones no ferrosas de Mn se encuentra el bronce de Mn, compuesto Mn, Cu, Sn y Zn, resistente a la corrosión del agua de mar, utilizado además en la fabricación de hélices de barco y torpedos. El Mn es utilizado en las aleaciones con el Fe, obtenidas mediante el tratamiento de pirolusita en altos hornos con hierro y carbono (Adriano, 1986).

El Mn posee dos valencias estables el Mn^{2+} y Mn^{4+} , que pueden estar sustituyendo en sus estados de valencia al Fe^{2+} y Fe^{3+} , respectivamente. Debido a su gran afinidad por el oxígeno, generalmente se presenta en forma de óxidos y también en silicatos y carbonatos en minerales como pirolusita (MnO_2), psilomelana ($MnO_2 \cdot H_2O$), manganita ($MnO(OH)$), braunita ($MnS_{12}O_3$), rodonita ($MnSiO_3$) y rodocrosita ($MnCO_3$) (Klain y Hurbult, 1997). Su concentración en la naturaleza suele estar alrededor de 950 mg/Kg (Turekian y Wedipohl, 1961). La concentración de Mn obtenida en este estudio es de 210 mg/Kg, en un intervalo de 18 a 755 y están representadas gráficamente en la figura 16.

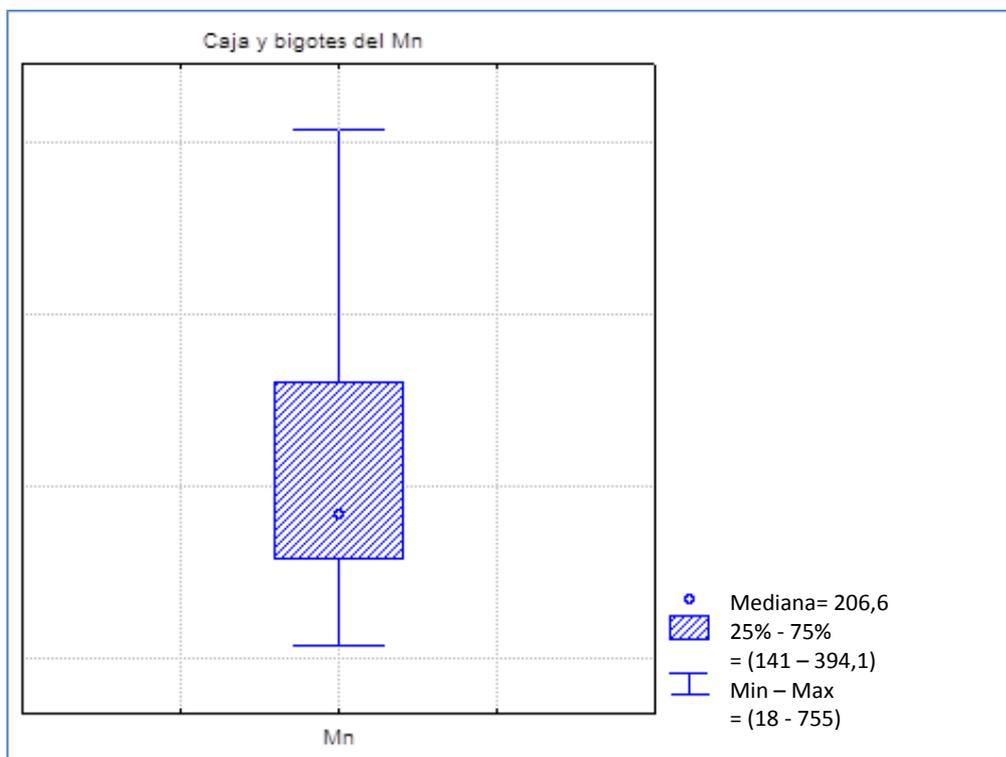


Figura 16. Gráfico de caja y bigote del Mn.



4.2.1.9 Hierro

El Fe, al igual que el Mn y el Zn, puede ser considerado como un elemento metálico esencial, ya que es un requerimiento de varias metal-proteínas, particularmente las metal-enzimas (Schinitman, 2004).

El Fe es considerado el elemento más abundante en la Tierra, la mayor parte se encuentra como Fe metálico en el núcleo. Es el cuarto elemento más abundante en la corteza con un contenido promedio de alrededor el 5% en peso (Adriano, 1986).

El Fe posee dos estados de oxidación cuya especiación dependen altamente del potencial redox y del pH. El Fe ferroso (FeII) es la forma estable bajo condiciones reductoras y fuertemente ácidas, donde suelen formarse sulfuros de Fe; mientras que el férrico (FeIII), domina en la mayoría de los ambientes de la superficie en contacto con la atmósfera. El Fe ferroso tiene una solubilidad relativamente alta; no obstante, los compuestos férricos de Fe generalmente se caracterizan por una solubilidad muy baja. El Fe puede estar contenido en las rocas magmáticas en minerales silicatados tales como olivino, piroxeno, anfíbol y biotita. El contacto de estos minerales con agua, oxígeno y ácidos bajo condiciones atmosféricas de meteorización, implica la reacción de oxidación del Fe ferroso a Fe férrico, también da lugar a la precipitación de fases secundarias de óxido y oxihidróxidos de hierro férrico (Wiederhold, 2006).

El Fe se encuentra generalmente en forma de magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$), limonita ($\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n(\text{H}_2\text{O})$) o siderita (FeCO_3), también está presente como sulfuros en la pirita (FeS_2), arsenopirita (FeAsS), bornita (Cu_5FeS_4), calcopirita (CuFeS_2), entre otros (Klain y Hurbult, 1997). Su concentración promedio en la corteza terrestre es alrededor de 60.000 mg/Kg.

En este trabajo se obtuvo una concentración de Fe de 14.538 mg/Kg en un rango entre 87 y 36.119 mg/Kg, (figura 17). Este valor se encuentra dentro de los valores de concentración en areniscas y arcillas (9.800 y 65.000 mg/Kg), respectivamente, establecido por Turekian y Wedipohl, (1961).

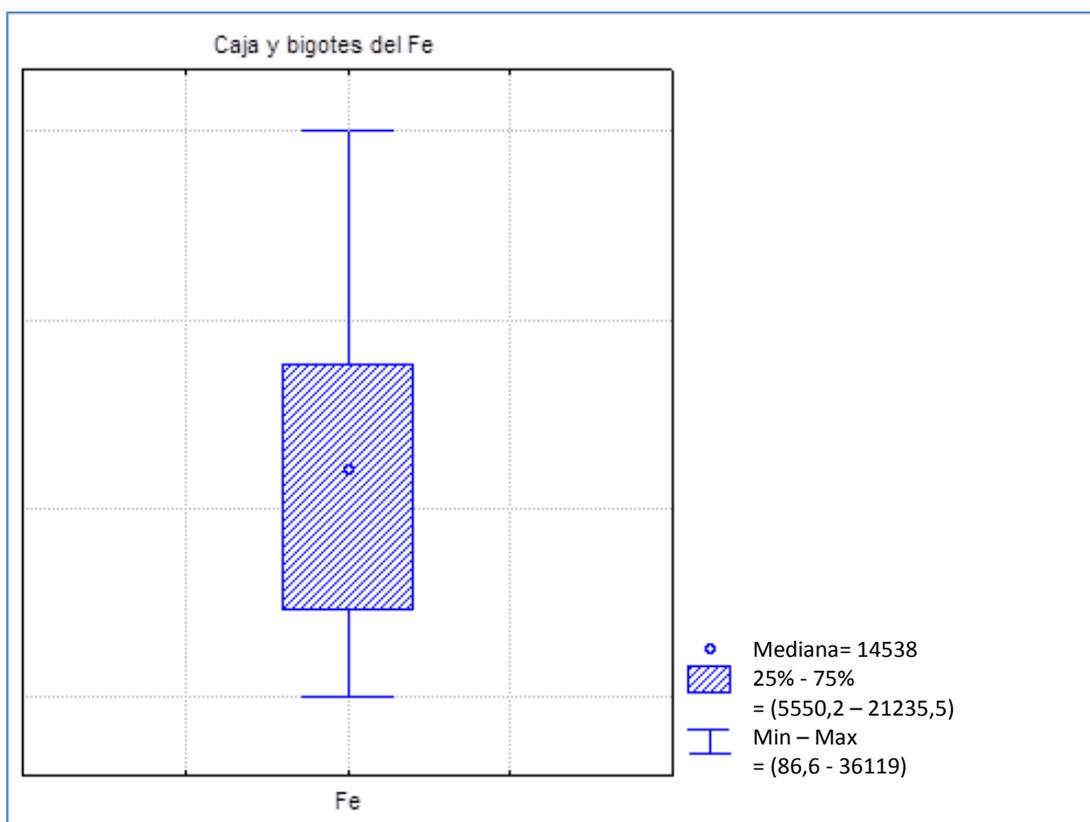


Figura 17. Gráfico de caja y bigote del Fe.

4.2.1.10 Vanadio

El V es un elemento raro que se encuentra en la corteza terrestre en concentraciones cercanas a los 0,015 g/kg, en la misma proporción que el Cr, Sr y Zr. Se conocen cerca de 70 minerales, entre los principales se encuentran la vanadita ($\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{VO}_4)_3$), la descloicita ($\text{PbZnVO}_4(\text{OH})$), cuprodescloicita, carnotita ($\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), roscoelita ($\text{K}(\text{V}_3^+, \text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) y patronita (VS_4); además también puede estar presente en fosfatos y en ciertos minerales de Fe, Pb, Cu y Zn, en arcillas y en complejos orgánicos. El petróleo y el carbón mineral también son fuente de este elemento (Adriano, 1986; Domingo, 1996).

La química de vanadio es compleja porque puede existir en estados de oxidación -1 a 5, pero sus formas predominantes son vanadato (VO_4^{3-}) y vanadilo (VO^+ , VO^{+2} , VO^{+3}), respectivamente (Adriano, 1986).



El V se utiliza en pequeñas cantidades para la manufactura de caucho, plásticos, cerámicas y otros productos químicos. El óxido de vanadio es el compuesto más utilizado, se emplea principalmente como aleación para dar resistencia a un tipo especial de acero, en partes de automóviles y también como catalizador en la industria del plástico (Adriano, 1986).

La asociación del V junto con el Ni y el Cr puede usarse como indicadores (V/Ni , $V/V+Ni$ y $V7Cr$) de condiciones redox en rocas generadoras de petróleo (Lugo *et al.*, 2008).

La caja gráfica y de bigote obtenida para el V en este estudio (Figura 18), permite señalar que presenta una mediana de 39,5 mg/Kg y un intervalo que está entre de 3 a 89 mg/Kg.

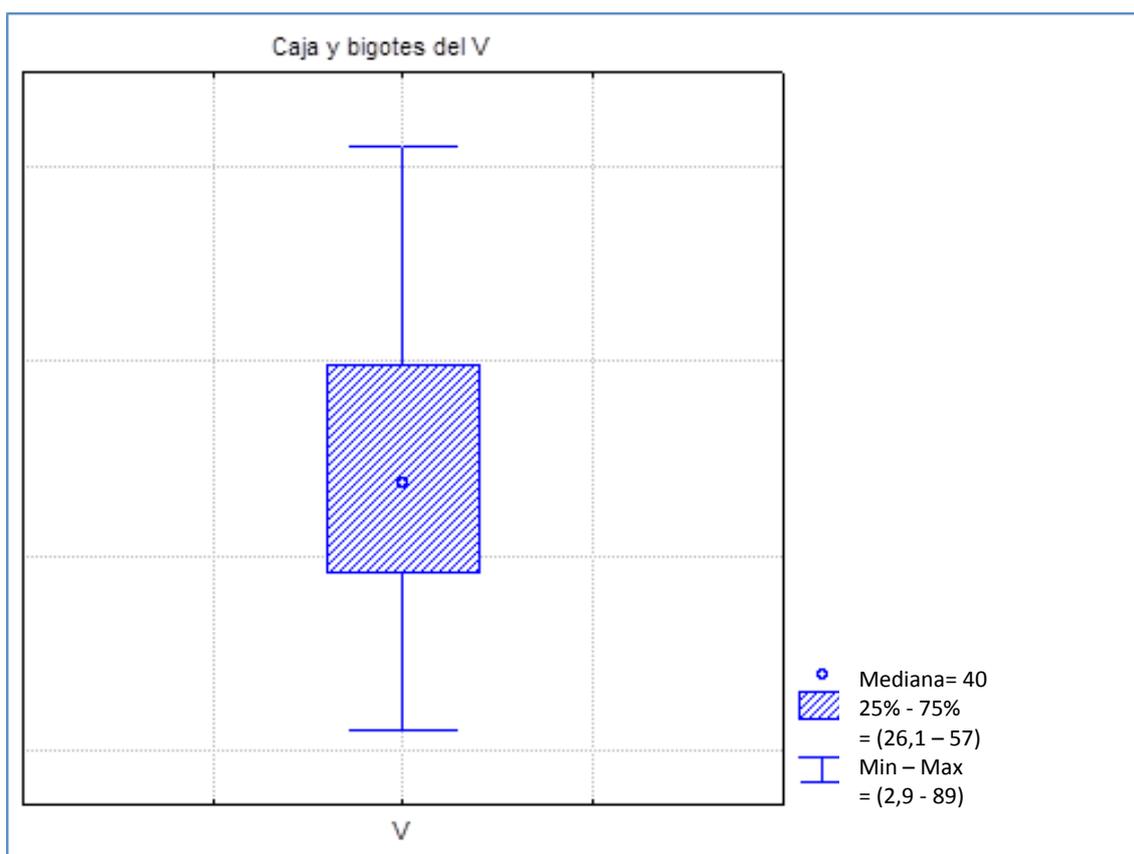


Figura 18. Gráfico de caja y bigote del V.



4.2.1.11 Cobalto

El Co es un elemento magnético relativamente raro. Sus dos estados de valencia son Co (+2) y Co (+3) y ocurre naturalmente como arseniuros, óxidos y sulfuros. Se comporta como otros metales pesados, formando quelatos como el Fe, Mn, Zn y el Cu. Los minerales de Co más frecuentes son cobaltita (CoAsS), skutterudita (CoAs₂₋₃) y eritrita (Co₃(AsO₄)₂·8H₂O), entre otros. El ciclo geoquímico del Co está unido a los del Fe y al del Mn; su distribución está determinada fuertemente por óxidos de Mn y por la presencia de materia orgánica (Föstner y Wittmann, 1981).

La concentración de Co en la corteza terrestre está alrededor de los 25 mg/Kg (Adriano, 1986). Mientras que la obtenida en este estudio fue de 7 mg/Kg con un mínimo de 0,4 y un máximo de 49 mg/Kg. Estos valores están representados gráficamente en la figura 19.

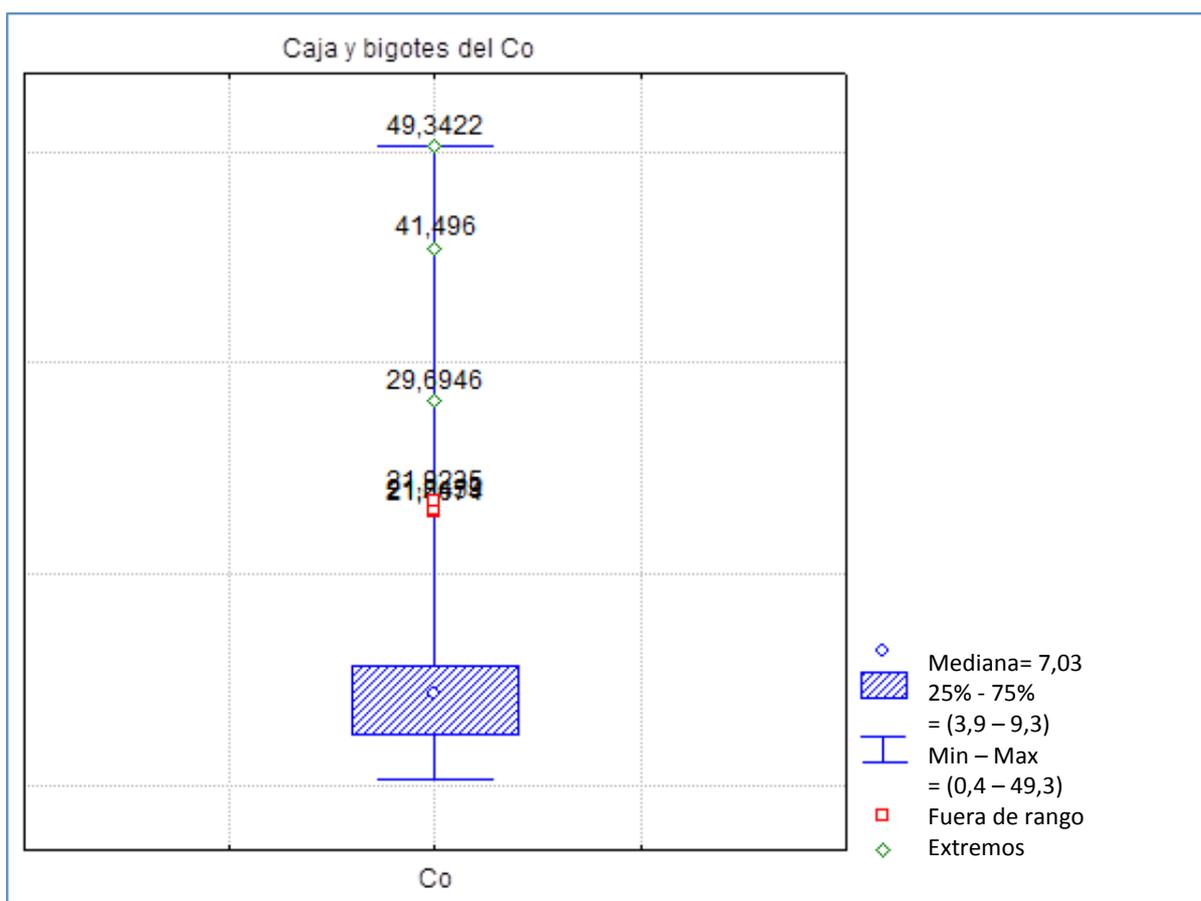


Figura 19. Gráfico de caja y bigote del Co.



4.2.1.12 Molibdeno

El Mo no existe libre en la naturaleza sino en forma de minerales, siendo los más importantes la molibdenita (MoS_2) y la wulfenita PbMoO_4 . Geoquímicamente, este elemento se encuentra principalmente en la naturaleza en forma de molibdato (MoO_4^{2-}). El Mo es fácilmente removido de la columna de agua en ambientes anóxicos - euxínicos, con altas concentraciones de H_2S , de modo que el enriquecimiento de Mo en sedimentos es considerado diagnóstico de condiciones de depositación reductoras (Montero-Serrano *et al.*, 2009).

El Mo se utiliza en la fabricación de aceros especiales y en la producción de tungsteno y de pigmentos; ciertos compuestos de Mo se utilizan como aditivos lubricantes y en la agricultura, para prevenir la carencia de Mo en los cultivos (Schinitman, 2004).

El Mo se encuentra en concentraciones traza en la corteza, en un intervalo de 0,07 y 35 mg/Kg. En este trabajo se obtuvo una concentración de Mo de 10,2 mg/Kg con valores que están entre no detectado a 34,5 mg/Kg, según muestra la figura 20.

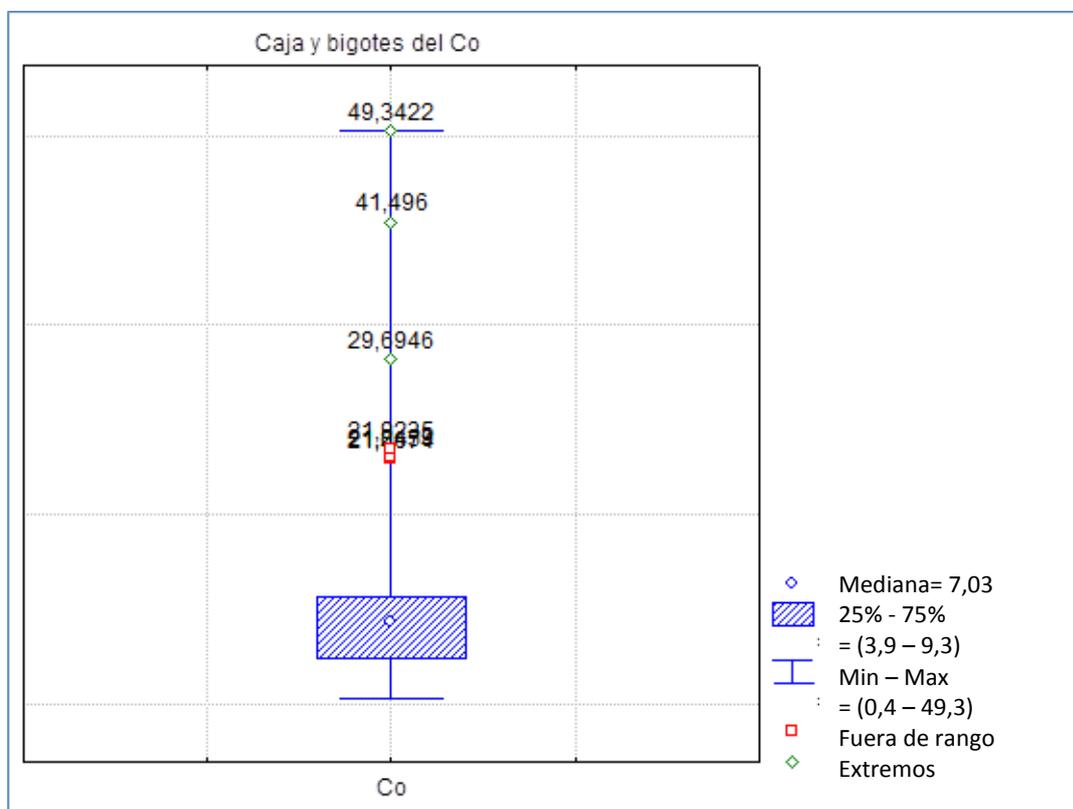


Figura 20. Gráfico de caja y bigote del Mo.



4.2.2 Estado ambiental de los ripios

El estado ambiental de los ripios, de acuerdo a su concentración de metales pesados, se determinó mediante la comparación de las concentraciones obtenida con los valores máximos establecidos por el Decreto 2635 (Gaceta oficial N° 5245, 1998), que clasifica a los desechos sólidos para ser esparcidos o enterrados en los suelos.

La concentración de un elemento a una profundidad dada, se determinó calculando el promedio y la mediana de las concentraciones de dos replicas reales para cada una de las muestras y su respectiva desviación estándar, así como el porcentaje de coeficiente de variación (%CV), esto permite tener una idea de la precisión del método analítico (Skoog *et al.* 2004). En general, se observan valores menores al 10% de %CV, indicando la existencia de una buena precisión de los datos obtenidos, así como en la reproducibilidad del método analítico empleado (Apéndice D).

Por otro lado, la validez del método analítico se obtuvo al determinar las concentraciones de los elementos de interés en el estándar de referencia GBW 07309 Stream Sediment, cuyos valores pueden observarse en la tabla 13 del Apéndice D.

Para determinar un valor representativo de la concentración de los elementos en todo el perfil del pozo, se tomó en cuenta la mediana ya que esta es una medida menos sensible a posibles datos anómalos. Este valor es el que se reporta como la concentración elemental obtenida y el comparado con los reportados en la norma nacional. Esto es posible ya que al final del proceso de perforación, los ripios son dispuestos como una mezcla de todo el desecho extraído del pozo.

En la Tabla 9 se presentan las concentraciones promedios de los metales Ba, Cd, Cr, Pb, Ni, Zn, Cu, Mn, Fe, V, Ag, Co y Mo determinados en las muestras de ripios recolectadas para este trabajo. En dicha tabla también aparecen las concentraciones máximas permitidas por el Decreto 2635 (Gaceta oficial N° 5245, 1998). Asimismo, en el Apéndice C se muestran las concentraciones determinadas para cada una de las muestras de ripios recolectadas del pozo MFE13E.



Tabla 9. Concentraciones promedios obtenidas, valores máximos permitidos y algunos valores importantes.

Elemento	LDm	Conc obtenida (mg/Kg)	Decreto mezcla confinamiento (mg/Kg) ^a	Decreto mezcla esparcimiento (mg/Kg) ^a	Lodo de perforación ^b	Areniscas ^c	Arcillas ^c
Ba	<5	129±65	40000	20000	720 - 449.000	190	2300
Cd	<5	<LD	10	8	0,16 - 54,4	0,02	0,42
Cr	<5	27±2	500	300	0,1 - 5960	35	90
Pb	<10	12±2	500	150	0,4 - 4226	7	80
Ni	<10	11±1	---	---	3,8 - 19,9	2	225
Zn	<5	53±5	500	300	0,06 - 12.270	16	165
Cu	<2	10±3	---	---	0,05 - 307	15	250
Mn	<2	207±23	---	---	290 - 400	390	6700
Fe	<20	14538±425	---	---	0,002 - 27.000	9800	65000
V	<5	40±1	---	---	14 - 28	20	120
Ag	<2	<LD	10	5	---	0,12	0,1
Co	<10	<LD	---	---	---	0,3	74
Mo	<10	10±4	---	---	---	0,2	27

^a Decreto 2635, (1998); ^b Neff, (2005); ^c Turekian y Wedipohl, (1961); LDm: limite de detección del método. ---: valores no reportados.

Atendiendo a los valores de concentración obtenidos para los elementos determinados, se puede indicar que estos siguen una distribución en los ripios del pozo MFE13 E que corresponde a Fe > Mn > Ba > Zn > V > Cr > Cu > Pb ≈ Ni > Mo > Cd, Co, Ag. Dicho comportamiento guarda una relación con la mineralogía de las formaciones perforadas (C. E. C. P. V, 1997).

Las concentraciones determinadas para los metales presentes en los ripios, se encontraron por debajo de los valores máximos permitidos por la norma nacional, Decreto 2635(Gaceta oficial N° 5245, 1998), lo que puede estar indicando que la principal fuente de estos elementos en los ripios es la litología; es decir, que estos elementos son acumulados en minerales como los de arcillas, donde pueden ser retenidos como consecuencia de su gran área superficial (Föstner y Wittmann, 1981) o como minerales pesados en las arenas, y no por la influencia directa del fluido de perforación.



Las mayores concentraciones fueron obtenidas para los metales Fe (14538mg/Kg) y Mn (207mg/Kg), elementos constituyentes de los minerales formadores de las rocas características del área de estudio. En este sentido el Fe se presenta primordialmente en las arenas sideríticas – glauconíticas, en minerales pesados tipo granate – cloritoide y sulfuros como piritita de la Formación Oficina; arenas ferruginosa de la Formación Mesa y arcillitas sideríticas de la Formación Las Piedras. Por su parte, el Mn puede estar asociado a minerales de arcillas, que pueden ser encontrados en las arcillas y matriz arcillosa de algunas arenitas presentes en todas las formaciones abarcadas por el pozo de estudio.

Por su parte, elementos como Ba, Zn, V, Cr, Cu, Pb, Ni y Mo están presentes en concentraciones más bajas, pudiendo estar adsorbidos en la superficie de las arcillas donde suelen acumularse. La presencia de Zn, Cu, Pb, Mo, Ni y V puede asociarse también a sulfuros y a la materia orgánica (Föstner y Wittmann, 1981).

La mayor concentración de V (40 mg/Kg) en relación al Ni (11 mg/Kg) puede relacionarse a condiciones anóxicas - euxínicas, donde el V se encuentra como el ión vanadilo V(IV) el cual puede formar complejos organometálicos muy estables de VO^{2+} dejando al Ni limitado en la formación de complejos organometálicos, formando preferiblemente sulfuro de níquel (Lugo *et al.*, 2008).

El ambiente sedimentario de las formaciones Oficina, Mesa y Las Piedras, puede resumirse según González de Juana *et al.* (1980) como repeticiones de ciclos caracterizados por transgresiones marinas, asociadas a caídas del nivel del mar, con progradaciones de la plataforma, por lo que los episodios marinos son propicios para establecer las condiciones anóxicas – euxínicas. Bajo estas condiciones puede explicarse en parte la presencia de Mo, ya que puede reaccionar para formar tiomolibdatos que posteriormente son adsorbidos por moléculas orgánicas ricas en sulfuros, óxidos de Fe-Mn (nódulos de hierromanganeso) y por sulfuros de hierro (pirita). Además de incorporarse a la estructura de las arcillas. Elementos como Zn, Cu, Pb y Ni pueden estar también asociados a fases de sulfuros (Montero-Serrano *et al.*, 2009).



Adicionalmente, se realizó una comparación de los valores obtenidos con los reportados en la literatura como valores promedios en fuentes naturales como areniscas y arcillas, ya que son los principales constituyentes litogénicos del sistema de estudio.

En la figura 21 se observa que el comportamiento general de los elementos estudiados en las muestras de ripios esta dentro de los valores presentes en las fuentes naturales. Esto permite reafirmar lo señalado con anterioridad, en cuanto a que la principal fuente de estos elementos es de origen natural. Solo Ag presenta un valor en el ripio por debajo de lo reportado para las areniscas y arcillas, esto es debido a que para la mayoría de las muestras se reportaron valores por debajo del límite de detección del método, por lo que no se incluirá en las sucesivas discusiones.

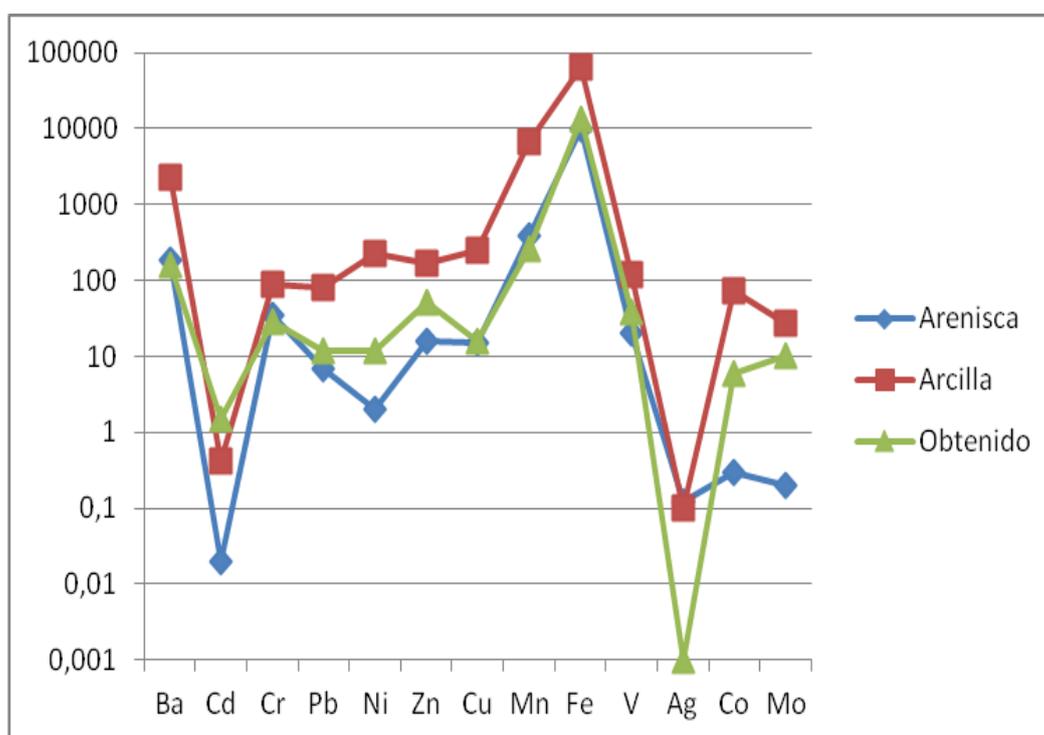


Figura 21. Concentración obtenida comparada con fuentes naturales.

En el mismo orden de ideas, si se comparan estos valores obtenidos con algunos antecedentes como las concentraciones de metales pesados en mezclas de fluidos y recortes de perforación, reportadas por Adewole *et al.* (2010) y las concentraciones obtenidas por Joel y Amajuovi (2009), en sitios de descargas de ripios, son observadas algunas tendencias distintas.



En este sentido, la tabla 10 hace referencia a los resultados obtenidos en este trabajo y a los reportados por Joel y Amajuovi (2009) y Adewole *et al.* (2010). En esta tabla se destacan los elementos Cr, Pb, Zn y Fe, cuyas concentraciones obtenidas son mayores a las reportadas por los dos autores anteriores, tanto en fluido y rípios de perforación como en sitios de descargas de los mismos. Este comportamiento podría atribuirse estas a los fluidos de perforación, donde como fue señalado, pueden estar presentes estos metales, como impurezas en la barita o como minerales pesados, actuando como agentes densificantes de los fluidos.

Tabla 10. Comparación de concentraciones obtenidas con algunos antecedentes.

Elemento	Conc. Obtenida	Joel y Amajuovi(2009)	Adewole (2010)
Ba	129±65	---	---
Cd	<LD	<0,001	---
Cr	27±2	0,10 - 9,80	---
Pb	12±2	---	2,38
Ni	11±1	0,02 - 0,32	---
Zn	53±5	8 - 20,4	5,00
Cu	10±3	44	---
Mn	207±33	---	---
Fe	14538±425	140 - 1010	349,50
V	40±1	---	---
Ag	<LD	<0,001	---
Co	<LD	0,22 - 0,80	---
Mo	10,2±4,1	---	---

Concentraciones en mg/Kg

Por estas razones, es conveniente hacer una evaluación mas detallada de los datos obtenidos, a fin de verificar y proponer el mejor origen posible de estos metales.



4.3 Correlaciones entre las concentraciones de los metales.

Las correlaciones lineales entre pares de elementos dan una idea del comportamiento de uno en función del otro, siendo indicadores de comportamientos similares u origen común.

En esta sección se resumen las correlaciones más significativas, determinadas a partir de la comparación de las concentraciones obtenidas para los elementos de interés en este estudio.

La matriz de correlaciones entre las variables, fue determinada a partir del coeficiente de correlación lineal de Pearson (r) y el coeficiente de determinación (r^2) para un nivel de significancia de 0,001. En el Apéndice G puede observarse los resultados obtenidos durante la aplicación de esta herramienta.

En la tabla 11 están resumidas las correlaciones más significativas (para $p < 0,01$).

Tabla 11. Correlaciones interelementales

	(r)	(r^2)
Fe- Cr	0,89	0,79
Cd-V	0,84	0,71
Ni-Fe	0,82	0,67
V-Ni	0,8	0,64
Cr-V	0,78	0,61
Fe-V	0,76	0,58
Fe-Zn	0,76	0,58
Cr-Ba	0,74	0,55
Cr-Prof	0,74	0,55
Pb-Zn	0,73	0,53
Zn-Cr	0,73	0,53
Cd-Mn	0,72	0,52
V-Mn	0,67	0,45
Mo-Mn	0,61	0,37

Nótese la buena correlación positiva entre los pares de elemento Cr-Fe, Cd-V y Fe-Ni, por tanto una dependencia entre sus concentraciones, indicando que su relación es directamente proporcional; es decir, que una concentración aumenta conforme aumenta la otra. Lo que permite inferir también un origen común para estos elementos.



4.4 Análisis de agrupamiento.

La figura 22 muestra el diagrama de agrupamiento o cluster entre los elementos, tomando en cuenta sus concentraciones a las diferentes profundidades, donde destaca, al realizar un corte a una distancia euclidiana de 11, un fuerte agrupamiento estadístico entre los metales Cr, Ni y Fe en conjunto con Pb y Zn, sugiriendo que los mismos poseen características o comportamiento similar a lo largo de perfil del pozo. Por otro lado, geoquímicamente pueden definirse como elementos litófilos asociados a rocas silisiclásticas de la corteza, como las mencionadas anteriormente del área de estudio.

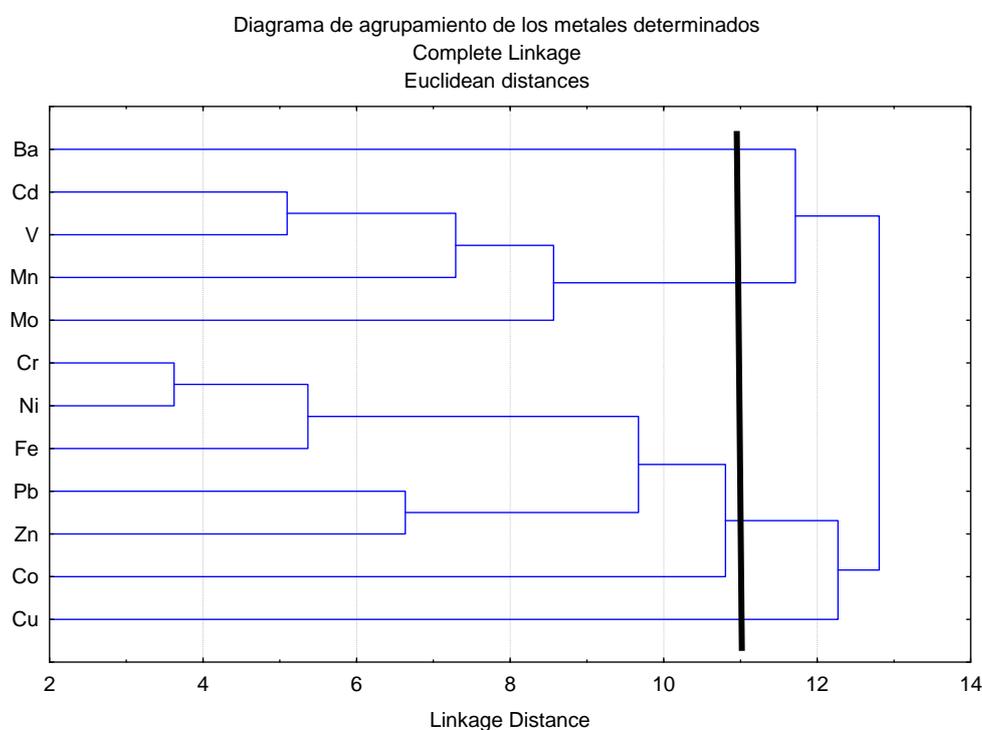


Figura 22. Diagrama de agrupamiento.

Junto al grupo anterior también puede agruparse, aunque de manera más débil, los elementos Mn, Cd, Mo, ya que no presentan una similitud tan fuerte.

El agrupamiento Pb y Zn sugiere un origen común, posiblemente relacionado a sulfuros. Por su parte, el Cu y el Ba presentan el agrupamiento más débil con el resto de los elementos, ya que estos no suelen ser menos comunes en los minerales formadores de las rocas de esta zona.



4.5 Análisis de componentes principales (ACP).

Las correlaciones lineales presentadas en el apartado 4.4 dan una idea de cómo es el comportamiento de un elemento en función de la concentración de otro; sin embargo, éstas representan unas condiciones ideales de linealidad entre dos variables, aplicadas a un sistema natural, donde sabemos que los componentes del mismo no son dependientes de una sola variable, sino que son el resultado de las distintas interacciones y contribuciones que pueden aportar todas los componentes del sistema natural (Davis, 2002). Esto hace propicio un análisis multivariado, donde se tomen en cuenta las contribuciones de todas las variables de nuestro sistema de estudio.

En función de lo expuesto anteriormente, se realizó un análisis multivariado conocido como análisis de componentes principales cuyos resultados son presentados en la tabla 12. Donde el eigenvalues ó autovalor indica la cantidad total de varianza que explica ese factor para las variables consideradas.

De acuerdo a los valores presentados en la tabla 12, resumen del ACP, los primeros 4 factores permiten explicar el 80,23% de la varianza del sistema. En este sentido, el primer factor (axis 1) expresa el 50,93% de la varianza total del sistema, correlacionando los metales Cr, Fe, Cd, Ni, Zn, Co, Pb, Mn, V y Mo. Mientras que el segundo factor (axis 2), engloba el 12,55% de la varianza correlacionando los elementos Fe, Cr, Cd, Mn, Mo y V.

Asimismo, con el tercer componente (axis 3), son correlacionados principalmente Ni, Cd y V; no obstante que con el factor cuatro (axis 4), son correlacionados esencialmente Cr y V, representado entre los dos un 16,77% de la varianza total del sistema.



Tabla 12. Resumen del (ACP).

Eigenvalues	Axis 1	Axis 2	Axis 3	Axis 4
Eigenvalues	6,111	1,506	1,14	0,871
Percentage	50,925	12,548	9,499	7,257
Cum. Percentage	50,925	63,472	72,972	80,229
PCA variable loadings				
	Axis 1	Axis 2	Axis 3	Axis 4
Ba	0,137	-0,009	-0,663	0,364
Cd	0,328	0,327	0,093	-0,056
Cr	0,358	-0,247	0,025	0,073
Pb	0,238	-0,439	-0,219	-0,141
Ni	0,349	-0,151	0,075	0,164
Zn	0,352	-0,165	0,012	-0,116
Cu	0,148	0,118	0,603	0,463
Mn	0,27	0,422	-0,244	-0,218
Fe	0,348	-0,233	-0,016	0,208
V	0,374	0,145	0,116	0,079
Co	0,219	-0,081	0,193	-0,698
Mo	0,197	0,561	-0,152	0,003

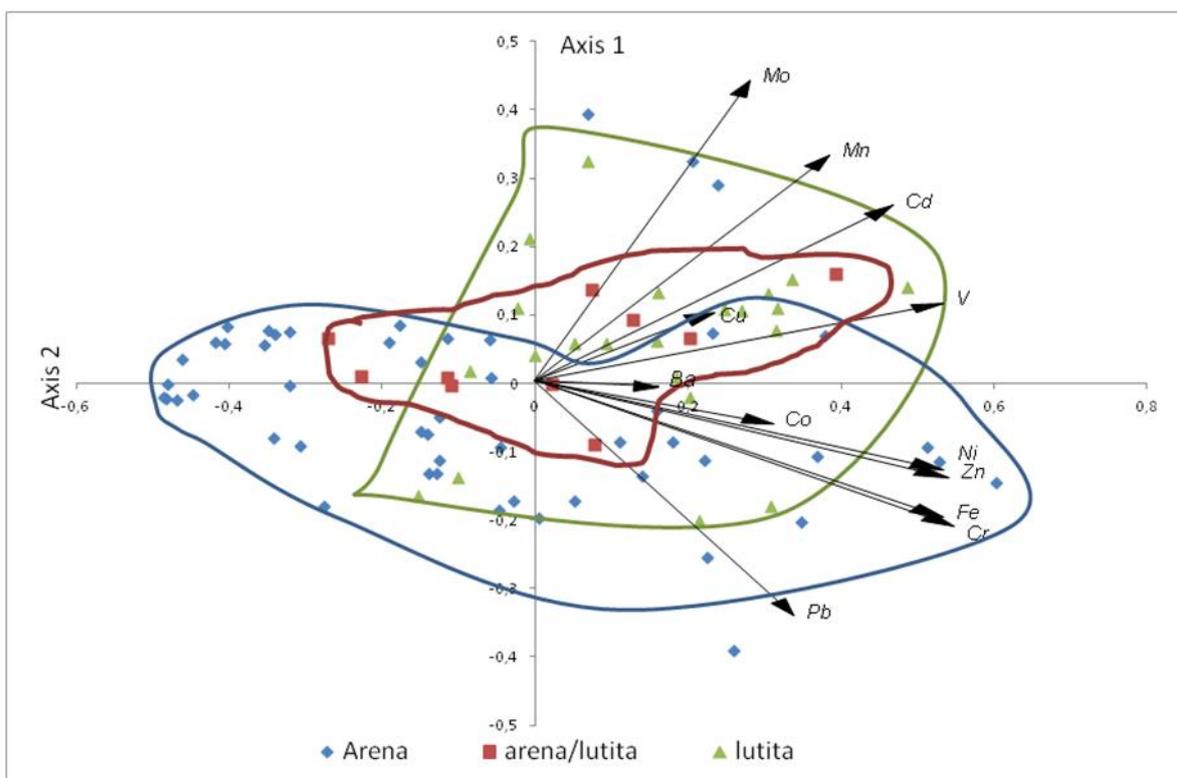


Figura 23. Análisis de componente principal de las concentraciones de metales pesados en las muestras de rípios.



A partir de estos resultados y de la figura 23, que corresponde con el 63,47% de la varianza total del sistema en función de los componentes principales 1 y 2, puede deducirse que la profundidad del punto de muestreo no parece jugar un papel importante en cuanto al contenido de metales pesados en la muestras, ya que los puntos que representan una profundidad distinta a lo largo del perfil de pozo estudiado, no muestran un patrón de distribución, sino que se ubican de manera heterogénea en los cuatro cuadrantes del gráfico.

Por el contrario si se puede establecer cierta relación entre la litología y la concentración de metales. En la figura 23 se encuentran señalados en diferentes colores tres grupos litológicos: arena, arcillas y mezcla arena-arcilla. De estos grupos el que presenta menor influencia de metales pesados corresponde al sector oeste (las ubicadas en el eje negativo del axis 1) del grupo de las arenas. Mientras que las arcillas y la mezcla arena-arcilla, presentan concentraciones de medias a altas. Estos grupos exhiben principalmente altas concentraciones de Mo, Cd y Mn, elementos que suelen estar asociados a las arcillas.

Si bien no existe una separación neta entre los tres grupos litológicos, pueden observarse algunas diferencias. Esto puede deberse a la naturaleza de la muestra, ya que los ripios consisten en una mezcla del material perforado en cierto intervalo y no a una muestra puntual. Esto conlleva a señalar que los elementos y los tres grupos litológicos antes mencionado, pueden estar en una misma muestra, contenidos en distintas proporciones.

Por otro lado, la fuerte correlación entre los elementos Zn y Ni, y en menor medida con el Pb puede estar indicando la presencia de sulfuros; asimismo la correlación Fe y Cr puede estar indicando la presencia de óxidos y minerales pesados, correspondientes con la mineralogía señalada para la zona de estudio. Así como alguna contribución del fluido de perforación, cuya composición no se puede cuantificar al no conocerse los constituyentes exactos del mismo.

González de Juana *et al.* (1980) y el C. E. C. P. V (1997) indican que la litología presente en la zona se caracteriza por la presencia de arenas sideríticas, arcillas y minerales como arcillas, granate, cloritoide y piritita.



4.6 Comportamiento vertical de los metales pesados.

El objetivo principal de esta sección es estudiar la distribución en profundidad de los elementos en el perfil de la secuencia descrita anteriormente para el pozo MFE 13E, resumida en la figura 24, con el propósito de establecer a que nivel pueden estar ocurriendo cambios importantes en cuanto a la concentración de los elementos.

La tendencia general de los datos geoquímicos del sistema bajo estudio, indica que las distribuciones elementales son representativas de la secuencia sedimentaria estudiada, esto al observar que para la mayoría de los elementos los cambios significativos en su concentración están vinculados con cambios en el tipo de sedimentos. Debe resaltarse que debido a sus propiedades, es de esperar que las mayores concentraciones estén asociadas a las arcillas y las menores a las areniscas.

Realizando una evaluación general de los perfiles mostrados en la figura 24, se extrae que la mayoría de los elementos presentan un comportamiento homogéneo, a excepción de Mn, Fe, V y Mo, cuyos perfiles presentan las mayores fluctuaciones en distintos intervalos de profundidad, apreciadas en los picos de sus curvas. Esto puede estar asociado a las distintas fases en la que pueden estar presentes estos elementos, ya sea en los oxihidróxidos de Fe y Mn, en los minerales de arcillas o acomplejado en la materia orgánica, además de fases de sulfuros, donde como se mencionó anteriormente, también puede estar absorbido el Mo.

Otro caso particular lo representa el elemento Ba el cual muestra un comportamiento aparentemente homogéneo en todo el perfil, salvo alrededor de los 1000 pies, así como en el intervalo entre 3400 y 4000 pies, donde se observan picos importantes de alta concentraciones como el de 723,7 mg/Kg y 786,8 mg/Kg a 3783 y 3885 pies, respectivamente. Este comportamiento puede interpretarse como consecuencia de un aporte mayor del fluido de perforación, que como se señaló con anterioridad, suele tener barita ($BaSO_4$) como un componente importante en su formulación.

El resto de los elementos Cd, Cr, Pb, Ni, Zn y Co tienen un comportamiento más uniforme, con fluctuaciones menores correspondientes con los cambios de arena a arcilla y algunos picos en Pb, Zn que puede atribuirse a presencia de sulfuros.



Los cambios geoquímicos significativos en la secuencia reflejados en los máximos, mínimos y desviaciones de las curvas elementales, pueden definir marcadores estratigráficos, de acuerdo a las fluctuaciones más relevantes, y son utilizados en la quimioestratigrafía para establecer quimiofaces que posteriormente permitan hacer inferencias sobre las condiciones físico químicas y de sedimentación, así como comparaciones con la litoestratigrafía y bioestratigrafía (Weissert *et al.*, 2008).

Jorgensen (1986) definió marcadores de primer orden como acontecimientos geoquímicos importantes que tienen lugar en varios elementos, reflejado por una desviación importante en su curva elemental. En la figura 24 se destacan en rojo, cinco marcadores de primer orden (A, B, C, D); asimismo, este autor definió los marcadores de segundo orden a partir de las fluctuaciones menos significativas de un solo elemento o de varios. Análogamente en este trabajo se establecieron dos marcadores secundarios (E, F), demarcados con el color azul en la misma figura.

El marcador de primer orden A, coincide con el límite Cretácico, el cual puede considerarse el límite estratigráfico más importante de las secuencias estudiadas entre el Grupo Temblador del Cretácico y la Formación Oficina del Mioceno. Además, corresponde con un cambio abrupto en la curva del Fe, correspondiente al mayor pico y un aumento importante en las concentraciones de Mn y Mo, pudiendo estar asociado a oxihidróxidos, indicando posiblemente un ambiente de sedimentación bajo condiciones óxicas. Además una fluctuación significativa en la curva del Cr, indicando un aumento importante, que puede estar vinculado al Fe por poseer similar relación carga radio y electronegatividad.

Por su parte, el marcador B corresponde a un pico alto en las curvas de los elementos Pb (40,60 mg/Kg), Zn (139,97 mg/Kg) y de Fe (13741 mg/Kg) alrededor de los cuatro mil pies. Esto puede vincularse con la presencia de una fase de sulfuros, indicando así cambios en las condiciones de oxido-reducción del ambiente de depositación en el que tuvo lugar la formación de esta secuencia.



La presencia de estos sulfuros es confirmada además, con un análisis adicional de microscopía electrónica de barrido que se realizó a ciertas muestras de este estudio, entre ellas la muestra 3255 y 3263 respectivamente correspondiente a una profundidad de 3475 y 3957 pies, y en la cual se confirma la presencia del sulfuro de hierro, pirita (FeS_2), como se observa en la figura 29, 30, 31 y 32 del Apéndice F, correspondientes a la micrografía y espectro EDX de estas muestras.

El marcado de primer orden C, corresponde a un pico de Ba y mínimo en las concentraciones de Cd, Cr, Zn, Mn, Fe, V, Co y Mo lo que puede estar determinado por un cambio en la litología. Este comportamiento se observa alrededor de los 3500 pies donde aumenta la proporción de arena, litología que tiende a acumular concentraciones menores de metales pesados. Por otro lado, el pico de Ba en este marcador puede estar indicando una contribución diferente a la litología y que en nuestro sistema de estudio puede atribuirse al fluido de perforación.

El marcado de primer orden D coincide con el máximo de concentración de Mo cuyo valor es 21,9 mg/Kg, obedece también a cambios significativos en los elementos V y Mn y en menor medida Zn, Ni y Cd que presentan picos de altas concentraciones con respecto al intervalo anterior a los 500 pies. Comparando este comportamiento con la secuencia estratigráfica propuesta, se observa que este aumento es congruente con un aumento en la proporción de arcillas. Antes de este marcador existe un intervalo continuo de arena, donde las concentraciones se mantienen relativamente constantes.

Por otra parte, varios marcadores de segundo orden se presentan en los perfiles estudiados. El más importante de ellos se define sobre la base de un cambio abrupto en la concentración de Ba, que puede estar indicando una vez más, un aporte del fluido de perforación.

Un marcador E, de orden dos, se trazó sobre la base de un cambio de pendiente abrupto en la curva del Cu, correspondiendo con el pico de mayor concentración cuyo valor es 145,1mg/Kg. Valor que se aleja significativamente del comportamiento general que exhibe este elemento en el perfil.



El marcador de segundo orden F, obedece a un pico máximo en las concentraciones de Ba, Cd y Mn. Estos picos son anómalos de acuerdo al comportamiento general de estos elementos en el perfil, ya que no existe un cambio significativo de la litología descrita y a las asociaciones elementales naturales mencionadas anteriormente, por lo que podrían estar asociados al fluido de perforación, ya sea por variación en la formulación del fluido o por un proceso poco eficaz de la separación mecánica entre el fluido y los sólidos, llevada a cabo en el equipo de control de sólidos, una vez que los ripios son llevados a superficie.

4.7. Interpretación general de los resultados.

Los resultados presentados y discutidos en este trabajo, sugieren que los ripios originados de la perforación del pozo MFE13-E consisten en una mezcla de sedimentos tipo arenas y arcillas con algunas impregnaciones de hidrocarburos. Además, presentan para la mayoría de los elementos estudiados, concentraciones que están dentro de los valores considerados naturales, salvo en el caso del Ba que es más sensible a la composición del fluido de perforación. Esto podría permitir asumir las concentraciones obtenidas en este trabajo como valores de fondo de la zona de estudio, ya que no existen otros de referencia.

Adicionalmente, se puede extraer de estos resultados que la secuencia sedimentaria se depositó en periodos alternos entre condiciones óxicas y ocasionalmente anóxicas que propiciaron la formación de fases de sulfuros y acumulación de materia orgánica, así como cambios en la energía del medio definida por los diferentes tamaños de grano descritos.

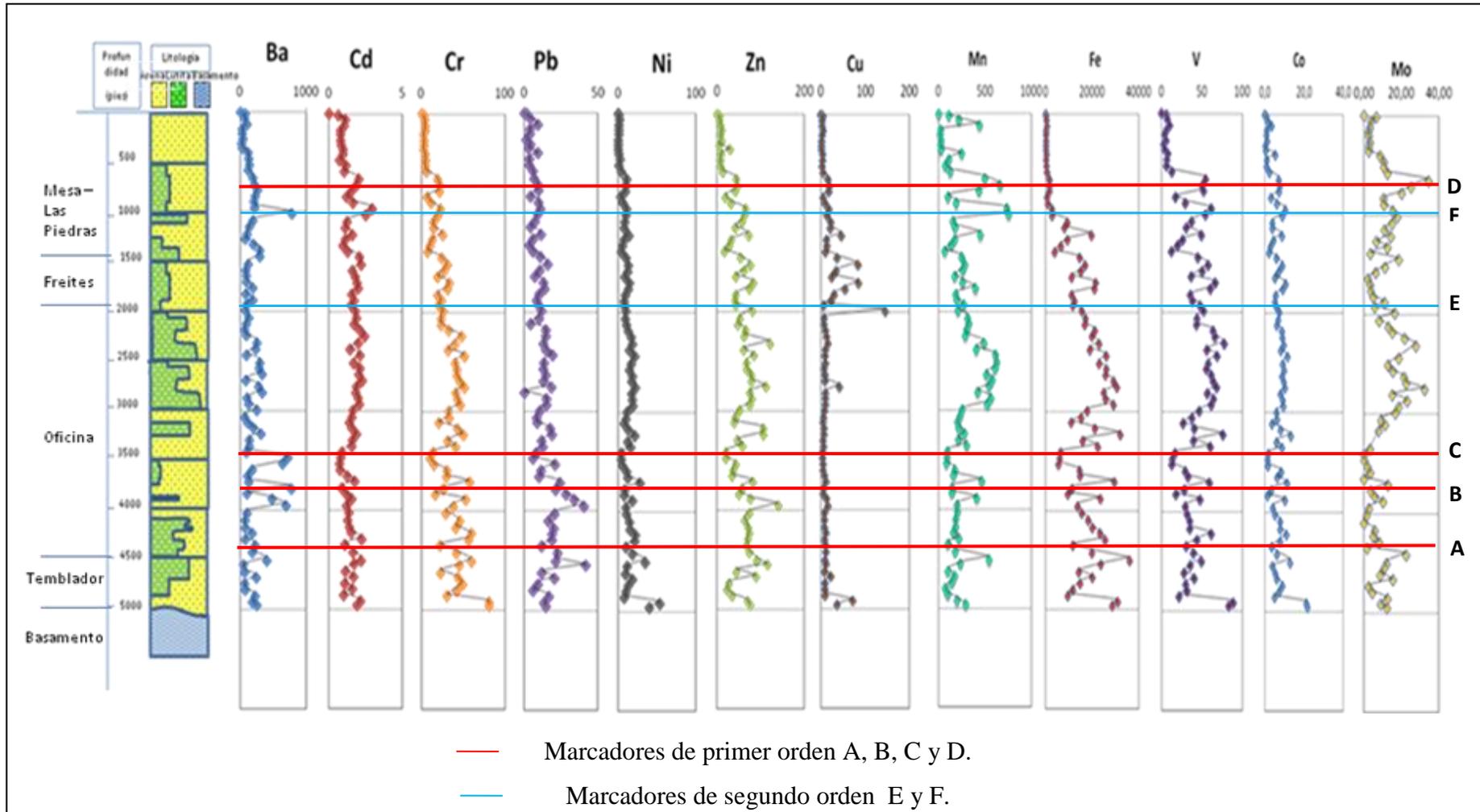


Figura 24. Perfiles de los elementos Ba, Cd, Cr, Pb, Ni, Zn, Cu, Mn, Fe, V, Co y Mo



5. CONCLUSIONES

Tras las evaluaciones de los resultados obtenidos en este estudio se pueden deducir las siguientes conclusiones:

- La abundancia de metales pesados en los rípios de perforación, de acuerdo sus concentraciones, es la siguiente: $Fe > Mn > Ba > Zn > V > Cr > Cu > Pb \approx Ni > Mo > Cd, Co, Ag$.
- La concentración de los metales Ba, Cd, Cr, Pb, Ni, Zn, Mn, Fe, Cu, V, Ag, Co y Mo en los rípios de perforación del pozo MFE13-E, no superan los valores máximos permitidos por la normas nacional (Decreto 2.635) para la disposición final de desechos sólidos en suelos, por lo que su disposición puede representar un bajo riesgo ambiental de acuerdo al contenido de los metales evaluados.
- Los elementos potencialmente tóxicos V, Ni, Mn, Fe Mo, Cu y Co que no están regulados por el Decreto 2635, están presentes en los rípios de perforación del pozo estudiado, en concentraciones dentro de los intervalos considerados naturales.
- Las correlaciones significativas encontradas entre los elementos, sugiere que su introducción a los rípios tiene un origen común, aunque el aporte litológico es el principal, debe prestarse especial atención en los elementos como el Ba que suelen estar presente en las formulaciones de los fluidos de perforación. Así como el Fe y Ni, cuya correlación esta indicando por los menos dos grupos de datos con origen diferente.
- El contenido metálico en los rípios, no presenta variaciones verticales significativas. Solo el Ba exhibe un comportamiento anómalo a los largo del perfil de perforación, atribuible a su presencia en los fluidos de perforación, en forma de barita.



6. RECOMENDACIONES

- Estudiar los elementos As, Se y Hg en estas muestras, debido a que no se pudieron determinar en este trabajo por dificultades analítica.
- Complementar este estudio con el análisis de otros componentes naturales de la zona de estudio, ya sea muestras de agua, rocas o suelos que contribuyan a la elaboración de una línea base ambiental. Así como analizar el fluido de perforación utilizado para conocer en que medida afecta la concentración natural del Ba.
- Realizar estudios de difracción de rayos X para corroborar las fases minerales presentes en estos ripios.
- Los resultados aquí reportados pueden servir de referencia para sugerir una revisión de los valores de metales pesados en los desechos sólidos permitidos por el Decreto 2635, en función de establecer límites más acorde con las características y situación real de las zonas de interés, así como ampliar la lista de elementos regulados.
- Ampliar este estudio a otros elementos que pueden resultar potencialmente tóxicos.
- Analizar elementos radioactivos que pueden estar contribuyendo a la generación de materiales radioactivos de ocurrencia natural (NORM).
- Realizar un análisis de riesgo, en función de las concentraciones encontradas, sobre los efectos a largo plazo que pudiera ocasionar la acumulación de estos ripios en los suelos.



7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aelion, M., Davis, H., Mcdermott, S. and Lawson, A. (2009). Soil metal concentrations and toxicity: associations with distances to industrial facilities and implications for human health. *Science of the total environment*, N° 47, p 2216-2223.

Adewole, G., Adewale, T. and Ufuoma, E. (2010). Environmental aspect of oil and water-based drilling muds and cuttings from Dibi and Ewan off-shore wells in the Niger Delta, Nigeria. *African Journal of Environmental Science and Technology*, Vol. 4, N° 5, pp. 284-292.

Adriano, D. C. (1986). Trace elements in the terrestrial environment. *Springer Verlag*. New York, pp 533

Álvarez, M., Méndez, F. y Chirinos, J. (2007). Estudio ambiental preliminar de los sedimentos de tres embalses de la región centro norte de Venezuela. *Ciencia*, vol. 15, n° 2, p 259-269.

Asociación Regional de Empresas de Petróleo y Gas Natural en Latinoamérica y el Caribe (ARPEL) (2011). Tratamiento y eliminación de desperdicios de perforación de exploración y producción. *Guía ambiental del ARPEL*, N° 4, p. 3-6. <http://www.ingenieroambiental.com/4000/GUIA%2004%20-%20OK-desperdicios-exploracion-arpel.pdf> Consultado septiembre 2011

Bravo, E. (2007). Los impactos de la exploración petrolera en ecosistemas tropicales y la biodiversidad. *Manual de monitoreo ambiental*, N° 71. Acción Ecológica, Quito, Ecuador. http://www.loff.cat/imagenes/destruccion/impactos_explotacionpetroleraesp.pdf

Callender, E. (2003). Heavy metals in the environment – Historical trend. *Treatise on Geochemistry*, vol. 9, p. 67-105

Código Estratigráfico de las Cuencas Petrolíferas de Venezuela (CECPV) (1997). Comité interfilial de estratigrafía y nomenclatura de Venezuela. PDVSA-Intevep.



Tercera edición. Disponible en: <http://www.pdvsa.com/lexico> Consultado septiembre, octubre 2011.

Cox, P. (1997). The element on Earth, inorganic chemistry in the environment. Oxford University Press. New York, 287p.

Davis, J. C. (2002). Statistics and Data Analysis in Geology. Third Edition. Editorial John Wiley and Sons. New York. p11-46, 509-526.

De Freitas, F. (2008). “Distribución de Al, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Zn y Mg en los sedimentos de fondo del Golfete de Cuare, Chichiriviche, estado Falcón”. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela.

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.*

Domingo, J. (1996). Vanadium: A review of the reproductive and developmental toxicity. *Reproductive Toxicology*, vol. 10, N° 3, p. 175-182.

United States Environmental Protection Agency (EPA) (1996), Method 3052, Microwave Assisted Acid Digestion of silicious and organically based matrices. Disponible en: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3052.pdf>

Förstner, U., and Wittmann, G. (1981). Metal Pollution in the Aquatic Environment, Second edition, Editorial Springer-Verlag, New York, p 11-17, 30-57, 134.

Galván, L. y Reyes, R. (2009). Algunas herramientas para la prevención, control y mitigación de la contaminación ambiental. *Universidad, Ciencia y Tecnología*, Vol 53, N° 13, p. 287-294. www.scielo.org.ve/pdf/uct/v13n53/art03.pdf

García, J. (2004). Evaluación de los sedimentos del sistema lagunar Unare-Píritu: metales pesados. Trabajo de Grado. Universidad Central de Venezuela.



González A. (2010). “Composición química y estudio ambiental de los sedimentos del Lago de Valencia. Edo Aragua – Edo. Carabobo”, Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela.

González, Y. (2008). Estudio del estado ambiental de los sedimentos del Embalse Suata, Edo. Aragua”. Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela.

González de Juana, C., Piccard, X. y Pimentel, N. (1980). Geología de Venezuela y sus cuencas petrolíferas. Ediciones Foninves, tomo II, p. 606-608, 643-649, 908-914, 950-954.

Google Earth (2012). Faja Petrolífera del Orinoco. Latitud 9°57'32,34” N Longitud 66°05'51,40” O.

Hernández, H. (2001). “Determinación de Se en ripios de perforación de pozos petroleros por medio de la técnica de ICP-MS”, Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela.

Huertos, E., Romero, A. (2008). Contaminación de suelos por metales pesados. Revista *Macla*, N° 10, pp 48-60. www.ehu.es/sem/macla_pdf/macla10/Macla10_48.pdf

International Petroleum Industry Environmental Conservation Association (IPIECA), International Association of Oil and Gas Producers (OGP), (2009). Guide for drilling fluids and health risk management. Reporte N° 396, 60p.

Instituto Nacional de Estadística (INE) (2007). Informe geoambiental del estado Anzoátegui. p 8-10.

Joel, O. and Amajuoyi, C. (2009). Determination of selected physicochemical parameters and heavy metals in a drilling cutting dump site at Ezeogwu–Owaza, Nigeria. *J. Appl. Sci. Environ. Manage*, vol. 13, N° 2, p. 27- 31



Jorgensen, N. (1986). Chemostratigraphy of Upper Cretaceous Chalk in the Danish Subbasin. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. Vol. 70, No. 3, p 309-317.

Klain, C. y Hurlbut, C.S. (1997). Manual de mineralogía (basado en la obra de J. Dana). Editorial Reverté. Barcelona España, pp 679

Lenntech Water Treatment Solutions, (1998-2009), Metales Pesados, Disponible en: <http://www.lenntech.es/metales-pesados.htm#ixzz0mzi3WprN> Consultado septiembre 2011.

Li, S., Xiao, T., and Zheng, B. (2011). Medical geology of arsenic, selenium and thallium in China. *Science of the total environment*.(s.n.p), p. 10

Lugo P., López L. & Lo Mónaco S. (2008). Asociaciones orgánicas e inorgánicas de elementos indicadores de condiciones redox, en rocas de la localidad tipo del Grupo Guayuta (Formaciones Querecual y San Antonio), cuenca oriental de Venezuela. *Geos* (UCV, Caracas), 39:46-47 + 8 p. en CD.

Mago, Y. (2009). "Concentración de algunos metales pesados, Cu, Pb, Cr, Cd, Fe, Zn Y Mn; en las aguas superficiales de la zona costera adyacente a la ciudad de Cumaná. Trabajo Especial de Grado, Universidad de Oriente.

Martínez, G., Rodríguez, L., y Senior, W. (2002). Especiación de Cd, Zn, Cr, y Pb en sedimentos de la bahía de Bergantín, estado Anzoátegui, Venezuela. *Inteciencia*, vol. 27, N° 4, pp 173-179.

McoCosh, K., Getliff, J. (2003). *Drilling Fluid Chemicals and Earthworm Toxicity*. Manual de M-I L.L.C. 16 p.

Méndez, J, Otahola, V., Pereira., E., Simosa, J., Tellis., L., Zabala, E. (2007). Comparación del desecho de un fluido de perforación base agua no dispersado con la fertilización química en el cultivo de frijol (*Vigna Unguiculata*). *IDESIA*, vol 25, N° 1. p 7-20.



Mendez, M., Rios, C. (2007). Cadmium neurotoxicity. *Environmental toxicology and pharmacology*, N° 23, p 350-358.

Montero-Serrano, J., Martínez, M., Tribovillard, N., Reboulleao, A. y Grabán, G., (2009). Comportamiento geoquímico del molibdeno y sus isotopos en el ambiente sedimentario. Un resumen bibliográfico. *Revista de Biología Marina y Oceanografía*. Vol. 44, n° 2, p 263-275.

Neff, J. (2005). Composition, environmental fates, and biological effects of water based drilling muds and cuttings discharged to the marine environment: a synthesis annotated bibliography. Preparado para Petroleum Environmental Research Forum (PERF) and American Petroleum Institute. Duxbury, MA. 73 p.

Neff, J. (2007). Estimation of Bioavailability of Metals from Drilling Mud Barite. *Integrated Environmental Assessment and Management*, vol 4, N° 2, pp. 184–193.

Pla, L. (1986). Análisis Multivariado: Método de Componentes Principales. Instituto Interamericano de Estadística. Sec. General de la OEA Washington, D.C. p 89.

PDVSA (2005). Manejo de ripios y fluidos de perforación. *Manual de ambiente*, Vol. 3, N° MA 01-02-01, p 3-5.

PDVSA (2010), Informe de gestión anual. Caracas, p. 28, 92

Rodríguez, R. (2001), Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat. España. Tesis Doctoral de la Universidad Politécnica de Cataluña. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10803/6978> Revisado Septiembre 2011.

Salgueiro, M., Zubillaga, M., Lysionek, A., Sarabia, M., Caro, R., De Paoli', T., Hager', A., Weill', R., Boccio', J. (2000). Zinc an essential micro nutrient: a review. *Nutrition Research*, vol. 20, N°. 5, p. 737-755.



Schinitman, N. (2004), Metales pesados, ambiente y salud, *Ecoportal*, Buenos Aires, Argentina. Disponible en:

http://www.ecoportal.net/Temas_Especiales/Contaminacion/Metales_Pesados_Ambiente_y_Salud Revisado en septiembre 2011.

Sharman, S. (1996). Applied Multivariate Techniques. Editorial John Wiley and Sons. New York. p11-12.

Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J. Crouch. (2004), Química Analítica 7ma edición, McGraw-Hill, México

Spiegel, M. (1991). Teoría y problemas de estadística. Editorial McGraw Hill. Panama. p 317.

Spiegel, M. (2001). Estadística. Editorial McGraw-Hill. New York. p 23-28, 115-122.

Terzahgi, C., Buffagni, M., Cantelli, D., Bonfanti, P., Camatini, M. (1998). Physical – Chemicals and ecotoxicological Evaluation of water based drilling fluids used in Italian off shore. *Chemosphere*, vol. 37, N°14-15, p 2859-2871.

Tosiani, T. (2007), Patologías asociadas a la distribución natural de Se, Ca y Mg sobre la corteza terrestre. Revista *Interciencias*, vol. 33, n° 3, p 172-178. www.scielo.org.ve/pdf/inci/v33n3/art05.pdf

Turekian, K., and Wedipohl, K. (1961). Geology Society of America Bulletin, Vol. 72, N° 2, p. 175-192

United States Environmental Protection Agency (EPA) (1996), Method 3052, Microwave Assisted Acid Digestion of silicious and organically based matrices. Disponible en: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3052.pdf>

Vásquez, P., Strubinger, A., Jiménez, M., López, C., Lima, E., González, S., Carias, A., Fraile, R., Pulido, R., y Rodríguez, A. (1999). Evaluación del contenido de Se en



suelos y rípios de perforación del norte de Monagas. Informe técnico PDVSA Intevep, N° INT-6473

Villegas, A., Galván, L. y Reyes, R. (2005). Gestión Ambiental bajo ISO 1401 en Venezuela. Revista *Universidad, Ciencia y Tecnología*, vol. 34, n° 10, p 63-69.

Weissert, H., Joachimski, M. and Sarnthein, M. (2008). Chemostratigraphy. *Newsletters on Stratigraphy*. Vol. 3, N° 42, p 145-178.

Wiederhold, J. (2006). Iron isotope fractionation in soils-from phenomena to process identification. Publicación de la Universidad de Karlsruhe, Alemania.

Young, G. (1956). Geología de las cuencas sedimentarias de Venezuela y de sus campos petrolíferos. Ediciones del Ministerio de Minas e Hidrocarburos, pp. 34, 43-53.

Ziegler, K. (2010). “Distribución espacial y variación estacional del contenido de los metales pesados: Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, y Pb en aguas y peces del Lago de Valencia. Edo Aragua – Edo. Carabobo”, Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela.



8. APÉNDICES

Apéndice A. Método 3052: Digestión ácida asistida por microondas (matrices silíceas y orgánicas)

1.- Alcance y aplicaciones.

Se pueden determinar los siguientes elementos: Al, As, B, Ba, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Hg, Mo, Ni, K, Se, Ag, Na, Ta, Va, Zn en matrices silíceas, orgánicas y complejas. Este método no es apropiado para el uso de lixiviados. Mientras que es adecuado para análisis geológicos, balances de masa, análisis de materiales estándar de referencia que requieren una total descomposición de la muestra.

Proporciona un rápido análisis multielemental a través de espectroscopía de absorción atómica a la llama (FLAA) por sus siglas en inglés, espectroscopía de absorción atómica al vapor frío (CVAA), espectroscopía de absorción atómica en horno de grafito (GFAA), espectroscopía de emisión atómica inductivamente acoplada a plasma (ICP-AES), espectroscopía de masa inductivamente acoplada a plasma (IPC-SM) y otras técnicas de análisis elemental. El objetivo del método es la descomposición total de la muestra con la acertada combinación de ácidos.

2.- Resumen del método.

Una muestra representativa de algo más de 0,5 g es digerida en 9mL de HNO₃, 4mL de HCl y generalmente 1mL de HF por 15 minutos usando calor por microondas. El método permite una gran variedad de combinaciones de ácidos y reactivos que incluye el ácido clorhídrico y el peróxido de hidrógeno. Además permite el incremento de la muestra a un máximo de 1,0 g. La muestra y el ácido son colocados en un envase de polímero inerte adecuado para las altas temperaturas. Estos son sellados y calentados en el sistema de microondas.

La temperatura específica a alcanzar para permitir reacciones es alrededor de 180±5 °C en aproximadamente 5,5 minutos y mantener a esta temperatura por espacio de 9,5 minutos para completar reacciones específicas. Luego de enfriar, el contenido del envase quizás tenga que ser filtrado, centrifugado o dejar reposar y luego decantar, diluir a un volumen y luego analizar por la técnica apropiada.



Apéndice C.

Curvas de calibración

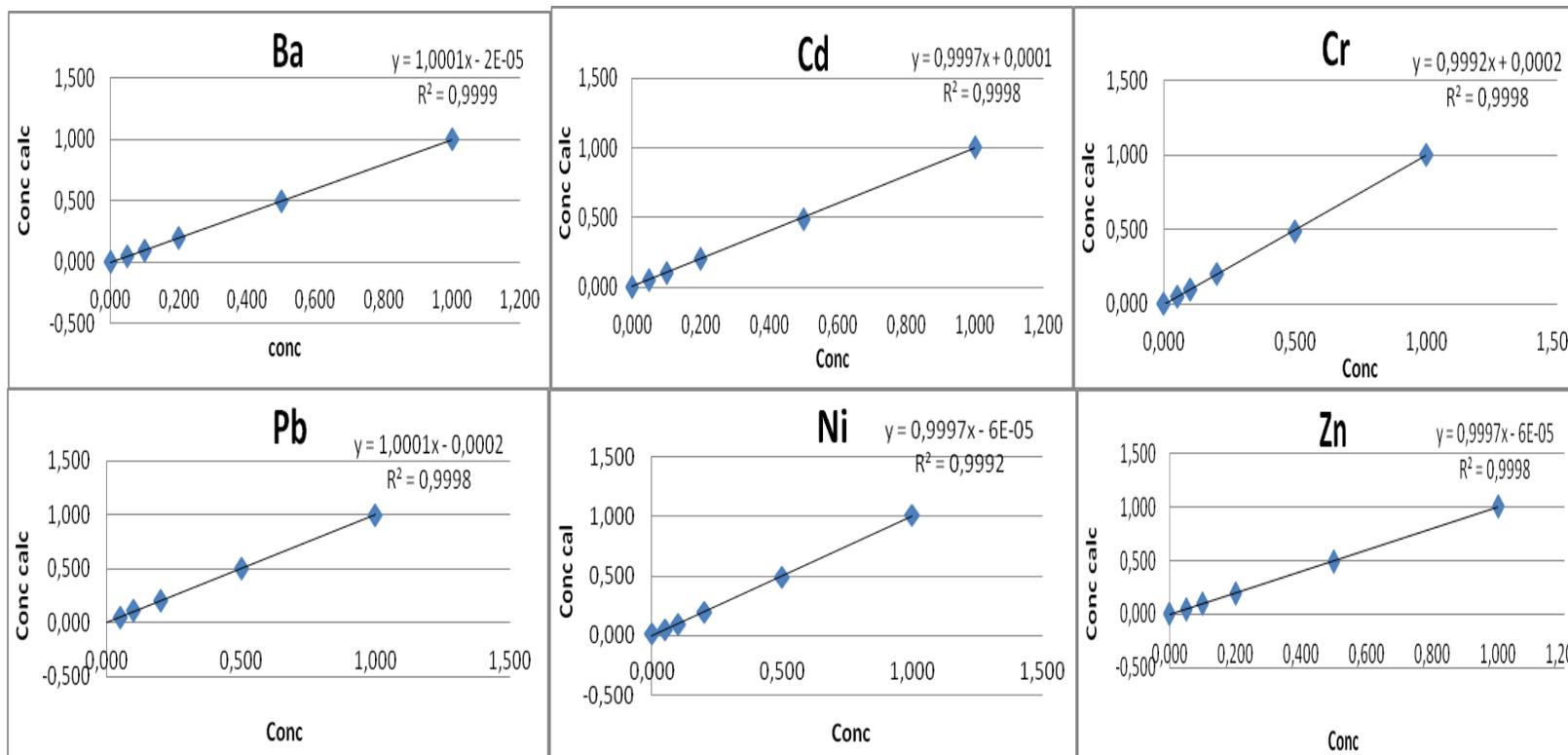


Figura 26. Curvas de Calibración

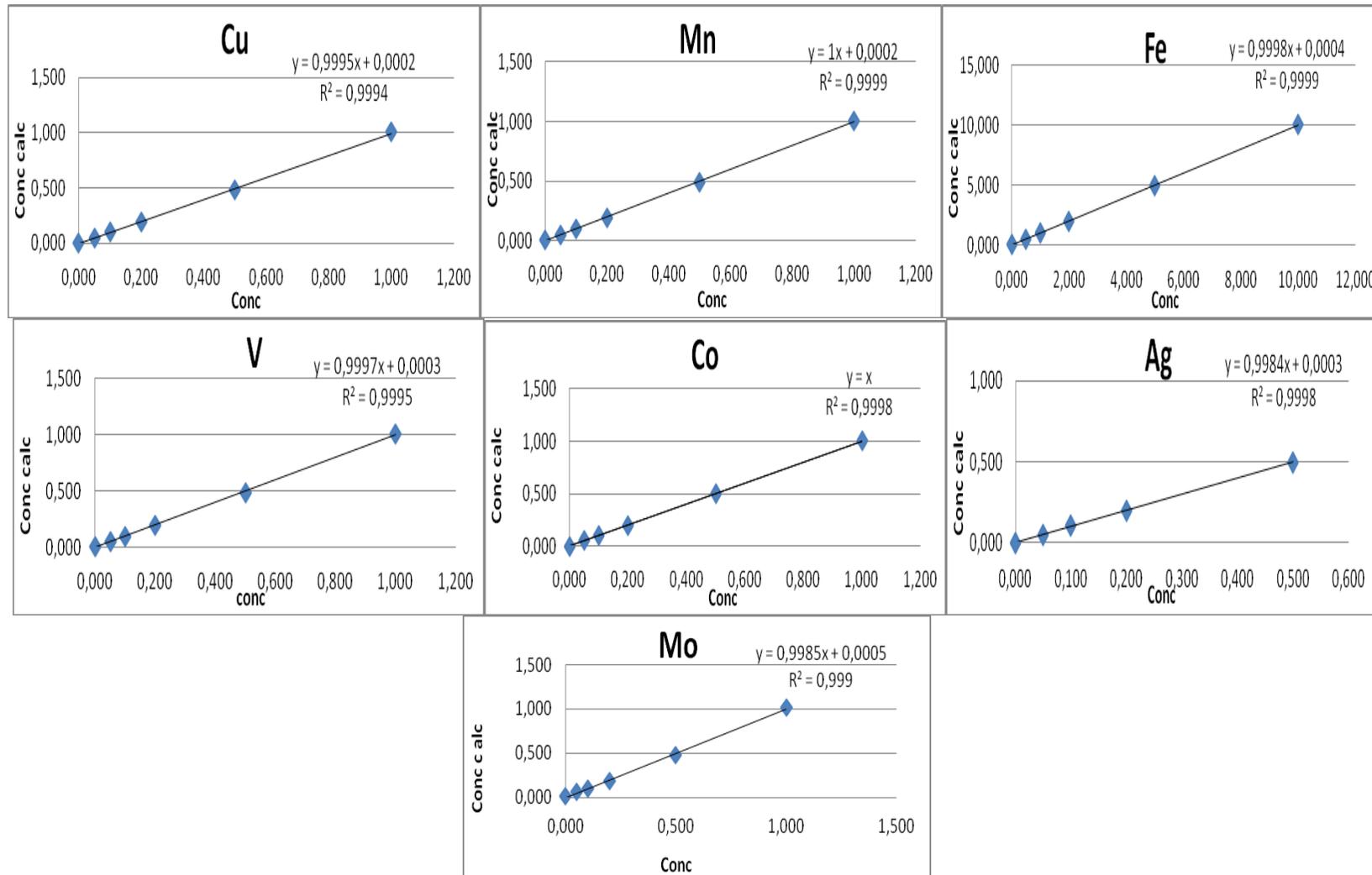


Figura 26. Curvas de Calibración.



Apéndice D.

Validación del método.

Tabla 13. Concentraciones en mg/Kg del estándar de referencia GBW 07309.

ELEMENTOS	MCR GBW 07309		%Er
	OBTENIDA	REAL	
Ba	419,3	430±18	-2,6
Cd	0,3	0,26±0,04	20,0
Cr	76,6	85±7	-9,9
Pb	14,2	23±3	-38,4
Ni	28,5	32±2	-10,8
Zn	69,6	78±4	-10,8
Cu	29,1	32±2	-9,1
Mn	592,0	620±20	-4,5
Fe	3,9	4,86±0,07	-18,8
Al	9,8	10,58±0,10	-7,1
V	91,7	97±6	-5,5
Ag	0,1	0,089±0,010	-22,5
Co	15,4	14,4±1,2	7,2
Mo	0,6	0,64±0,11	-1,7

Porcentaje de error medido como:

$$\%Er = \left[\frac{(V_{\text{medido}} - V_{\text{real}})}{V_{\text{real}}} \right] \times 100$$



Apéndice D. Concentraciones de metales pesados y coeficiente de variación

Tabla 14. Metales pesados (Ba, Cd, Cr, Pb, Ni y Zn) por muestras en mg/Kg y %CV

Profundidad (pies)	Litología	Ba	±Δba	%CV Ba	Cd	±ΔCd	%CV Cd	Cr	±ΔCr	%CV Cr	Pb	±ΔPb	%CV Pb	Ni	±ΔNi	%CV Ni	Zn	±ΔZn	%CV Zn
0		0,217	0,055	25,08	0,0056	0,0019	34,11	0,0106	0,00134	12,73	0,0264	0,0053	20,09	0,01145	0,0012	10,50	0,0209	0,0068	32,48
15	Arena	72,336	15,241	21,07	0,6675	0,1331	19,95	3,2393	0,0370	1,14	1,8247	2,3104	126,62	1,2837	0,1495	11,64	5,5413	0,5576	10,06
60	Arena	65,630	4,697	7,16	1,1226	0,0279	2,48	3,4181	0,7475	21,87	5,7548	2,5988	45,16	1,4718	0,2154	14,63	6,0628	0,5962	9,83
120	Arena	99,253	11,320	11,40	1,0542	0,4407	41,80	4,1012	0,1713	4,18	9,3958	7,1537	76,14	1,3329	0,1527	11,46	8,1936	0,4207	5,13
165	Arena	35,097	4,579	13,05	0,8189	0,1770	21,61	4,2467	0,8219	19,35	3,7843	0,0321	0,85	0,9591	0,1077	11,22	10,7465	10,1305	94,27
210	Arena	33,015	2,997	9,08	0,8143	0,1143	14,04	2,483	0,2215	8,92	3,9923	1,4301	35,82	1,2136	0,2922	24,08	8,5070	1,5859	18,64
270	Arena	40,365	4,008	9,93	0,8133	0,0727	8,94	3,2782	1,2192	37,19	1,2824	1,0920	85,15	0,2002	0,0636	31,79	10,3670	0,8967	8,65
315	Arena	66,801	11,673	17,47	0,848	0,3630	42,80	2,8852	0,6593	22,85	4,2905	0,8487	19,78	6,45309	0,1739	2,69	4,6152	0,0754	1,63
360	Arena	33,447	1,502	4,49	0,9891	0,1085	10,97	2,3943	0,3872	16,17	3,2158	2,5599	79,61	1,0662	0,0936	8,78	29,7092	33,5573	112,95
405	Arena	118,735	1,794	1,51	0,9866	0,0161	1,63	4,1803	1,0421	24,93	9,269	2,8139	30,36	1,67295	0,3953	23,63	9,5523	0,0174	0,18
465	Arena	128,472	20,203	15,73	0,753	0,0566	7,52	4,7973	1,0945	22,82	3,3393	1,7112	51,24	2,83055	0,7760	27,42	7,9389	0,5223	6,58
525	Arena	133,892	17,484	13,06	1,181	0,0439	3,72	4,1093	0,8269	20,12	3,4801	0,8148	23,41	0,9366	0,3214	34,31	8,3312	0,7961	9,56
585	Arena	121,810	30,695	25,20	1,0364	0,2507	24,19	5,7688	0,2197	3,81	5,8952	0,5806	9,85	4,2082	0,9671	22,98	12,7970	2,7981	21,87
660	Arena	189,308	7,397	3,91	2,0591	0,0202	0,98	18,991	1,9298	10,16	6,8146	0,9601	14,09	10,7448	0,9684	9,01	44,2911	1,4666	3,31
725	arcilla	214,564	29,564	13,78	1,8689	0,0851	4,56	21,6769	0,3509	1,62	9,5744	5,6344	58,85	10,0118	0,3440	3,44	46,0477	5,5055	11,96
780	arcilla	263,363	98,680	37,47	1,5747	0,0337	2,14	21,4905	0,0845	0,39	9,6242	0,4197	4,36	9,2032	0,1765	1,92	41,2133	0,9236	2,24
840	Arena	223,200	28,146	12,61	1,2207	0,0653	5,35	6,6599	0,3525	5,29	4,4952	0,9923	22,07	3,1805	0,3707	11,66	18,4088	0,8193	4,45
900	Arena	212,206	24,777	11,68	1,6433	0,0253	1,54	11,4909	0,9661	8,41	9,6994	3,8106	39,29	6,2385	0,1455	2,33	31,9236	0,3290	1,03
960	Arena	220,644	79,381	35,98	2,9517	0,1503	5,09	22,6096	1,3859	6,13	11,0519	4,8341	43,74	10,927	0,6334	5,80	65,4011	0,9850	1,51
1020	Arena	192,402	2,026	1,05	2,515	0,4943	19,66	19,9597	1,1404	5,71	9,275	2,4703	26,63	10,0937	0,5862	5,81	62,6298	1,1396	1,82
1090	Arena	193,836	113,515	58,56	1,2343	0,2792	22,62	14,1556	0,5621	3,97	7,2843	6,7783	93,05	8,6482	0,2444	2,83	56,2838	2,5944	4,61



Determinación de los metales pesados Ba, Cd, Cr, Pb, Ni, Zn, Mn, Fe, V, Ag, Co y Mo en ripios de la FPO



Profundidad (pies)	Litología	Ba	±Δba	%CV Ba	Cd	±ΔCd	%CV Cd	Cr	±ΔCr	%CV Cr	Pb	±ΔPb	%CV Pb	Ni	±ΔNi	%CV Ni	Zn	±ΔZn	%CV Zn
1150	Arena	138,964	10,480	7,54	1,1122	0,0044	0,39	14,0407	0,5387	3,84	4,1945	0,9267	22,09	7,82	1,2431	15,90	40,9586	0,7022	1,71
1225	are/arcill	104,913	23,410	22,31	1,5962	0,3636	22,78	25,7288	0,1244	0,48	11,4668	1,7301	15,09	13,8201	0,1432	1,04	72,0234	1,0463	1,45
1270	are/arcill	79,246	20,264	25,57	1,1432	0,0967	8,46	12,831	0,5888	4,59	5,9081	1,4453	24,46	7,4395	0,1279	1,72	32,3733	1,5002	4,63
1330	are/arcill	196,381	77,740	39,59	0,9555	0,5354	56,04	10,1336	0,1187	1,17	3,3604	1,9902	59,23	5,5492	0,8590	15,48	27,7098	0,7879	2,84
1390	arena	299,987	326,523	108,85	1,2799	0,1689	13,20	7,034	0,4216	5,99	5,8762	2,2494	38,28	3,8715	0,4227	10,92	16,4879	0,4532	2,75
1450	are/arcill	293,060	184,004	62,79	2,0774	0,2367	11,39	24,0271	0,6925	2,88	11,2182	2,3969	21,37	9,9506	1,1490	11,55	52,8602	0,1773	0,34
1525	are/arcill	120,788	63,519	52,59	2,2031	0,0632	2,87	31,3306	0,6121	1,95	16,2003	1,4643	9,04	13,0888	0,4270	3,26	75,7114	1,4710	1,94
1585	are/arcill	82,371	1,184	1,44	1,6143	0,0895	5,55	26,6435	0,6121	2,30	10,6982	4,6555	43,52	12,3738	2,8064	22,68	62,1681	7,5387	12,13
1645	are/arcill	93,223	16,111	17,28	1,7948	0,0202	1,13	18,7949	0,1809	0,96	7,4836	0,7830	10,46	8,2724	0,3877	4,69	42,8414	1,5358	3,58
1705	arcilla	95,982	25,009	26,06	1,9109	0,0904	4,73	33,4254	0,0928	0,28	13,0628	1,4745	11,29	14,3028	1,6459	11,51	82,9416	2,1852	2,63
1765	arcilla	187,324	145,424	77,63	2,0014	0,1407	7,03	30,8516	2,2070	7,15	14,1355	5,1584	36,49	13,173	1,4752	11,20	73,7788	6,5085	8,82
1825	are/arcill	81,695	25,292	30,96	1,5529	0,1763	11,35	19,0054	0,2722	1,43	10,2519	1,0134	9,89	8,9323	0,0899	1,01	42,9061	1,1256	2,62
1885	arena	194,553	199,286	102,43	1,7418	0,0189	1,08	24,1619	6,6323	27,45	8,49	1,5797	18,61	7,5777	0,8064	10,64	40,8693	0,3815	0,93
1930	arcilla	98,371	62,117	63,15	1,5293	0,0407	2,66	20,2689	0,7241	3,57	9,9756	1,5840	15,88	8,3028	1,0571	12,73	42,8652	0,5689	1,33
1990	arcilla	74,977	7,648	10,20	1,7911	0,2261	12,63	25,7435	0,0479	0,19	12,0128	1,7712	14,74	10,2182	1,6172	15,83	80,7989	0,2594	0,32
2065	arcilla	129,722	123,554	95,25	1,872	0,1860	9,93	23,1169	0,1110	0,48	10,4134	0,3249	3,12	9,0205	0,0808	0,90	52,5076	9,4138	17,93
2125	arcilla	95,446	30,334	31,78	1,731	0,3587	20,72	22,9387	0,4062	1,77	4,4779	4,7692	106,50	10,71	0,2809	2,62	47,6137	0,8935	1,88
2185	arcilla	62,882	2,174	3,46	2,1355	0,0097	0,45	32,3053	0,7700	2,38	14,7362	4,7536	32,26	12,7053	1,0055	7,91	65,0767	0,0723	0,11
2245	arcilla	89,843	26,772	29,80	2,4379	0,4748	19,47	47,7256	7,2563	15,20	14,954	1,5968	10,68	16,6113	0,2918	1,76	61,4143	2,8825	4,69
2320	are/arcill	256,407	131,524	51,30	2,0128	0,4923	24,46	40,3894	2,7046	6,70	13,2491	1,8190	13,73	18,2596	0,5756	3,15	120,6821	1,2825	1,06
2380	are/arcill	235,866	157,935	66,96	1,455	0,1288	8,85	31,9157	0,9026	2,83	14,8831	0,8886	5,97	14,6713	0,0076	0,05	60,2106	1,8325	3,04
2440	arena	96,391	26,167	27,15	2,1135	0,0469	2,22	51,4948	0,1876	0,36	19,2458	1,7419	9,05	21,1173	0,6206	2,94	84,2673	5,1303	6,09
2515	arena	301,464	243,475	80,76	1,6955	0,3891	22,95	39,931	1,2772	3,20	13,3868	0,9370	7,00	16,4581	0,2078	1,26	67,3590	0,4336	0,64
2575	arcilla	286,005	165,378	57,82	2,1084	0,0836	3,96	41,9882	1,8094	4,31	13,3451	1,6663	12,49	14,6437	0,3224	2,20	67,5262	0,7034	1,04
2635	arcilla	331,231	342,518	103,41	2,0593	0,2866	13,92	42,3563	1,6495	3,89	15,0139	2,0379	13,57	18,0093	1,6778	9,32	78,5472	0,3099	0,39



*Determinación de los metales pesados Ba, Cd, Cr, Pb, Ni, Zn, Mn, Fe, V,
Ag, Co y Mo en ripios de la FPO*



Profundidad (pies)	Litología	Ba	±Δba	%CV Ba	Cd	±ΔCd	%CV Cd	Cr	±ΔCr	%CV Cr	Pb	±ΔPb	%CV Pb	Ni	±ΔNi	%CV Ni	Zn	±ΔZn	%CV Zn
2695	arcilla	84,287	4,779	5,67	2,2983	0,4184	18,20	45,95	4,8768	10,61	13,1625	4,1178	31,28	17,7958	0,1283	0,72	77,7056	1,9947	2,57
2755	arcilla	280,601	275,957	98,34	1,8959	0,1580	8,34	51,311	5,5704	10,86	18,4526	6,8613	37,18	21,9669	3,3135	15,08	111,4873	10,2033	9,15
2815	arcilla	31,904	2,458	7,70	1,8325	0,2586	14,11	41,1041	1,3117	3,19	0,00943	0	0,00	17,8412	1,0693	5,99	74,4713	2,2881	3,07
2875	arcilla	106,313	29,142	27,41	1,9942	0,1003	5,03	42,5562	2,1032	4,94	15,2128	4,0983	26,94	18,2912	0,3391	1,85	79,0384	5,1108	6,47
2935	arcilla	131,567	93,283	70,90	2,0928	0,0571	2,73	46,6946	0,5774	1,24	15,139	1,1472	7,58	19,2619	0,4067	2,11	74,6692	0,9833	1,32
2995	arcilla	254,429	254,020	99,84	1,6462	0,4065	24,70	32,3946	1,9599	6,05	10,7738	0,1826	1,69	11,726	1,3393	11,42	51,1171	3,5764	7,00
3065	arena	66,927	27,711	41,40	1,5871	0,0169	1,06	33,0517	9,1230	27,60	8,4119	2,7179	32,31	10,1303	0,2239	2,21	41,2397	0,6105	1,48
3115	arena	107,052	73,241	68,42	1,408	0,1063	7,55	20,8065	0,0422	0,20	8,8086	3,2661	37,08	8,1663	1,2718	15,57	38,3810	1,5855	4,13
3175	arena	200,046	137,965	68,97	1,5836	0,1964	12,40	43,015	1,0777	2,51	17,607	0,7593	4,31	12,9298	1,4445	11,17	105,3746	1,5273	1,45
3235	arena	313,718	238,557	76,04	1,896	0,0384	2,02	49,6005	1,7330	3,49	18,9147	1,6528	8,74	21,183	0,1532	0,72	105,8345	3,4466	3,26
3295	arena	141,442	65,403	46,24	1,6196	0,0582	3,59	31,0891	4,3653	14,04	11,9538	0,5507	4,61	12,4593	0,7239	5,81	46,5238	0,3429	0,74
3355	arena	135,512	38,786	28,62	1,5874	0,3601	22,68	40,8527	0,7364	1,80	12,8987	3,8775	30,06	16,4021	1,5182	9,26	58,5998	4,9316	8,42
3415	arena	89,752	69,830	77,80	0,907	0,5534	61,01	13,7523	1,5170	11,03	7,9888	1,8060	22,61	4,1486	1,1720	28,25	19,3734	0,4813	2,48
3475	arena	143,347	3,877	2,70	0,7959	0,0218	2,75	9,7533	0,3023	3,10	5,8854	0,6643	11,29	3,7926	0,6363	16,78	19,7583	4,9618	25,11
3535	arena	201,224	18,823	9,35	0,7278	0,5102	70,10	14,736	1,7654	11,98	21,1194	5,6808	26,90	5,4405	0,1218	2,24	42,2593	3,3840	8,01
3598	arena	184,801	157,592	85,28	0,7588	0,2978	39,25	30,0587	0,1281	0,43	11,5421	1,2213	10,58	10,7358	0,6290	5,86	36,6735	2,6852	7,32
3655	arena	111,463	2,513	2,25	1,2506	0,0294	2,35	29,6569	0,6211	2,09	10,4213	0,4545	4,36	12,1263	0,1807	1,49	33,6436	2,7342	8,13
3715	arena	129,174	40,332	31,22	1,7547	0,1425	8,12	57,4848	2,1747	3,78	24,2355	0,1217	0,50	28,1921	2,1435	7,60	81,9000	0,5692	0,70
3783	arena	723,687	144,072	64,41	0,8749	0,1854	21,19	26,2043	0,8040	3,07	21,429	0,6738	3,14	8,5634	1,1613	13,56	57,3541	3,6252	6,32
3836	arcilla	104,229	61,765	59,26	1,1544	0,2565	22,22	16,1596	0,2335	1,44	28,6767	0,1347	0,47	7,5781	1,8566	24,50	50,1900	4,5391	9,04
3885	arcilla	786,800	252,782	65,35	1,5669	0,0817	5,21	52,5701	1,2473	2,37	34,1185	8,5016	24,92	18,0042	1,1346	6,30	76,3929	0,0672	0,09
3957	arena	67,060	15,946	23,78	1,2153	0,0677	5,57	37,6793	0,5122	1,36	40,6027	5,2515	12,93	10,2108	0,7976	7,81	139,9667	1,0704	0,76
4029	arena	102,420	36,373	35,51	1,3592	0,4935	36,31	29,1404	0,0839	0,29	20,7947	3,3914	16,31	11,0266	0,8369	7,59	73,9998	1,3046	1,76
4101	arena	75,381	5,902	7,83	1,3046	0,1464	11,23	45,5131	0,5531	1,22	16,5909	3,7318	22,49	14,5702	0,4033	2,77	62,1948	0,7516	1,21
4176	arena	75,483	8,174	10,83	1,394	0,0972	6,97	40,9871	1,0334	2,52	20,0275	1,1713	5,85	15,5498	0,6550	4,21	70,9235	2,2781	3,21



Determinación de los metales pesados Ba, Cd, Cr, Pb, Ni, Zn, Mn, Fe, V, Ag, Co y Mo en rípios de la FPO



Profundidad (pies)	Litología	Ba	±Δba	%CV Ba	Cd	±ΔCd	%CV Cd	Cr	±ΔCr	%CV Cr	Pb	±ΔPb	%CV Pb	Ni	±ΔNi	%CV Ni	Zn	±ΔZn	%CV Zn
4230	arcilla	181,752	131,307	72,25	1,5296	0,2753	18,00	59,6969	0,9356	1,57	18,9418	6,5334	34,49	22,157	0,8844	3,99	73,1260	1,2347	1,69
4296	arena	77,825	32,860	42,22	2,2512	0,1900	8,44	56,1165	2,0945	3,73	18,9257	1,5616	8,25	21,5287	1,7603	8,18	70,0233	3,2098	4,58
4353	arena	229,043	121,521	53,06	1,0975	0,1047	9,54	21,9953	0,4263	1,94	11,9243	2,3759	19,93	9,7316	3,8350	39,41	67,9832	0,1763	0,26
4427	arena	178,392	146,555	82,15	1,6335	0,1416	8,67	41,4045	1,2564	3,03	22,8079	3,0606	13,42	18,1133	0,5974	3,30	73,3817	10,8392	14,77
4509	arena	517,412	88,595	17,12	2,2154	0,2058	9,29	59,9776	5,1593	8,60	21,3129	1,6683	7,83	35,2038	1,0480	2,98	90,4097	4,3093	4,77
4547	arena	52,982	17,580	33,18	1,736	0,2856	16,45	45,3065	1,6031	3,54	42,0441	1,9633	4,67	11,5338	0,8537	7,40	114,8652	1,1207	0,98
4624	arena	64,601	19,633	30,39	1,1252	0,0709	6,30	22,6585	0,7621	3,36	11,881	1,4709	12,38	9,5969	1,7522	18,26	43,7662	0,8294	1,90
4674	arena	244,995	192,745	78,67	1,6761	0,3173	18,93	43,9207	3,1451	7,16	20,5012	2,1849	10,66	18,3097	1,3458	7,35	88,8434	16,7915	18,90
4740	arcilla	67,481	3,320	4,92	1,0816	0,0659	6,09	48,8961	2,8284	5,78	9,3861	5,0383	53,68	13,1805	0,4937	3,75	26,8015	0,1224	0,46
4800	arena	78,039	2,578	3,30	1,6015	0,4649	29,03	42,435	1,6023	3,78	5,985	3,1149	52,05	10,1593	1,6938	16,67	21,8384	0,0291	0,13
4860	arena	222,996	13,995	6,28	1,0301	0,3407	33,07	30,3861	2,7943	9,20	16,8321	0,4413	2,62	8,1082	0,1706	2,10	33,9286	1,9718	5,81
4920	arena	178,695	7,455	4,17	2,1682	0,2104	9,71	80,3447	4,0261	5,01	13,6767	2,2813	16,68	54,0109	0,7657	1,42	69,5215	5,4441	7,83
4958	arena	251,701	16,386	6,51	1,9377	0,2475	12,77	80,4213	1,0606	1,32	14,8818	1,2302	8,27	40,1145	0,8640		75,9865	0,3765	0,50

Tabla 14. Metales pesados (Cu, Mn, Fe, V, Ag, Co y Mo) por muestras en mg/Kg y %CV. (Continuación)

Profundidad (pies)	Litología	Cu	±Δcu	%CV Cu	Mn	±ΔMn	%CV Mn	Fe	±ΔFe	%CV Fe	V	±ΔV	%CV V	Ag	±Δ Ag	Co	±Δ Co	%CV Co	Mo	±Δ Mo	%CV Mo
0		0,0089	0,0012	13,51	0,0072	0,0004	4,91	0,0251	0,0097	38,67	0,0053	0,0018	33,35	-0,0011	0,0001	0,0014	0,0003	20,20	0,0075	0,0001	0,95
15	Arena	4,7901	1,9631	40,98	109,5493	1,0035	0,92	233,4251	35,3778	15,16	6,1082	0,9777	16,01	0,0797	0,6121	0,9113	0,2403	26,38	6,6505	1,3628	20,49
60	Arena	2,9285	0,1515	5,17	220,4963	134,3089	60,91	327,3364	30,9487	9,45	7,3963	0,7439	10,06	0,2502	0,3440	1,5532	0,9503	61,18	3,7423	0,6273	16,76
120	Arena	3,3399	0,3891	11,65	440,7479	160,0003	36,30	460,5321	46,2722	10,05	10,163	1,5942	15,69	0,1473	0,0561	3,4787	0,9265	26,63	3,1907	0,4379	13,72
165	Arena	5,7575	3,7646	65,39	23,1019	1,3573	5,88	144,6634	4,5198	3,12	6,0323	0,1077	1,79	0,1606	0,2814	1,0742	0,0995	9,26	2,3677	0,0491	2,07
210	Arena	3,4714	0,1800	5,18	17,9225	3,5966	20,07	115,9572	15,5670	13,42	4,1712	0,3486	8,36	-0,0411	0,0750	0,9278	0,1752	18,88	2,5574	0,0753	2,94



Determinación de los metales pesados Ba, Cd, Cr, Pb, Ni, Zn, Mn, Fe, V, Ag, Co y Mo en ripios de la FPO



Profundidad (pies)	Litología	Cu	±Δcu	%CV Cu	Mn	±ΔMn	%CV Mn	Fe	±ΔFe	%CV Fe	V	±ΔV	%CV V	Ag	±Δ Ag	Co	±Δ Co	%CV Co	Mo	±Δ Mo	%CV Mo
270	Arena	2,2975	0,1001	4,35	26,535	1,9535	7,36	154,6842	2,5913	1,68	5,7568	0,2445	4,25	-0,0903	0,4622	1,2895	0,1177	9,13	3,1606	0,1376	4,35
315	Arena	1,6455	0,0552	3,35	19,5442	5,2853	27,04	86,6315	12,3096	14,21	2,9506	0,4859	16,47	-0,0733	0,2163	0,4215		0,00	2,6550	0,6308	23,76
360	Arena	1,871	0,0854	4,57	26,915	4,1889	15,56	97,7890	8,5156	8,71	3,8154	0,0280	0,73	0,0453	0,3223	0,5967		0,00	2,5614	0,4426	17,28
405	Arena	3,7508	0,2224	5,93	246,9265	3,0804	1,25	335,7064	4,0845	1,22	8,2122	0,3063	3,73	0,1616	0,1607	5,5394	0,4286	7,74	8,6479	0,0687	0,79
465	Arena	4,3416	0,7879	18,15	111,4443	9,2309	8,28	221,1820	12,5214	5,66	6,965	1,0457	15,01	-0,0665	0,1883	1,2014	0,0089	0,74	10,7010	0,7650	7,15
525	Arena	2,9455	0,0486	1,65	72,4559	3,3139	4,57	268,3787	69,4629	25,88	6,4664	0,8519	13,17	0,0824	0,0593	0,8743	0,2260	25,85	10,7815	0,6241	5,79
585	Arena	5,2358	0,8807	16,82	123,5334	23,2651	18,83	533,8947	52,5111	9,84	12,807	1,3220	10,32	-0,1548	0,2903	2,3899	1,0472	43,82	12,6735	2,3023	18,17
660	Arena	15,9109	0,9628	6,05	498,1155	58,3192	11,71	1705,3582	37,4632	2,20	54,798	0,8854	1,62	-0,2252	0,2802	7,1417	0,2012	2,82	34,4889	2,0688	6,00
725	arcilla	19,5185	1,9153	9,81	663,7894	11,2050	1,69	1620,3748	48,3836	2,99	50,545	0,9544	1,89	0,0060	0,2862	7,6162	0,0096	0,13	25,0713	13,8455	55,22
780	arcilla	17,9409	1,6283	9,08	436,8843	4,4869	1,03	1555,9037	34,0444	2,19	52,388	1,0274	1,96	-0,1388	0,4117	7,3707	0,1432	1,94	20,0598	6,5380	32,59
840	Arena	5,2763	0,0597	1,13	100,3918	7,7902	7,76	502,5578	20,6429	4,11	17,329	0,9421	5,44	0,3684	0,0050	3,1434	0,1054	3,35	10,4577	1,2709	12,15
900	Arena	9,7263	0,8918	9,17	189,9862	11,4857	6,05	969,9277	1,7863	0,18	29,891	0,4469	1,50	0,2447	0,3941	6,1437	0,0124	0,20	10,6544	2,2328	20,96
960	Arena	18,3479	1,3485	7,35	738,2755	5,2032	0,70	2779,5646	77,1167	2,77	61,635	0,0525	0,09	0,0737	0,2606	10,4601	0,5414	5,18	15,6035	1,2721	8,15
1020	Arena	13,9294	0,8017	5,76	755,248	10,4251	1,38	2671,7400	5,8808	0,22	54,742	2,4282	4,44	0,0173	0,0607	41,496	1,03304	2,49	17,7677	1,4692	8,27
1090	Arena	21,9976	14,2710	64,88	156,8662	9,7462	6,21	9227,0229	694,3229	7,52	37,439	1,3005	3,47	-0,3366	0,2183	4,0077	0,4442	11,08	14,8673	3,4731	23,36
1150	Arena	21,6806	2,8870	13,32	179,5523	9,3139	5,19	8014,9692	599,8041	7,48	30,563	0,0587	0,19	-0,3947	0,2568	4,0179	0,3349	8,33	10,9216	3,6130	33,08
1225	are/arcill	46,5355	0,2422	0,52	450,4223	8,9136	1,98	19661,6606	153,1687	0,78	49,741	0,3597	0,72	-0,2505	0,4426	8,8522	0,1306	1,48	14,3099	14,2776	99,77
1270	are/arcill	12,6043	0,1148	0,91	172,5344	10,4282	6,04	9248,8962	165,5985	1,79	26,129	0,1199	0,46	-0,2495	0,2774	4,5752	0,6732	14,72	6,5825	1,1821	17,96
1330	are/arcill	13,5275	1,1754	8,69	137,2945	7,0977	5,17	6564,1036	461,8879	7,04	20,146	1,1045	5,48	-0,2825	0,3847	3,0841	0,8876	28,78	12,5662	8,8906	70,75
1390	arena	10,4889	0,3299	3,15	65,1201	1,0855	1,67	3810,2699	165,6274	4,35	12,592	0,3065	2,43	0,0948	0,0163	2,2481	0,3647	16,22	3,4423	0,6864	19,94
1450	are/arcill	36,704	0,2273	0,62	245,9964	8,5228	3,46	14537,6393	124,4101	0,86	45,136	0,5938	1,32	-0,3330	0,2370	6,0816	0,7420	12,20	18,5747	5,2373	28,20
1525	are/arcill	83,8569	14,3555	17,12	280,5499	2,0114	0,72	16962,2348	38,5605	0,23	58,053	0,2319	0,40	-0,1042	0,2237	9,0458	0,2462	2,72	11,3114	6,9051	61,05
1585	are/arcill	34,6871	0,6699	1,93	257,2159	6,2859	2,44	15180,6819	152,2130	1,00	50,725	0,8426	1,66	-0,0341	0,3464	7,1182	1,1907	16,73	6,2227	0,5592	8,99
1645	are/arcil	24,982	1,2172	4,87	175,1992	10,0586	5,74	11183,2629	540,7473	4,84	36,69	0,5310	1,45	0,0078	0,2489	5,2645	0,6389	12,14	4,4459	1,7934	40,34



Determinación de los metales pesados Ba, Cd, Cr, Pb, Ni, Zn, Mn, Fe, V, Ag, Co y Mo en ripios de la FPO



Profundidad (pies)	Litología	Cu	±Δcu	%CV Cu	Mn	±ΔMn	%CV Mn	Fe	±ΔFe	%CV Fe	V	±ΔV	%CV V	Ag	±Δ Ag	Co	±Δ Co	%CV Co	Mo	±Δ Mo	%CV Mo
1705	arcilla	85,2776	9,2613	10,86	256,1333	2,7132	1,06	21427,5158	101,3747	0,47	66,639	0,5035	0,76	0,0005	0,1407	10,752 ₁	0,1888	1,76	3,5304	0,7147	20,25
1765	arcilla	55,1543	8,4679	15,35	394,0797	31,9425	8,11	21023,6851	1713,040 ₉	8,15	60,509	3,9166	6,47	-0,0366	0,1801	9,2991	1,5479	16,65	3,8073	1,5158	39,81
1825	are/arcil 	30,0036	1,8444	6,15	186,4886	1,1978	0,64	11080,6610	107,9456	0,97	35,489	0,2691	0,76	-0,2901	0,0515	5,7142	1,0278	17,99	4,9147	1,7910	36,44
1885	arena	23,4546	3,4425	14,68	201,4589	2,1010	1,04	12341,3821	310,0976	2,51	38,354	0,4272	1,11	-0,0603	0,0106	5,3408	0,2688	5,03	11,0058	7,2078	65,49
1930	arcilla	5,956	0,2298	3,86	271,6473	4,4982	1,66	11633,2560	420,2121	3,61	47,798	1,8536	3,88	-0,3257	0,2028	5,7772	0,4699	8,13	5,7464	2,1765	37,88
1990	arcilla	145,1411	0,1971	0,14	206,5831	2,0151	0,98	15453,0123	59,7219	0,39	52,234	0,5161	0,99	-0,1694	0,0528	7,5661	0,3070	4,06	16,5537	3,1913	19,28
2065	arcilla	7,3769	0,0087	0,12	309,9369	5,0914	1,64	17072,3048	1101,060 ₇	6,45	43,85	0,6014	1,37	-0,0924	0,4784	7,0314	0,5010	7,13	8,2481	1,2213	14,81
2125	arcilla	7,3906	0,7879	10,66	326,9208	12,1973	3,73	16845,0409	349,3868	2,07	43,638	1,3349	3,06	-0,0062	0,0528	6,1418	0,3031	4,94	13,0357	1,5363	11,79
2185	arcilla	10,3067	0,1799	1,75	301,5984	0,5151	0,17	21163,5416	299,6956	1,42	64,159	0,9357	1,46	-0,3561	0,2423	8,7442	0,2998	3,43	15,1425	3,5326	23,33
2245	arcilla	13,2815	0,3125	2,35	285,4237	0,7671	0,27	19886,8346	155,6963	0,78	66,311	0,2125	0,32	0,0235	0,2264	9,0459	0,0629	0,70	21,6752	10,896 ₃	50,27
2320	are/arcil 	16,5078	0,6652	4,03	488,6692	17,6546	3,61	22992,8515	640,1023	2,78	78,145	2,0879	2,67	-0,4791	0,1175	9,7129	0,7813	8,04	27,8763	9,1519	32,83
2380	are/arcil 	10,1261	0,3656	3,61	405,906	3,7304	0,92	18879,1422	26,6345	0,14	56,04	2,0415	3,64	-0,1450	0,0398	8,2782	0,1520	1,84	1,1811	0,4305	36,45
2440	arena	9,8836	0,4781	4,84	614,2568	13,8497	2,25	26141,2472	255,8435	0,98	69,163	0,1834	0,27	-0,5823	0,2063	11,744 ₈	0,2806	2,39	18,5255	0,2941	1,59
2515	arena	10,2488	0,6862	6,70	629,7967	9,6162	1,53	22905,2766	550,3876	2,40	57,881	1,5565	2,69	-0,2286	0,0813	9,2570	0,8659	9,35	12,9289	8,1990	63,42
2575	arcilla	7,6864	0,5609	7,30	609,8221	6,5413	1,07	25994,4348	617,3689	2,38	55,968	2,1565	3,85	-0,8279	0,2693	9,9511	1,2598	12,66	15,4580	13,237 ₃	85,63
2635	arcilla	9,0847	0,2379	2,62	513,9548	11,4201	2,22	25731,9839	443,8487	1,72	61,688	1,8740	3,04	-0,4665	0,0635	8,8463	0,8753	9,89	21,5504	12,834 ₃	59,56
2695	arcilla	9,3511	0,1491	1,59	579,3547	0,9960	0,17	29106,8971	749,6624	2,58	63,884	1,3270	2,08	-0,6710	0,2041	9,7479	1,2579	12,90	22,4727	6,9197	30,79
2755	arcilla	42,2899	1,3172	3,11	544,058	3,2313	0,59	30549,3282	770,5336	2,52	68,579	3,3003	4,81	-0,6006	0,2657	10,359 ₁	0,0984	0,95	32,5488	18,141 ₈	55,74
2815	arcilla	10,5574	0,4472	4,24	87,26433	3,3329	3,82	5747,2144	195,061	3,39	56,97	2,2610	3,97	-0,4426	0,3576	29,694 ₆	1,1998	4,04	15,1182	4,9246	32,57
2875	arcilla	10,337	0,0130	0,13	562,1713	6,2629	1,11	25651,0300	476,1350	1,86	64,372	4,7028	7,31	-0,2735	0,0366	9,1684	1,8993	20,72	23,0486	8,1017	35,15
2935	arcilla	10,4292	1,4255	13,67	523,5699	10,4240	1,99	29134,0789	557,7501	1,91	61,761	0,2065	0,33	-0,3957	0,0050	9,5787	0,2444	2,55	18,6987	2,0809	11,13
2995	arcilla	7,9652	0,9125	11,46	255,4683	1,2401	0,49	17934,8878	191,7001	1,07	46,623	0,7912	1,70	-0,3531	0,1624	6,0006	0,9246	15,41	16,9072	3,9232	23,20
3065	arena	6,7861	0,5920	8,72	228,863	12,8813	5,63	15239,4604	515,8159	3,38	37,821	1,2065	3,19	-0,7660	0,3398	6,3877	0,9074	14,20	9,1707	0,8231	8,98



Determinación de los metales pesados Ba, Cd, Cr, Pb, Ni, Zn, Mn, Fe, V, Ag, Co y Mo en ripios de la FPO



Profundidad (pies)	Litología	Cu	±Δcu	%CV Cu	Mn	±ΔMn	%CV Mn	Fe	±ΔFe	%CV Fe	V	±ΔV	%CV V	Ag	±Δ Ag	Co	±Δ Co	%CV Co	Mo	±Δ Mo	%CV Mo
3115	arena	4,8086	0,1978	4,11	205,8118	3,9264	1,91	10991,7838	29,0326	0,26	26,808	0,0791	0,29	-0,5398	0,6673	3,8213	0,0122	0,32	11,1848	1,5155	13,55
3175	arena	7,1959	0,1423	1,98	219,3792	1,4889	0,68	21235,4543	885,6713	4,17	40,828	0,5137	1,26	-0,7142	0,1006	8,0010	0,2122	2,65	7,9463	5,1182	64,41
3235	arena	7,1088	0,3572	5,02	279,2766	10,1128	3,62	32021,4126	566,0115	1,77	76,42	1,1837	1,55	-0,6373	0,1421	13,3538	0,2808	2,10			
3295	arena	5,3692	0,1714	3,19	213,408	8,2969	3,89	15936,6775	898,2912	5,64	39,503	1,9619	4,97	-0,6497	0,0960	5,9449	0,1196	2,01			
3355	arena	6,8151	0,9707	14,24	300,9209	6,5562	2,18	22365,9513	612,0187	2,74	60,824	2,0370	3,35	-0,5417	0,3217	8,8369	0,5222	5,91	0,2801	0,1022	36,49
3415	arena	4,6142	0,8590	18,62	94,6728	3,2255	3,41	6284,7690	7,4031	0,12	16,577	0,5711	3,45	-0,5157	0,1043	1,7867	0,8941	50,04	14,6074	1,4504	9,93
3475	arena	3,6373	0,3829	10,53	92,4689	2,3226	2,51	6073,7474	322,1897	5,30	13,739	0,6002	4,37	-0,8538	0,0208	21,0674	0,82582	3,92	0,7699	0,1252	16,26
3535	arena	5,4782	0,6870	12,54	83,9336	2,9100	3,47	5550,2104	167,2151	3,01	13,231	0,4043	3,06	-0,2084	0,0334	1,7428	0,5816	33,37	1,8342	0,9164	49,96
3598	arena	5,6248	0,2031	3,61	176,4204	0,9841	0,56	14510,7214	321,7188	2,22	29,487	0,2066	0,70	-0,5982	0,0351	8,4584	4,4166	52,22	0,7865	0,2569	32,66
3655	arena	8,4487	1,2397	14,67	159,6229	0,5078	0,32	14779,0134	305,9959	2,07	32,903	0,9078	2,76	-0,2262	0,0676	6,3050	0,2138	3,39	0,2843	0,1066	37,51
3715	arena	11,7939	1,3726	11,64	464,8963	7,5145	1,62	29534,4643	1752,961	5,94	59,371	2,6982	4,54	-0,3035	0,6014	11,4250	0,9613	8,41	12,9691	4,6287	35,69
3783	arena	6,1815	0,1281	2,07	144,6334	7,0389	4,87	11352,8039	211,6964	1,86	28,539	0,2813	0,99	-0,2052	0,3918	3,4599	0,4912	14,20	5,1530	1,6039	31,12
3836	arcilla	5,364	0,0575	1,07	145,7874	0,7208	0,49	9473,7148	50,7242	0,54	17,865	0,2237	1,25	-0,4990	0,0701	1,5179	0,5150	33,93	5,9046	2,6612	45,07
3885	arcilla	12,9362	1,2888	9,96	413,1858	0,0108	0,00	23456,1958	218,0350	0,93	47,898	1,8064	3,77	-0,1933	0,1425	10,3725	0,3091	2,98	10,1742	12,6824	124,65
3957	arena	15,5871	0,4451	2,86	196,6591	7,7152	3,92	13740,9017	187,1473	1,36	29,874	0,3103	1,04	-0,6069	0,5172	49,3422	2,84924	5,77	2,6359	0,1817	6,89
4029	arena	8,5834	0,0816	0,95	201,6379	1,1145	0,55	15478,4116	117,5136	0,76	31,723	0,3335	1,05	-0,6651	0,2622	5,2395	0,8196	15,64	1,7036	0,4271	25,07
4101	arena	8,0285	0,1972	2,46	184,1151	0,6122	0,33	18306,7417	167,6787	0,92	35,065	0,3573	1,02	-0,3208	0,1702	7,9110	0,2313	2,92	3,1128	0,1341	4,31
4176	arena	8,2674	0,1369	1,66	182,6585	0,6188	0,34	20132,0795	572,8196	2,85	35,081	0,1701	0,48	-0,1861	0,4479	7,8575	0,3410	4,34	5,6812	0,5370	9,45
4230	arcilla	12,0144	0,2094	1,74	158,0935	2,0222	1,28	23247,9423	240,7209	1,04	61,675	1,0221	1,66	-0,0195	0,2041	11,1739	0,6646	5,95	4,9710	0,3995	8,04
4296	arena	8,8801	0,0229	0,26	220,0448	3,6002	1,64	25442,4228	57,4316	0,23	44,286	1,9627	4,43	-0,4332	0,4512	7,8988	0,5048	6,39	8,2619	0,7898	9,56
4353	arena	10,7888	2,4160	22,39	98,2883	2,3460	2,39	11579,3019	256,2797	2,21	30,627	0,7668	2,50	-0,6818	0,1496	3,6382	0,2334	6,42	1,5881	0,5707	35,94
4427	arena	11,8562	0,7251	6,12	179,63	5,5712	3,10	19857,7865	46,6333	0,23	39,687	1,6712	4,21	-0,2339	0,4617	6,2786	0,0854	1,36	22,4192	11,2086	50,00
4509	arena	9,6241	0,4413	4,59	544,871	9,1442	1,68	36118,7477	2592,530	7,18	49,4829	3,2123	6,49	-0,1004	0,0351	12,9829	1,5094	11,63	12,0839	3,4331	28,41
4547	arena	11,1950	0,3837	3,43	235,7038	9,1958	3,90	23620,6689	556,3841	2,36	35,91	1,7973	5,00	-0,6963	0,4270	3,8706	1,0892	28,14	11,1408	3,5458	31,83



Determinación de los metales pesados Ba, Cd, Cr, Pb, Ni, Zn, Mn, Fe, V,
Ag, Co y Mo en ripios de la FPO



Profundidad (pies)	Litología	Cu	±Δcu	%CV Cu	Mn	±ΔMn	%CV Mn	Fe	±ΔFe	%CV Fe	V	±ΔV	%CV V	Ag	±Δ Ag	Co	±Δ Co	%CV Co	Mo	±Δ Mo	%CV Mo
4624	arena	8,1192	0,5737	7,07	101,8681	3,7699	3,70	14128,0413	703,6766	4,98	28,128	0,4747	1,69	-0,0080	0,0462	5,3852	0,2375	4,41	8,6938	0,3256	3,74
4674	arena	23,0012	0,5387	2,34	172,9747	4,0272	2,33	20113,5388	63,3209	0,31	40,613	2,8514	7,02	-0,0595	0,0878	6,2705	0,3154	5,03	15,5332	8,1154	52,25
4740	arcilla	9,2248	1,1896	12,90	140,9631	11,4647	8,13	14774,3629	707,4572	4,79	29,923	0,0633	0,21	-0,1944	0,0806	9,1059	0,3149	3,46	2,4660	1,9136	77,60
4800	arena	9,8562	1,3493	13,69	72,3229	2,3167	3,20	11736,1095	215,8225	1,84	31,646	1,2567	3,97	0,1693	0,3770	7,4557	0,4512	6,05	4,5216	2,9208	64,60
4860	arena	9,0568	1,4232	15,71	100,3737	10,9493	10,91	9480,7108	358,4133	3,78	22,019	0,8378	3,80	-0,0244	0,2376	5,0699	0,8562	16,89	12,5177	3,7274	29,78
4920	arena	72,3915	1,6336	2,26	198,0157	7,5906	3,83	30985,4819	178,1568	0,57	89,006	0,5928	0,67	-0,0511	0,5443	21,245 9	1,1042	5,20	8,9951	5,0077	55,67
4958	arena	36,7612	0,0122	0,03	294,0162	0,1288	0,04	28650,5899	203,9978	0,71	83,636	3,2929	3,94	-0,4334	0,1710	21,923 5	1,5056	6,87	12,3690	4,0628	32,85



Apéndice E. Histogramas de frecuencia.

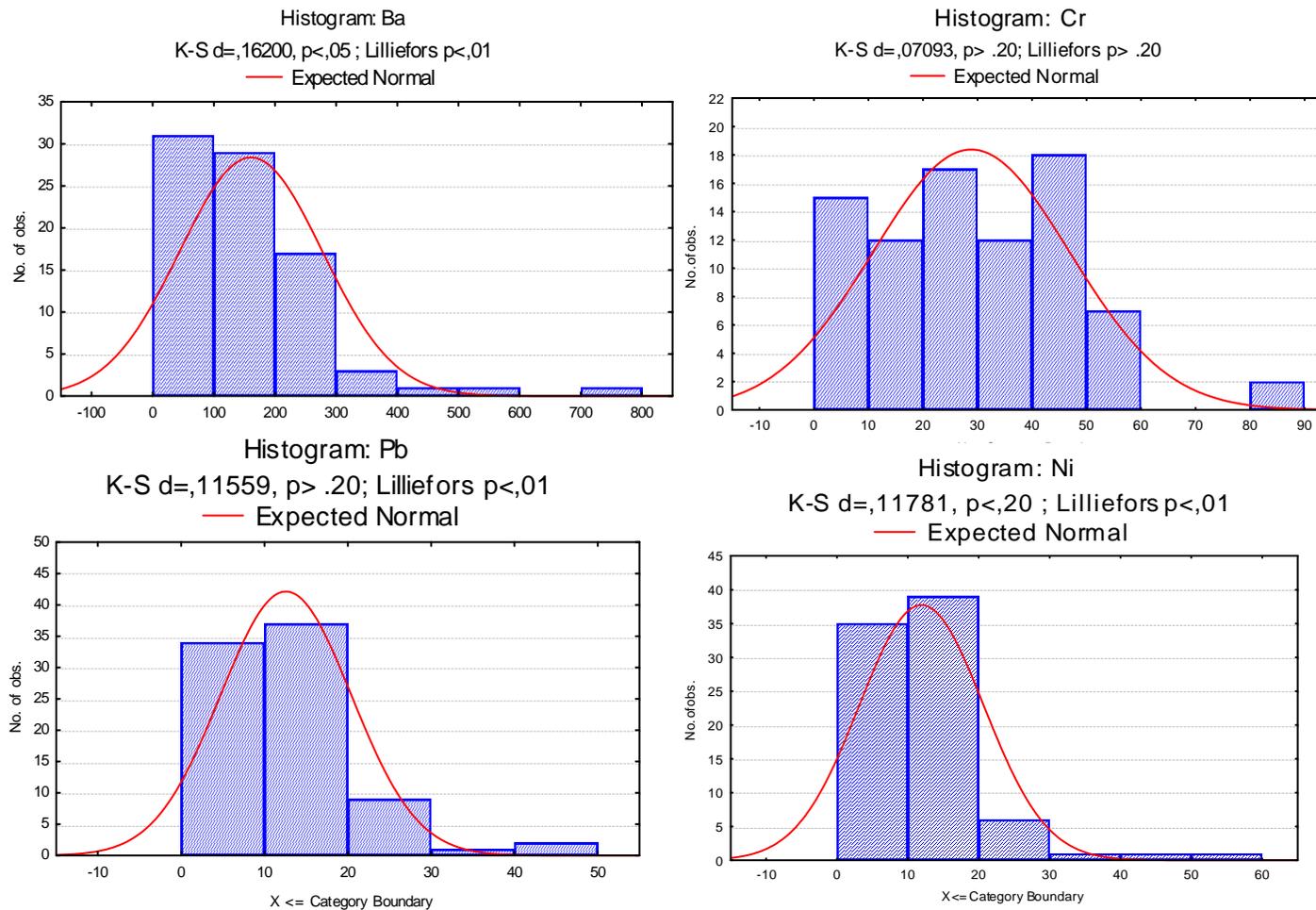


Figura 27. Histogramas de Ba, Cr, Pb y Ni.



Histogramas de frecuencia

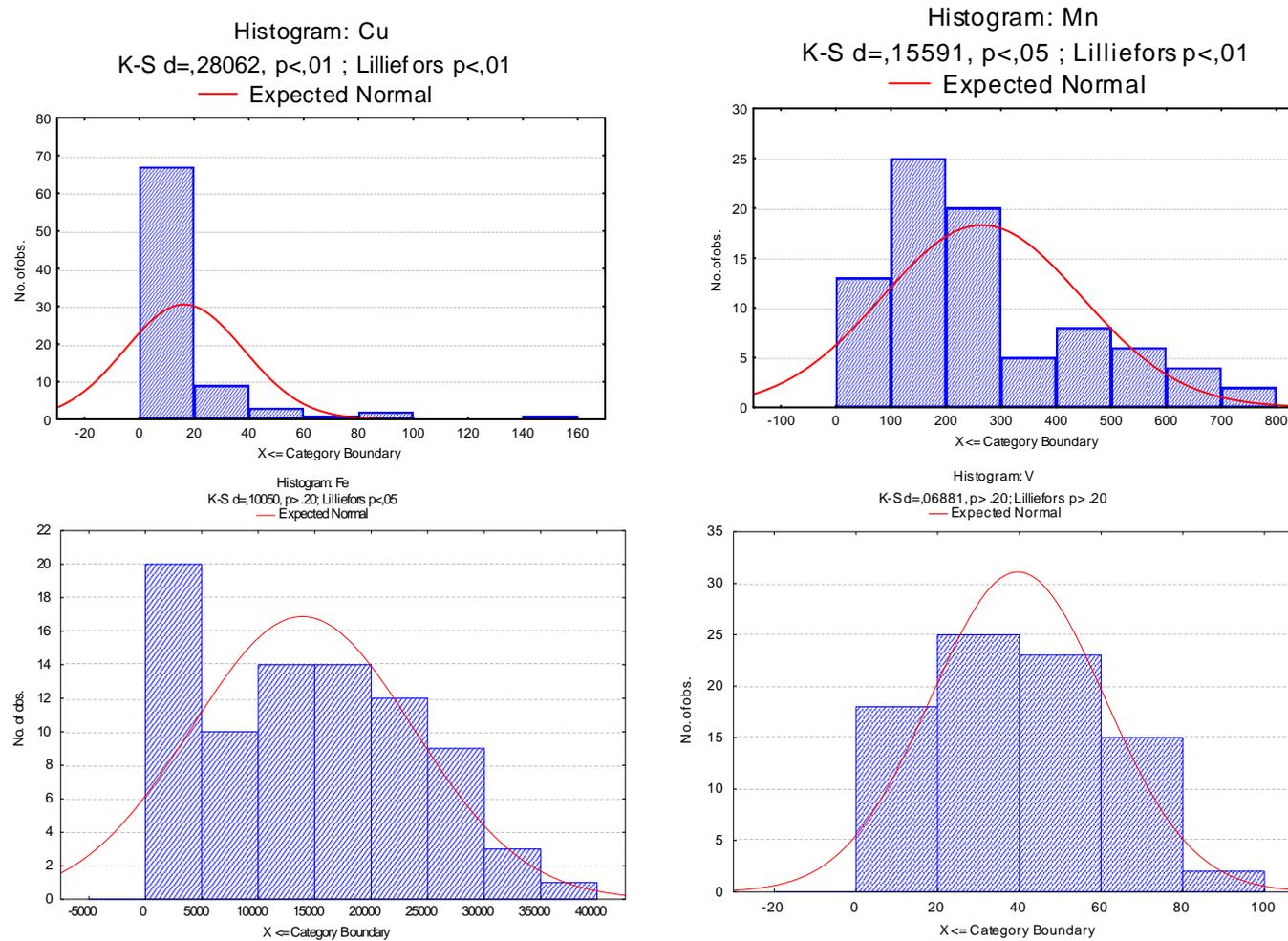


Figura 27. Histogramas de Cu, Mn, Fe y V.



Histogramas de frecuencia

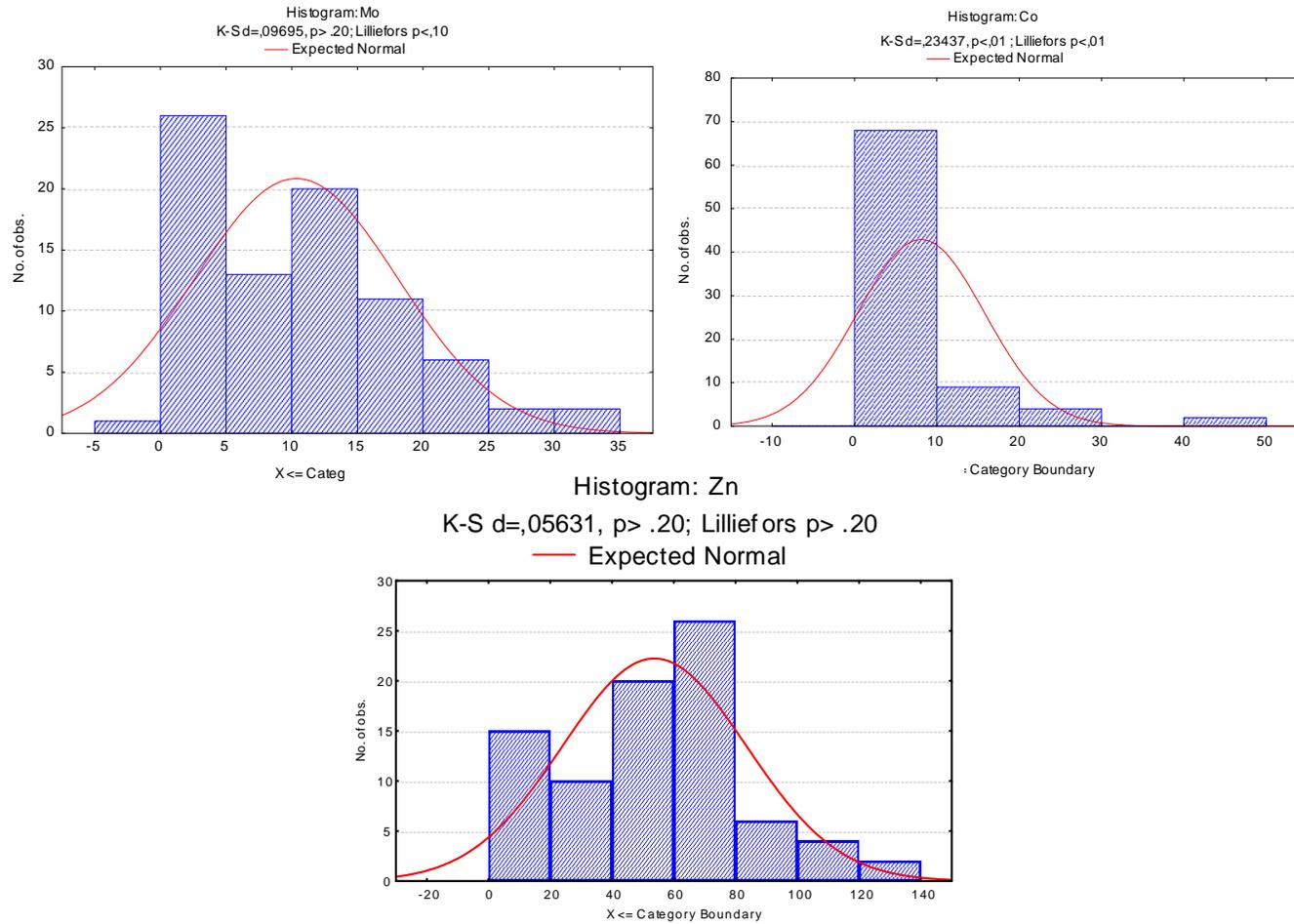


Figura 27. Histogramas de Mo, Co y Zn.



Apéndice F. Matriz de correlaciones

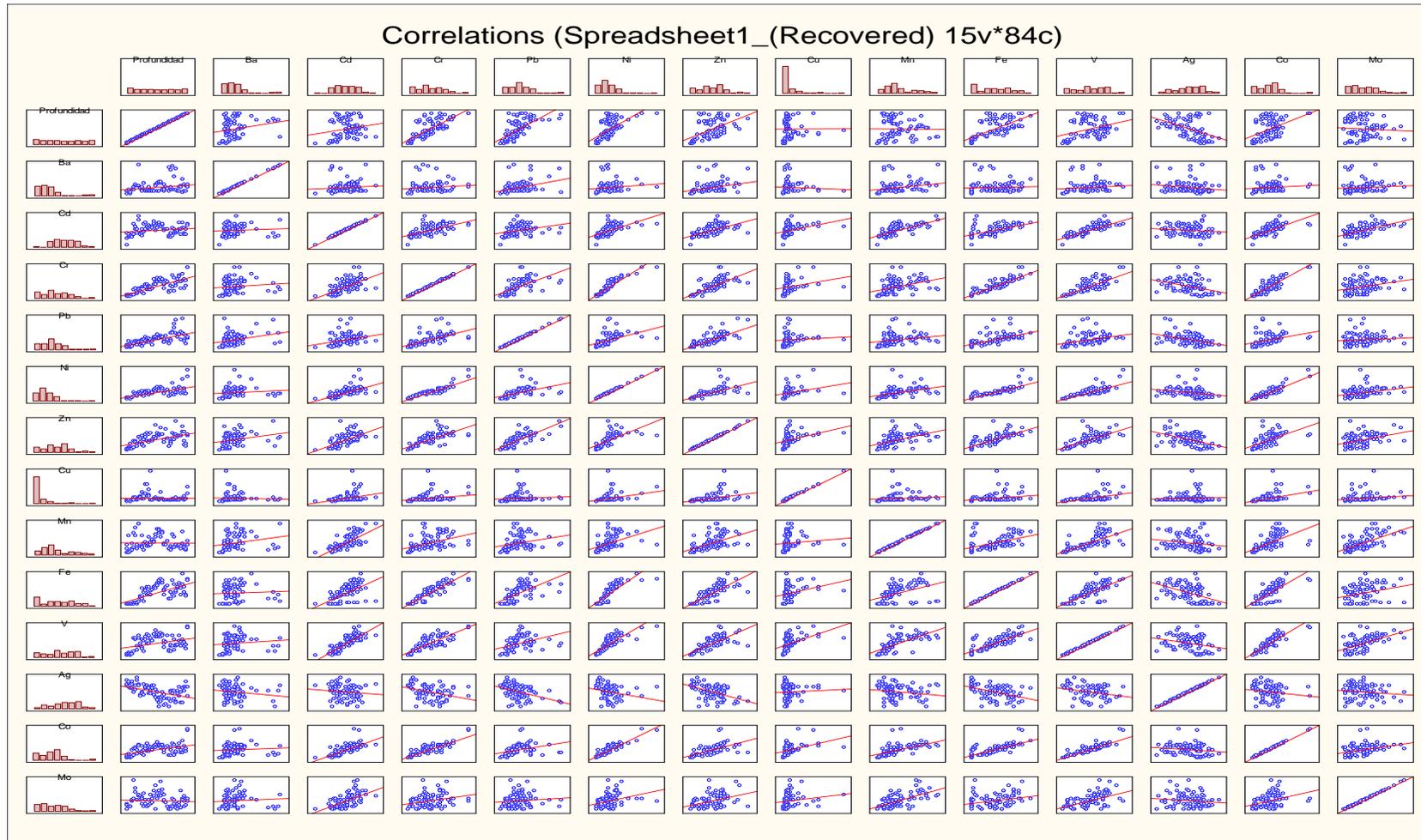


Figura 28. Matriz de correlación.

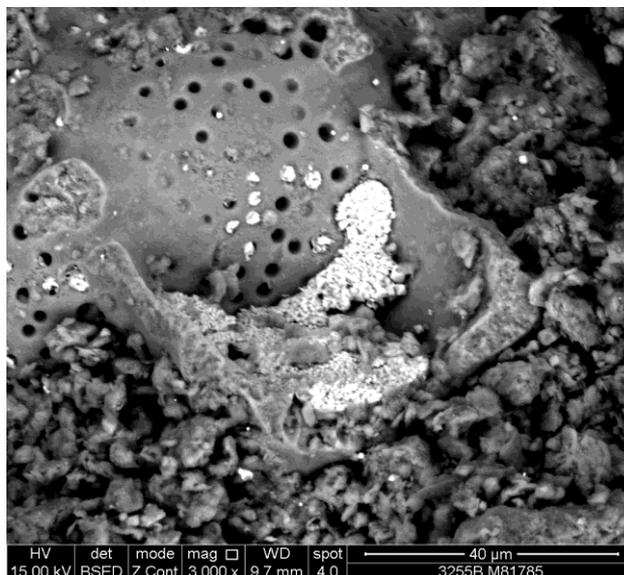


Apéndice F. Matriz de correlaciones.

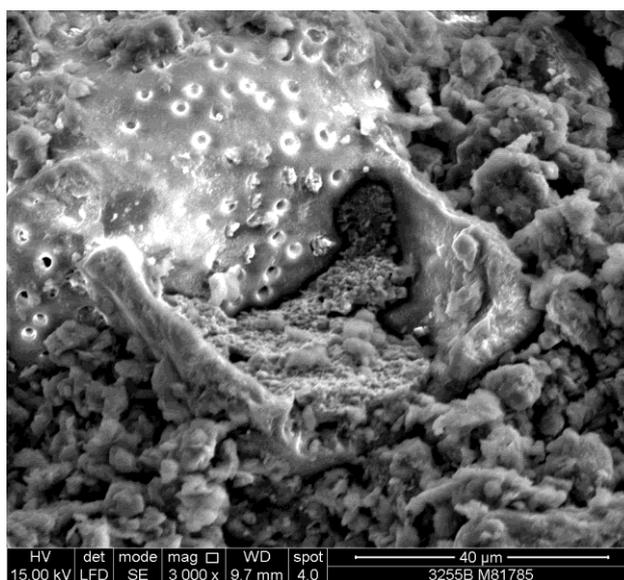
	Profundidad	Ba	Cd	Cr	Pb	Ni	Zn	Cu	Mn	Fe	V	Ag	Co	Mo
Profundidad	1,00	0,22	0,19	0,75	0,65	0,61	0,53	0,00	-0,01	0,67	0,36	-0,46	0,46	-0,07
Ba	0,22	1,00	0,08	0,12	0,34	0,12	0,28	-0,05	0,24	0,05	0,11	-0,17	0,09	0,08
Cd	0,19	0,08	1,00	0,61	0,31	0,61	0,63	0,36	0,74	0,60	0,84	-0,12	0,71	0,60
Cr	0,75	0,12	0,61	1,00	0,61	0,92	0,74	0,23	0,42	0,90	0,79	-0,37	0,87	0,29
Pb	0,65	0,34	0,31	0,61	1,00	0,46	0,76	0,08	0,25	0,59	0,37	-0,40	0,34	0,10
Ni	0,61	0,12	0,61	0,92	0,46	1,00	0,65	0,32	0,43	0,84	0,80	-0,26	0,91	0,32
Zn	0,53	0,28	0,63	0,74	0,76	0,65	1,00	0,35	0,51	0,79	0,74	-0,49	0,61	0,40
Cu	0,00	-0,05	0,36	0,23	0,08	0,32	0,35	1,00	0,11	0,26	0,44	0,07	0,40	0,17
Mn	-0,01	0,24	0,74	0,42	0,25	0,43	0,51	0,11	1,00	0,45	0,70	-0,18	0,58	0,63
Fe	0,67	0,05	0,60	0,90	0,59	0,84	0,79	0,26	0,45	1,00	0,78	-0,48	0,76	0,30
V	0,36	0,11	0,84	0,79	0,37	0,80	0,74	0,44	0,70	0,78	1,00	-0,28	0,89	0,55
Ag	-0,46	-0,17	-0,12	-0,37	-0,40	-0,26	-0,49	0,07	-0,18	-0,48	-0,28	1,00	-0,17	-0,13
Co	0,46	0,09	0,71	0,87	0,34	0,91	0,61	0,40	0,58	0,76	0,89	-0,17	1,00	0,37
Mo	-0,07	0,08	0,60	0,29	0,10	0,32	0,40	0,17	0,63	0,30	0,55	-0,13	0,37	1,00



Apéndice G. Análisis por microscopía electrónica de barrido.



Tomada con electrones retrodispersados



Tomada con electrones secundarios

Figura 29. Micrografía de la muestra 3255.

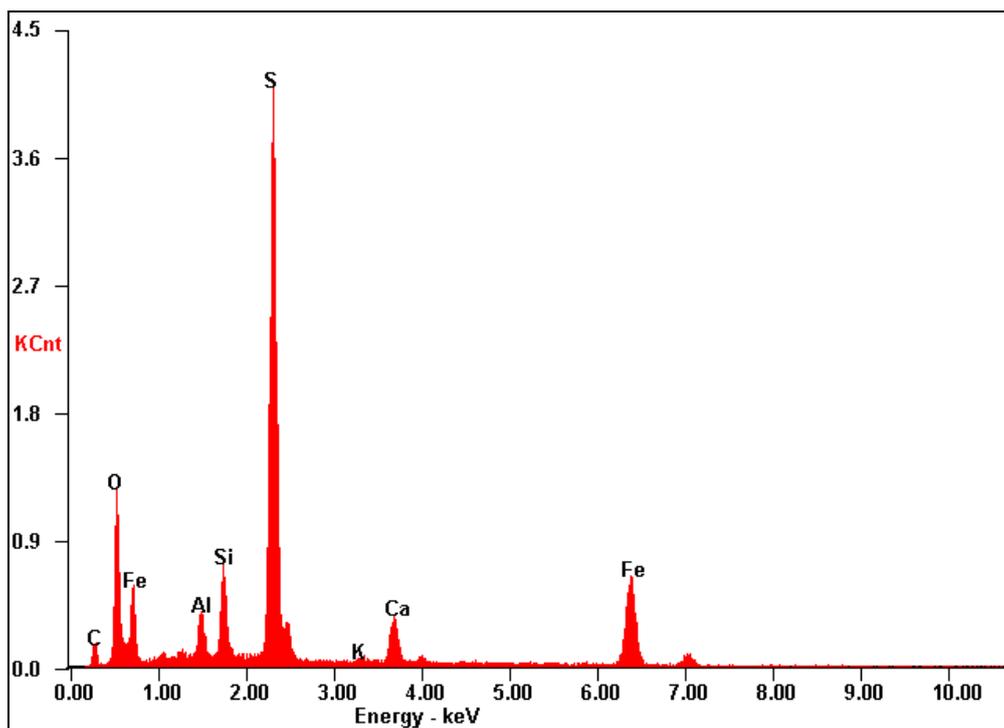
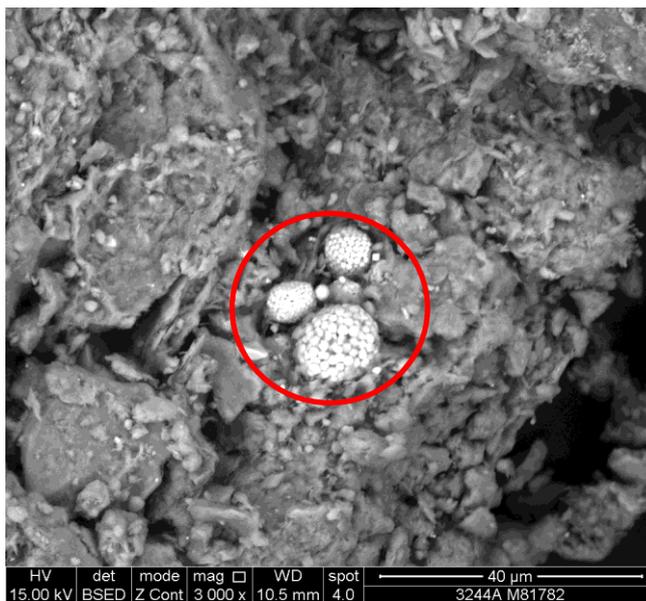
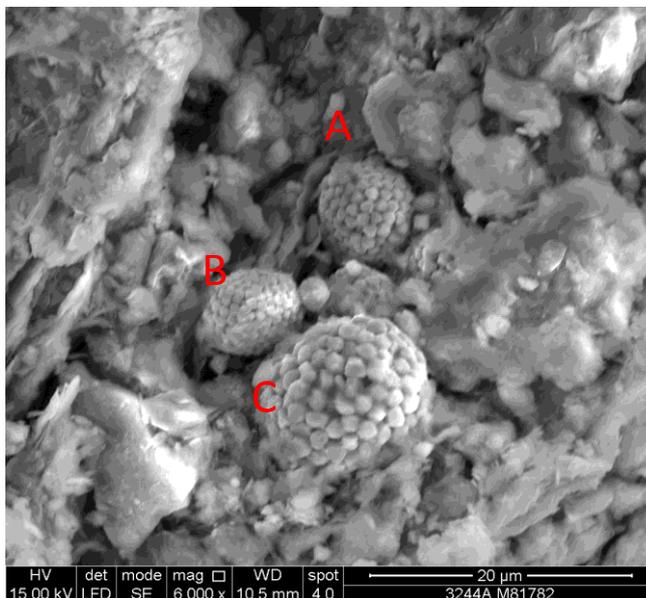


Figura 30. Espectro EDX de la muestra 3255.



Tomada con electrones retrodispersados



Tomada con electrones secundarios

A, B, C: racimos característicos de pirita.

Figura 31. Micrografía de puntual sobre racimo de pirita de la muestra 3263.

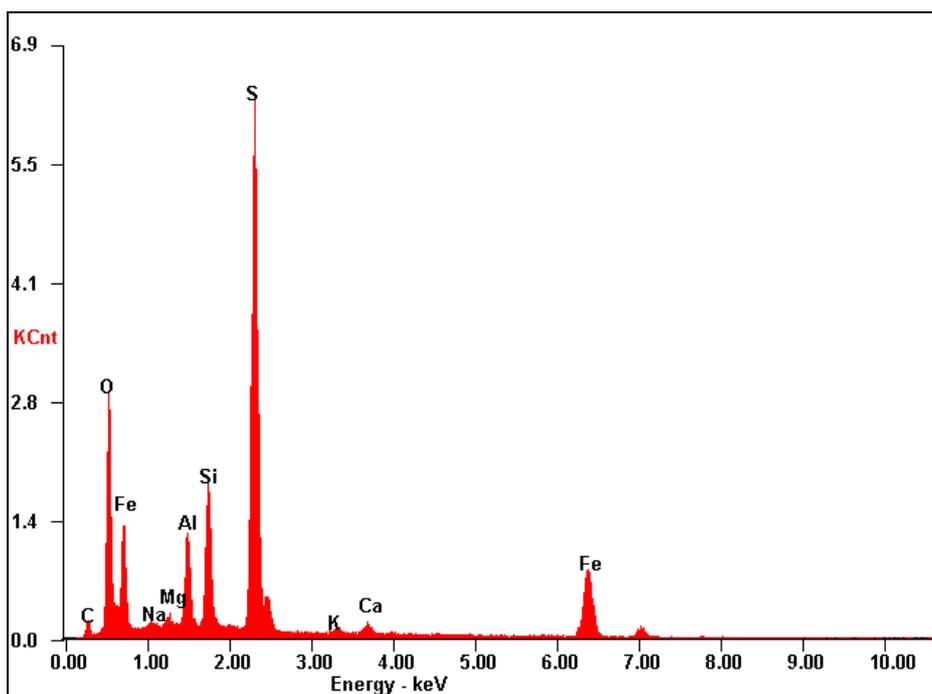


Figura 32. Espectro EDX de la muestra 3263.