

ENRIQUECIMIENTO NATURAL DE NÍQUEL Y VANADIO EN NÚCLEOS DE SEDIMENTO CERCANOS A SITIOS DE EXTRACCIÓN DE CRUDO EN EL GOLFO DE MÉXICO

Sara BOJÓRQUEZ-SÁNCHEZ^{1,4}, Ana Judith MARMOLEJO-RODRÍGUEZ^{1*},
Ana Carolina RUIZ-FERNÁNDEZ², Alberto SÁNCHEZ-GONZÁLEZ¹,
Joan-Albert SANCHEZ-CABEZA³, Humberto BOJÓRQUEZ-LEYVA²
y Libia Hascibe PÉREZ-BERNAL²

¹ Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas del Instituto Politécnico Nacional, Av. Instituto Politécnico Nacional s/n, Col. Playa Palo de Santa Rita, 23096 La Paz, Baja California Sur, México

² Unidad Académica Mazatlán, Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Calz. J. Montes Camarena s/n, Playa Sur, 82040 Mazatlán, México

³ Departamento Procesos Oceánicos y Costeros, Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, 04510 Ciudad de México, México

⁴ Universidad Politécnica de Sinaloa (UPSIN), km 3 carretera municipal libre Mazatlán-Higueras, Col. Genaro Estrada, 82199 Mazatlán, Sinaloa, México

*Autora para correspondencia: amarmole@ipn.mx

(Recibido marzo 2017; aceptado marzo 2018)

Palabras clave: contaminación, metales pesados, petróleo, Veracruz

RESUMEN

La zona costera de Veracruz se encuentra adyacente al área de extracción de crudo del Golfo de México. Elementos como el Ni y el V pueden utilizarse como indicadores de actividades de extracción de crudo. Con la finalidad de evaluar el aporte de elementos relacionados con las actividades petroleras, se analizaron los contenidos de Ni y V en dos núcleos (LL1, LL2) de sedimento de la laguna El Llano, Veracruz. Como análisis complementarios para evaluar las tendencias verticales de los elementos en el sedimento, se analizaron los mayoritarios Al, Ca, Fe, y traza Co, Li, Mn, Sr y Zn mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS, por sus siglas en inglés). Además se determinó el tamaño de grano (mediante difracción láser) y el carbono orgánico (con analizador elemental). Los resultados mostraron sedimentos predominantemente arenosos en ambos núcleos y valores de carbono orgánico relativamente bajos (< 3 %). El promedio de las concentraciones de Ni y V fue superior a los promedios de la corteza continental. Los factores de enriquecimiento normalizados alcanzaron niveles moderadamente enriquecidos para Ni (FEN = 4) y significativamente enriquecidos para V (FEN = 6) en ambos núcleos. La proporción Ni/V en ambos núcleos indicó enriquecimiento de V respecto de Ni y diferente origen de ambos elementos. Se determinó una asociación de Ni con elementos terrígenos: Al, Fe, Co, Li, y Zn. Por el contrario, el V no se asoció con estos elementos. Los perfiles de V han tenido incrementos cíclicos desde las secciones más profundas hacia la superficie en ambos núcleos. Dichos incrementos pueden deberse a descargas esporádicas de afloramientos bituminosos naturales.

Key words: pollution, heavy metals, petroleum, Veracruz

ABSTRACT

The coastal area of Veracruz state is located next to the oil extraction area of the Gulf of Mexico. Elements as Ni and V can be indicators of activities of oil extraction. In order to evaluate the contribution of Ni and V related to petroleum activities two sediment cores (LL1, LL2), from the El Llano lagoon in Veracruz. Moreover, major (Al, Ca, Fe) and trace elements (Co, Li, Mn, Sr, and Zn) content was also analyzed with inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS). Complementary, grain size (with laser diffraction) and organic carbon (with elemental analyzer) were analyzed. The grain size results showed predominantly sandy sediments in both cores and relatively low (< 3 %) organic carbon results. Average concentrations of Ni and V were higher than the continental crust average. Normalized enrichment factors reached moderately enriched levels for Ni (NEF = 4) and significantly enrichment for V (NEF = 6) in both cores. The Ni/V ratio indicated enrichment of V and different origin of both elements. Nickel was associated with Al, Fe, Co, Li, and Zn. On the contrary, V was not associated with those elements; it had cyclic increments since the deep sections to the surface probably associated to sporadic releases of natural bituminous oil seeps.

INTRODUCCIÓN

Los ecosistemas cercanos a zonas de actividad petrolera están expuestos a aportes de contaminantes por derrames de hidrocarburos. El término ‘petróleo’ incluye la fracción líquida (crudo o aceite) y gas. Elementos traza como Fe, Ni, V y Zn son componentes inorgánicos presentes en el crudo, siendo Ni y V los más abundantes (Lewan y Maynard 1982, Osuji y Onojake 2004).

Alrededor del mundo se han encontrado altos contenidos de Ni y V en crudo, con valores que alcanzan hasta 340 y 1580 mg/kg, respectivamente (Barwise 1990, Filby 1994). Martínez et al. (2015) reportaron valores máximos de Ni y V para crudo extraído en Venezuela de 105 y 1321 mg/kg, respectivamente. Asimismo, López y Lo Mónaco (2017) reportaron valores de Ni y V en crudos de Venezuela de hasta 156 y 1417 mg/kg, respectivamente, y en rocas de 135 y 1932 mg/kg, respectivamente. En la región iraquí, Barbooti (2015) registró valores de Ni y V en crudos de 45 y 256 µg/mL, respectivamente, a pesar de que la abundancia de otros elementos traza en crudos es generalmente menor de 100 mg/kg (Filby 1994).

La cuenca del Golfo de México es una de las zonas de extracción de crudo y gas más productivas de Norteamérica (Gallaway 2009). Sin embargo, el efecto de estas actividades en los ecosistemas adyacentes ha sido poco evaluado. Estudios geoquímicos en núcleos de sedimento son necesarios para la evaluación temporal de aportes y procedencia de elementos mayoritarios y traza en ecosistemas costeros (Salomons y Förstner 1984, Ruiz-Fernández et al. 2003, Abdul-Hafidz et al. 2015).

En zonas cercanas a yacimientos petroleros, los contenidos de Ni y V en sedimentos están enriquecidos naturalmente y asociados con elementos terrígenos o de aporte litogénico como Fe (Macías-Zamora et al. 1999) y Al (Magallanes-Ordóñez et al. 2015). La proporción entre V y Ni en crudo es determinada por las condiciones ambientales en las cuales la roca madre fue depositada (Lewan 1984). El aumento de las concentraciones de Ni y V en el sedimento de estas zonas con buena asociación con elementos de origen terrígeno es producto del intemperismo de las rocas existentes. Por el contrario, en ecosistemas costeros expuestos a contaminación por hidrocarburos, o cuando existe otra fuente de Ni y/o V, las asociaciones con los elementos terrígenos son prácticamente nulas. Además, se ha observado que los contenidos de estos elementos en sedimento se diluyen con el tiempo en función de la hidrodinámica de la zona afectada. Por ejemplo, el análisis de sedimento superficial de la Ría de Laxe, España, no mostró enriquecimientos de Ni ni V después de un año del derrame de hidrocarburo del buque *Prestige* (Prego et al. 2006). Otro estudio de elementos traza en emulsiones de crudo y agua derivado del accidente de la plataforma petrolera *Deepwater Horizon* en Louisiana durante 2010 mostró que la emulsión que llegó a la zona de marismas en la costa tenía concentraciones de Ni y V mucho menores que las del crudo (Liu et al. 2012), probablemente debido a la emulsión al entrar en contacto con el agua de mar y la consiguiente liberación de los metales a la fracción disuelta, como han demostrado estudios previos sobre el hundimiento del petrolero *Prestige* frente a las costas españolas en 2002 (Santos-Echeandía et al. 2005,

2008). Finalmente, la evaluación de elementos traza en sedimentos superficiales cercanos a las zonas de explotación de crudo en Alaska, mostraron valores de Ni y V similares a los de la corteza terrestre (Trefry et al. 2003).

En la zona costera mexicana del Golfo de México la producción de crudo promedio es de aproximadamente dos millones de barriles por día y ocupa el séptimo lugar a nivel mundial (SENER 2017). Esta zona está sujeta a vertimientos accidentales o incluso a emanaciones de afloramientos naturales de crudo (Mariel-Lezama 2017). Por tanto, este trabajo pretende: 1) analizar las concentraciones de Al, Ca, Co, Fe, Li, Mn, Ni, Sr, V y Zn en dos núcleos sedimentarios colectados en la laguna El Llano, Veracruz; 2) caracterizar el sedimento a través de la asociación entre los elementos mayoritarios y traza con el carbono orgánico y el tamaño de grano, y 3) determinar si las liberaciones de crudo se ven reflejadas en los contenidos de Ni y V, que en tal caso serían indicadores de la presencia de crudo en dicha región.

MÉTODOS

Área de estudio

La laguna costera El Llano está ubicada en la parte central del estado de Veracruz, en el Golfo de México, zona donde se ubican las plataformas petroleras de la sonda de Campeche (**Fig. 1**). La laguna tiene una extensión de 2300 ha y profundidad variable. El agua que la compone es marina (la salinidad varía de 20 a 50 durante el año) y el único aporte de agua dulce son las escorrentías que ocurren durante la temporada de lluvias (Sosa y Ruiz 1991, Rodríguez-Castañeda 1994). La boca de la laguna tiene barreras arenosas que permanecen abiertas en temporada de lluvias; asimismo, la laguna cuenta con zonas de marismas a lo largo de su extensión. En la zona predomina el clima cálido húmedo y subhúmedo, con temperaturas entre 21 y 28 °C (CONABIO 2012). La precipitación media anual dentro de la cuenca del Papaloapan es de 1460 mm (CONAGUA 2012).

Análisis de laboratorio

Se recolectaron dos núcleos de sedimento (LL1 y LL2) en una zona de marismas de la laguna El Llano (**Fig. 1**) con tubos de policloruro de vinilo (PVC) de 50 cm de longitud y 10 cm de diámetro. Los núcleos se cortaron en secciones contiguas de 1 cm de espesor y se registraron los pesos húmedos de las muestras. Posteriormente, los sedimentos se secaron mediante liofilización en un equipo Labconco

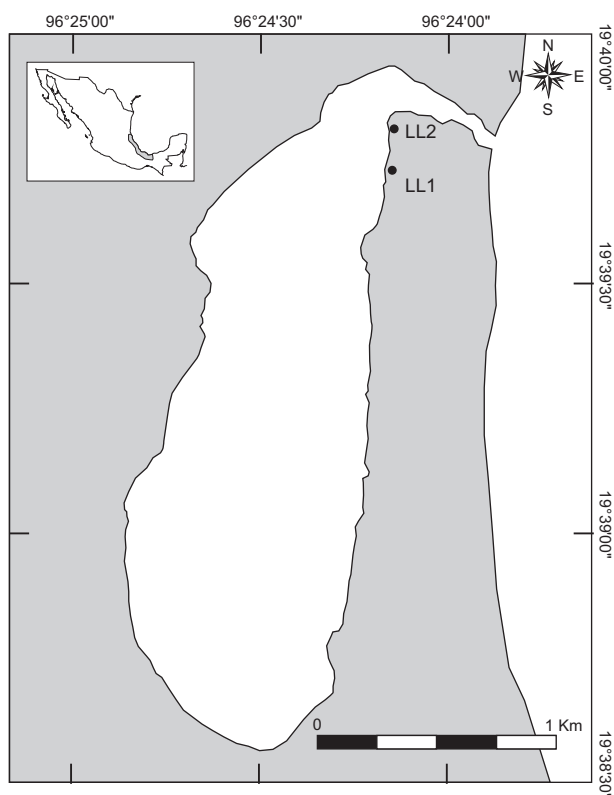


Fig. 1. Mapa de la zona de estudio y ubicación de los puntos de muestreo de los núcleos sedimentarios LL1 y LL2 de la laguna El Llano

Freezone (núm. 77530-00) a un vacío de 36-76 × 10⁻³ Mb y temperatura de -40 °C. Una vez secas, las muestras se pesaron para registrar sus pesos secos. El análisis del tamaño de grano se realizó a través del método de difracción láser con un equipo Malvern Masterizer Hydro 2000MU, y el de carbono orgánico con un analizador elemental (TruSpec CN, LECO). El análisis de elementos (Al, Ca, Co, Fe, Li, Mn, Ni, Sr, V, Zn) en sedimento seco, pulverizado y posteriormente digerido (ácidos HNO₃, HCl y HClO₄) se realizó en los laboratorios ACTLABS (Ontario, Canadá) mediante un espectrómetro de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) modelo Perkin Elmer Sciex ELAN 9000. La digestión de las muestras puede verse con más detalle en Magallanes-Ordóñez et al. (2015). Para validar los métodos se utilizaron materiales de referencia certificados (MESS-3 y PACS-2). El **cuadro I** muestra los porcentajes de recuperación de los materiales de referencia analizados. Para el tamaño de grano y el carbono orgánico, el control de calidad se evaluó a través del cálculo de los coeficientes de variación para tamaño de grano (< 5 %) y carbono orgánico (< 1.5 %).

CUADRO I. PORCENTAJES DE RECUPERACIÓN DE LOS MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADOS: SEDIMENTO MARINO CANADIENSE DE PUERTO ESQUIMAL, BRITISH COLUMBIA (PACS-2), Y SEDIMENTO MARINO DEL MAR BEAUFORT (MESS-3); INTERVALOS DE CONCENTRACIÓN DE LOS ELEMENTOS MAYORES Y TRAZA, Y VALORES PROMEDIO DE LA CORTEZA SUPERIOR

Elemento	LL1	LL2	Corteza superior Wedepohl 1995	% recuperación	
				PACS-2	MESS-3
Al (%)	3.1 - 3.8	3.0 - 4.0	7.7	89	88
Ca (%)	4.4 - 8.0	4.0 - 6.0	2.9	91	90
Na (%)	1.1 - 2.4	1.4 - 2.7	2.57	94	91
Fe (%)	2.6 - 4.0	3.1 - 4.1	3.1	93	91
Mn (mg/kg)	454 - 1140	514 - 755	527	86	91
Sr (mg/kg)	251 - 431	233 - 327	316	86	95
Zn (mg/kg)	48 - 74	59 - 83	52	102	99
V (mg/kg)	44 - 136	42 - 126	53	92	82
Ni (mg/kg)	23 - 31	26 - 30	18.6	108	102
Li (mg/kg)	14 - 16	14 - 18	22	98	97
Co (mg/kg)	11 - 16	12 - 15	11.6	98	93

Los factores de enriquecimiento normalizados se calcularon con base en la fórmula propuesta por Glasby y Szefer (1998):

$$FE = \frac{[E]_{muestra} / [Al]_{muestra}}{[E]_{corteza} / [Al]_{corteza}}$$

Donde E es la concentración del elemento y Al la concentración de aluminio. Para las concentraciones de la corteza superior se utilizaron los reportados por Wedepohl (1995).

RESULTADOS

Composición textural

Los valores de tamaño de grano se presentaron como fracción arenosa (tamaño de partícula > 63 μ m) y fracción fina (limos + arcillas). La composición de ambos núcleos fue predominantemente arenosa (**Fig. 2**) con porcentajes que fluctúan de 20 a 90 % para LL1 y 74 a 85 % para LL2, mientras que la fracción fina tuvo valores promedio de alrededor de 20 % (excepto la sección de 1-2 cm de LL1, correspondiente a 79 %).

Carbono orgánico

Los perfiles de carbono orgánico (CO) mostraron variaciones que van de 0.1 a 3.0 % para LL1 y de 0.8 a 3.2 % para LL2 (**Fig. 2**). Los perfiles de CO no presentaron tendencias definidas con la profundidad en ninguno de los núcleos.

Elementos mayoritarios y traza

Los intervalos de concentración de los elementos mayoritarios y traza se muestran en el **cuadro I**. El Ni y el V mostraron valores mayores a la corteza terrestre a lo largo de sus perfiles. Asimismo, el Fe y los elementos asociados (Co, Mn, Ni y Zn) presentaron concentraciones superiores a los valores de la corteza en la parte superior de sus perfiles (entre 0 y 5 cm de profundidad). Por el contrario, las concentraciones de otros elementos de origen terrígeno como el Al y Li resultaron por debajo de los valores promedio de la corteza. Lo anterior, así como las concentraciones de Ca (4.0-8.0 % en LL1 y 4.4-6.0 % para LL2), que resultaron superiores a las reportadas para la corteza terrestre (2.945 %, Wedepohl 1995), indican que la zona es rica en $CaCO_3$.

Determinación de los factores de enriquecimiento normalizados (FEN)

Los perfiles de FEN de los elementos se presentan en la **figura 3**. Para evaluar los niveles de enriquecimiento se utilizó la clasificación de Sutherland (2000), que considera los siguientes valores: FEN < 2, no contaminado o mínimamente contaminado; FEN 2-5, moderadamente contaminado, y FEN 5-20, significativamente contaminado.

Los perfiles de Ca y Sr presentan tendencias similares entre sí, con valores máximos (5.1 y 3.3, respectivamente) a 41 cm de profundidad en el núcleo LL1. Los elementos como Co, Fe, Mn, Ni y Zn presentaron enriquecimientos moderados (valores entre 2 y 4) desde los 5 cm de profundidad y hacia la superficie.

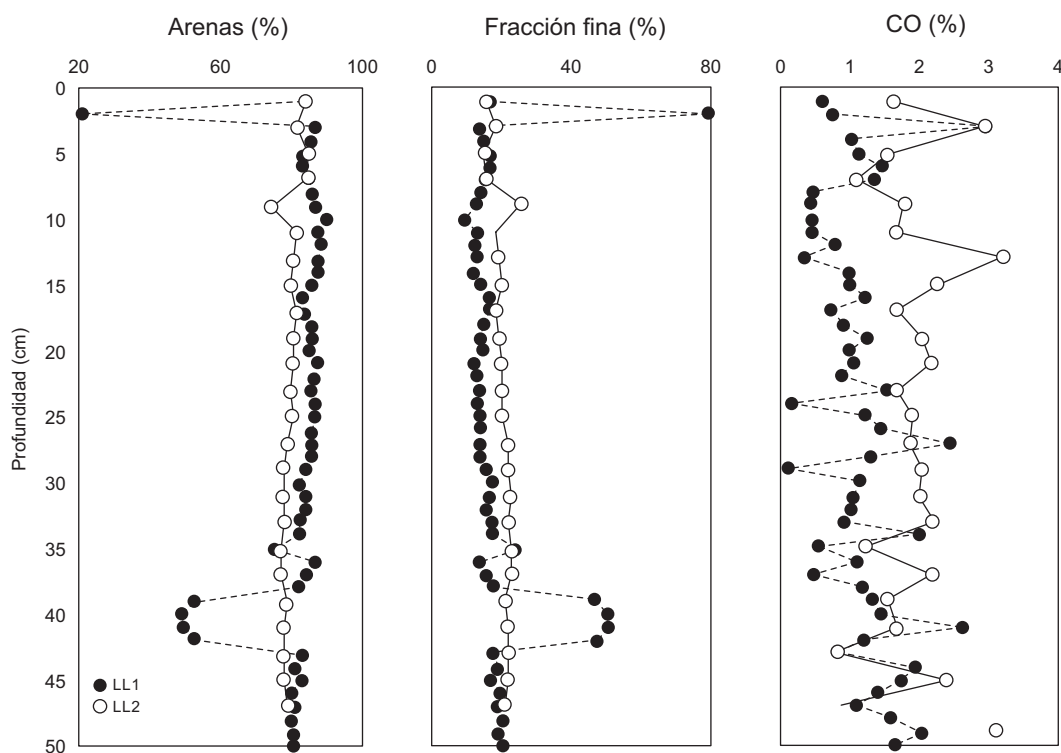


Fig. 2. Porcentajes de tamaño de grano y carbono orgánico (CO) respecto a la profundidad para los núcleos LL1 (puntos negros) y LL2 (puntos blancos) de la laguna El Llano

Los perfiles de V presentaron FEN cíclicos a lo largo del perfil en el núcleo LL1: en la superficie, 5.1; 10 a 15 cm, 5.2; 20-25 cm, 5.8; 30-35 cm, 5.9, y 40-45 cm, 4.4. Dicho comportamiento es más conspicuo en el núcleo LL1. Para LL2, solamente se observaron enriquecimientos moderados en la superficie (FEN = 5.6), en la sección intermedia (21 cm, FEN = 5.2) y en la sección más profunda (43 cm, FEN = 5.3).

DISCUSIÓN

Materia orgánica y granulometría

Los valores de CO en ambos núcleos fueron bajos (valores máximos de 3.2 %) comparados con valores de CO más altos (0.1-7.0 %) característicos de sedimentos estuarinos alrededor del mundo (Ruiz-Fernández et al. 2007). Esas concentraciones pueden deberse a la composición textural del sedimento, ya que el CO tiende a acumularse en sedimento fino (Magni et al. 2008), y en ambos núcleos estudiados predominan las arenas. Además, la laguna no recibe descargas de ríos, y el aporte de sedimento se lleva a cabo por escorrentías en temporada de lluvias o por aporte mareal, razón por la cual la cantidad de CO es menor que en otros sitios.

Asociación de elementos y variables analizadas

De acuerdo con el coeficiente de correlación de Pearson (r), los elementos de origen terrígeno como Al y Li resultaron significativamente correlacionados en ambos núcleos ($r = 0.82, 0.92$ para LL1 y LL2, respectivamente; $p < 0.05$), lo que indica un origen común en los aluminosilicatos (**Cuadro II**). Los elementos relacionados con carbonatos, Ca y Sr, también resultaron significativamente correlacionados ($r = 0.90$ para LL1 y 0.94 para LL2; $p < 0.05$). Respecto al tamaño de grano, los porcentajes de arenas en ambos núcleos se correlacionaron inversamente con el sedimento fino y con las concentraciones de Ca y Sr. La fracción fina ($< 63 \mu\text{m}$: 10-79 y 15-26 % para LL1 y LL2, respectivamente), no es predominante respecto de las arenas en estos núcleos. Las correlaciones significativas entre sedimento fino, Ca y Sr (**Cuadro II**), sugiere que parte de los carbonatos de Ca que llegan al sitio están constituidos por material de tamaño limo-arcilloso.

Las concentraciones de Ni se correlacionaron significativamente ($p < 0.05$) con los elementos terrígenos. (**Cuadro II**). Esto confirma que la mayor parte del Ni presente en los sedimentos tiene origen litogénico. Esto se reportó también para Laguna de Términos (Magallanes-Ordóñez et al. 2015), donde el

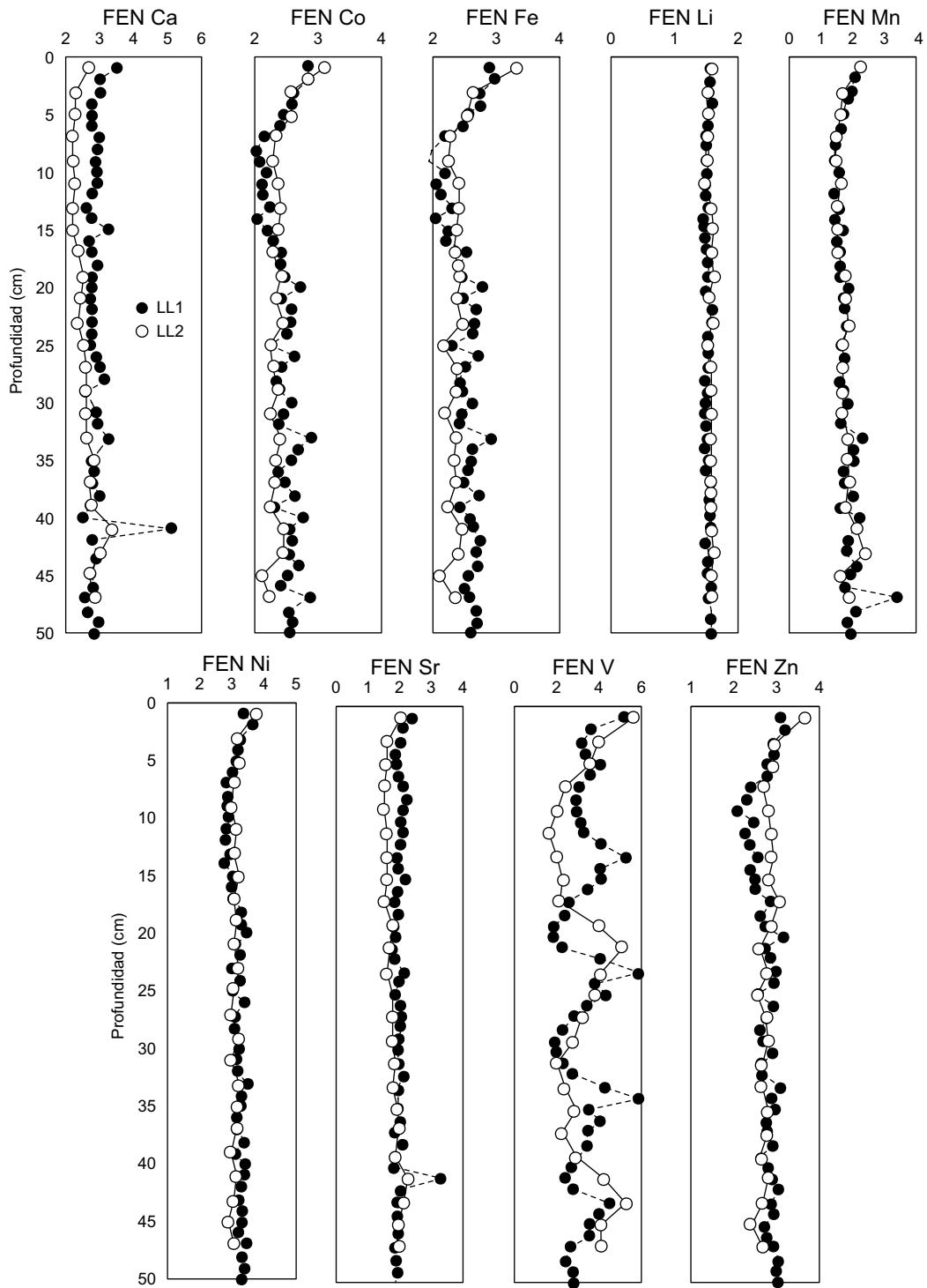


Fig. 3. Perfiles de factores de enriquecimiento normalizados (FEN) de los elementos mayores y traza con relación a la profundidad para los núcleos de sedimento LL1 (puntos negros) y LL2 (puntos blancos) de la laguna El Llano

CUADRO II. ANÁLISIS DE PEARSON ENTRE LAS VARIABLES DEL ESTUDIO. LL1 CORRESPONDE AL NÚCLEO SEDIMENTARIO 1 Y LL2 AL NÚCLEO SEDIMENTARIO 2. LOS RESULTADOS DE LAS CORRELACIONES TIENEN VALORES CRÍTICOS DE $r \geq 0.24$ PARA $p = 0.05$, Y $r \geq 0.33$ PARA $p = 0.01$

LL1	arena	finos	CO	Al	Ca	Co	Fe	Li	Mn	Ni	Sr	V	Zn
arena	1.00												
finos	-1.00	1.00											
CO	-0.14	0.14	1.00										
Al	0.08	-0.08	-0.17	1.00									
Ca	-0.25	0.25	0.32	-0.18	1.00								
Co	-0.32	0.32	0.19	0.39	0.08	1.00							
Fe	-0.33	0.33	0.24	0.28	0.08	0.94	1.00						
Li	-0.14	0.14	0.03	0.82	-0.03	0.62	0.53	1.00					
Mn	-0.25	0.25	0.18	0.30	0.08	0.80	0.64	0.49	1.00				
Ni	-0.36	0.36	0.17	0.53	0.15	0.94	0.87	0.72	0.72	1.00			
Sr	-0.29	0.29	0.20	-0.14	0.90	-0.07	-0.09	-0.03	0.02	0.01	1.00		
V	0.13	-0.13	-0.06	-0.34	-0.11	-0.07	-0.03	-0.23	-0.02	-0.24	-0.10	1.00	
Zn	-0.30	0.30	0.23	0.36	0.05	0.92	0.97	0.61	0.64	0.87	-0.11	-0.08	1.00
LL2	arena	finos	CO	Al	Ca	Co	Fe	Li	Mn	Ni	Sr	V	Zn
arena	1.00												
finos	-1.00	1.00											
CO	-0.05	0.05	1.00										
Al	-0.39	0.39	0.24	1.00									
Ca	-0.54	0.54	-0.29	0.12	1.00								
Co	0.43	-0.43	0.25	-0.02	-0.35	1.00							
Fe	0.47	-0.47	0.22	-0.21	-0.36	0.93	1.00						
Li	-0.49	0.49	0.16	0.92	0.26	-0.09	-0.25	1.00					
Mn	-0.23	0.23	-0.33	-0.30	0.66	0.09	0.07	-0.14	1.00				
Ni	0.09	-0.09	0.26	0.52	-0.15	0.74	0.61	0.45	-0.07	1.00			
Sr	-0.57	0.57	-0.21	-0.02	0.94	-0.38	-0.38	0.15	0.70	-0.25	1.00		
V	0.19	-0.19	-0.20	-0.68	0.15	-0.16	-0.04	-0.59	0.50	-0.50	0.21	1.00	
Zn	0.29	-0.29	0.21	0.26	-0.30	0.82	0.83	0.19	-0.18	0.75	-0.40	-0.44	1.00

coeficiente de determinación de Ni con los elementos terrígenos fue > 0.9 .

Por el contrario, las concentraciones de V presentaron correlaciones significativas ($p < 0.05$) inversamente proporcionales a las concentraciones de Al ($r = -0.34$) para LL1, mientras que en LL2, las concentraciones de V se correlacionaron significativamente ($p < 0.05$) de manera inversamente proporcional con Al ($r = -0.68$), Li ($r = 0.59$), Ni ($r = -0.50$) y Zn ($r = -0.49$) y directamente sólo con las concentraciones de Mn (0.50). Las regresiones lineales mostradas en la **figura 4** indican que parte del V tiene procedencia marina. En esta figura (a) se observa además un incremento de V independiente de Na (altos contenidos de V y bajos contenidos de Na). Esta disminución de Na puede deberse a descargas intensas derivadas de lluvias. No obstante, el V se mantuvo con altas concentraciones, posiblemente por la influencia de las emanaciones naturales de crudo (localmente conocidas como chapopoterías) que se encuentran en la costa de Veracruz. Las

concentraciones promedio de V pueden estar asociadas con las emanaciones naturales, como sugiere Curiale (1987), en que las concentraciones de los metales son más altas que en el crudo.

Las concentraciones de Ni y V en la laguna El Llano fueron comparables con las reportadas para otros sitios del Golfo de México (**Cuadro III**). Vázquez et al. (2002) informaron que las altas concentraciones de Ni y V en sedimento superficial (máximos de Ni y V de 60 y 211 mg/kg, respectivamente) se relacionaron con derrames accidentales derivados de la producción de petróleo en la costa de Tabasco. Por otro lado, las concentraciones de Ni y V en este estudio fueron superiores a las encontradas en la Laguna Madre, donde las variaciones de elementos traza se relacionaron con aporte de material terrígeno (24.5 y 52.5 mg/kg, respectivamente; Sharma et al. 1999). Existen estudios sobre elementos traza en sitios cercanos a derrames de petróleo alrededor del mundo. Prego et al. (2006) evaluaron los elementos traza en sedimentos superficiales cercanos al accidente del buque *Prestige*, ocurrido en

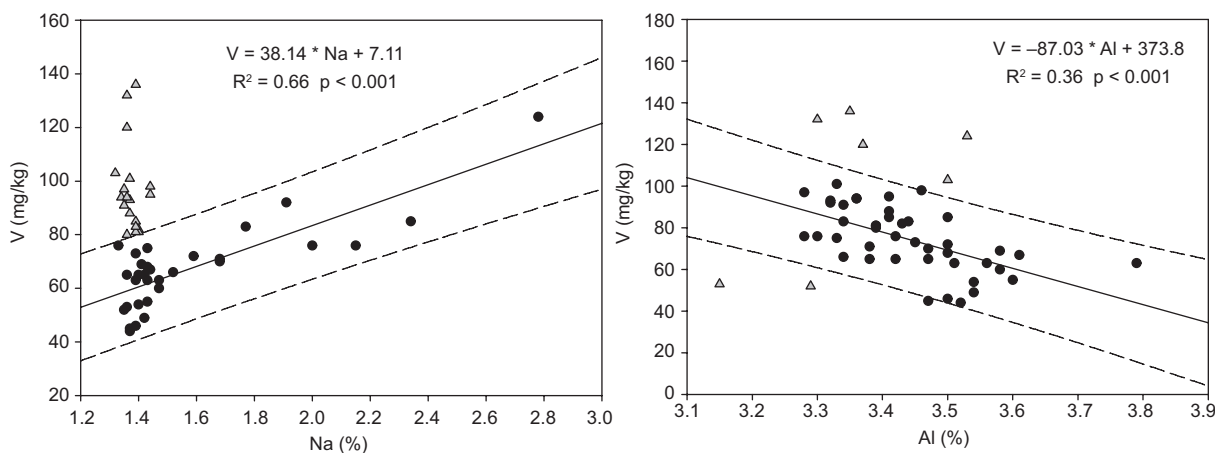


Fig. 4. (a) Regresión lineal positiva entre Na y V. Los puntos negros dentro del intervalo de predicción (zona punteada) participan en la regresión y los triángulos grises son concentraciones de V independientes de la baja concentración de Na. (b) Regresión lineal inversa entre Al y V significativa, representada por los puntos negros; los triángulos grises no están dentro del intervalo de predicción

noviembre de 2002 en la costa noroeste de España, donde se reportaron intervalos de 7 a 38 mg/kg de Ni y de 60 a 94 mg/kg de V. Dichos valores fueron comparables con los encontrados en este estudio; incluso, en El Llano se encontraron valores de V de hasta 136 mg/kg (**Cuadro III**).

Debido a que Ni y V son de los elementos más abundantes encontrados en el crudo, la proporción Ni/V se ha utilizado como herramienta para clasificar distintos tipos de crudo. Valores bajos ($Ni/V < 0.5$) son indicativos de crudo derivado de materia orgánica marina, mientras que valores altos (1-10) lo son de crudo cuya materia orgánica tiene procedencia terrestre o lacustre (Barwise 1990). En este estudio, el promedio de los valores de la proporción Ni/V tanto

para LL1, como para LL2 fue de 0.4 (**Fig. 5**), lo cual indica que en esta zona la materia orgánica que compone el núcleo es de origen marino. Asimismo, en el estudio hecho por Galarraga et al. (2008) se afirma que proporciones de V/Ni superiores a 1.9 sugieren que el material orgánico depositado es predominantemente marino. En este estudio, los cálculos de las proporciones de V/Ni en ambos núcleos mostraron promedios de 2.9 ± 0.8 para LL1, y 2.9 ± 0.9 para LL2, lo cual corrobora que la materia orgánica que compone el crudo tiene origen marino.

Análisis de factores

Para evaluar la asociación entre los elementos mayoritarios y traza con el carbono orgánico y

CUADRO III. CONCENTRACIONES DE Ni Y V REPORTADAS PARA DISTINTOS SITIOS DEL GOLFO DE MÉXICO. VALORES PROMEDIO, DESVIACIÓN ESTÁNDAR, Y VALORES MÍNIMOS Y MÁXIMOS

Localidad	Matriz	Ni (mg/kg)	V (mg/kg)	Referencia
Laguna El Llano, Veracruz, LL1 (n = 50)	Núcleos de sedimento	28 ± 1.2 23-31	81 ± 24 44-136	Este estudio
Laguna El Llano, Veracruz, LL2 (n = 49)	Núcleos de sedimento	27 ± 2.0 26-30	78 ± 21 42-126	Este estudio
Laguna de Términos, Campeche	Sedimento superficial	13.5-164	9-61	Magallanes-Ordóñez et al. 2015
Zona costera de Campeche	Sedimento marino	0.56-76.9	15.6-117.5	Macías-Zamora et al. 1999
Zona costera de Tamaulipas	Sedimento marino	9.6-50.8	42.9-159.8	Botello et al. 2015
Costa de Tabasco y Campeche	Sedimento marino	1.54-211	17.7-59.6	Vázquez et al. 2002
Laguna Madre, Texas	Sedimento lagunar	< 3-24.5	< 0.6-52.5	Sharma et al. 1999

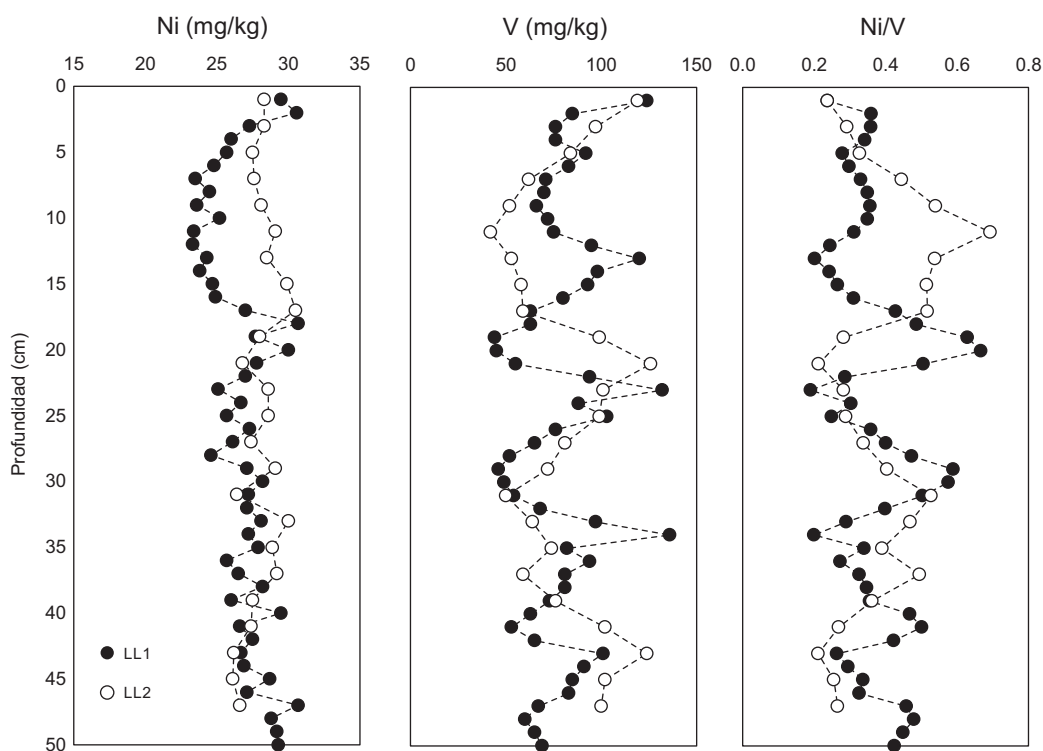


Fig. 5. Concentraciones de Ni, V (mg/kg) y proporción Ni/V respecto a la profundidad para los núcleos LL1 (puntos negros) y LL2 (puntos blancos) de la laguna El Llano

determinar el tipo de materia orgánica en el sedimento se hizo también un análisis de factores. El carbono orgánico tuvo poca concentración en el sistema (promedios LL1 y LL2 1.2 y 2.1 % respectivamente) y no se observó asociación significativa con los elementos aquí determinados. La asociación de las variables en el análisis de factores en ambos núcleos determina dos fuentes terrígenas distintas, aunque coincide con el análisis de Pearson. Este análisis, que se llevó a cabo entre todas las variables analizadas, agrupó los elementos analizados en factores que explicaron el 83 y 81 % de varianza total de la base de datos para LL1 y LL2, respectivamente.

En el núcleo LL1, el factor 1 (38 % de la varianza total explicada) agrupó a los elementos relacionados con los compuestos del hierro, como Co (0.97), Fe (0.95), Zn (0.94), Ni (0.89) y Mn (0.80). El factor 2 (16 % de la varianza) incluyó los elementos relacionados con carbonatos: Ca (0.95) y Sr (0.90). Los elementos terrígenos como Al (0.81) y Li (0.65) se agruparon en el factor 3 (14 % de la varianza) y se correlacionaron de manera inversa con V (-0.71). Finalmente, el factor 4 (16 % de la varianza) agrupó las fracciones de tamaño de grano en el sedimento, relacionando al sedimento fino (0.96) de manera inversa con las arenas

(-0.96). Se detectó una fuente terrígena de Co, Fe, Zn, Ni, y Mn, y otra distinta de Al y Li. Estas dos fuentes terrígenas también se confirmaron en el núcleo LL2, donde el factor 1 (28 % de la varianza) agrupó a Co (0.96), Fe (0.93), Zn (0.87) y Ni (0.79); el factor 2 (27 % de la varianza) agrupó a los elementos terrígenos como Al (0.93) y Li (0.89), que también mostraron una correlación inversa con las concentraciones de V (-0.79), y el factor 3 agrupó al sedimento fino con Sr (0.91), Ca (0.90) y Mn (0.85).

Esto podría corroborar que el principal aporte de V al sitio se deba a liberaciones naturales de crudo ocurridas en la zona costera adyacente, y que el Ni tenga otro origen, asociado con los elementos de origen terrígeno Fe, Co, Ni y Zn.

CONCLUSIONES

El análisis de elementos mayoritarios y traza en sedimentos de marismas de la laguna El Llano mostró que el V se encuentra significativamente enriquecido y que su origen no es terrígeno. Los picos de abundancia cíclica de V pueden estar relacionados con derrames naturales de crudo que ocurren en la zona

costera del Golfo de México. Sin embargo, el Ni resultó moderadamente enriquecido y sus contenidos están asociados con el origen terrígeno e influenciados por los compuestos asociados con Al, Co, Fe, Li y Zn, posiblemente como resultado de la erosión e intemperismo de las rocas adyacentes. Como era de esperarse, los porcentajes de carbono orgánico fueron muy bajos. El núcleo que está más expuesto presentó una contribución de materia orgánica ligeramente mayor. Estos contenidos no fueron asociados con los elementos traza.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación se realizó gracias al apoyo del proyecto 2010/153492 del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) dirigido por la Dra. Ana Carolina Ruiz-Fernández. Asimismo, se agradece a la Secretaría de Investigación y Posgrado del Instituto Politécnico Nacional (SIP-IPN) su apoyo en el proyecto (SIP20150722) dirigido por la Dra. Ana J. Marmolejo-Rodríguez. La Dra. Sara Bojórquez-Sánchez agradece a los programas Beca de Estímulo Institucional de Formación de Investigadores del Instituto Politécnico Nacional (BEIFI-IPN) y CONACyT, por el apoyo recibido durante su doctorado.

REFERENCIAS

- Abdul-Hafidz Y., Syaizwan-Zahmir Z., Ahmad I. y Che Abd Rahim M. (2015). Vertical trend of trace metals deposition in sediment core off Tanjung Pelepas harbor, Malaysia. *Proced. Environ. Sci.* 30, 211-216. DOI: 10.1016/j.proenv.2015.10.038
- Barbooti M. M. (2015). Evaluation of analytical procedures in the determination of trace metals in heavy crude oils by flame atomic absorption spectrophotometry. *Am. J. Analyt. Chem.* 6 (4), 325-333. DOI: 10.4236/ajac.2015.64031
- Barwise A.J.G. (1990). Role of nickel and vanadium in petroleum classification. *Energ. Fuel.* 4 (6), 647-652. DOI: 10.1021/ef00024a005
- Botello A.V., Soto L.A., Ponce-Vélez G. y Villanueva S.F. (2015). Baseline for PAHs and metals in NW of Mexico related to the deep water horizon oil spill. *Estuar. Coast. Shelf S.* 156, 124-133. DOI: 10.1016/j.ecss.2014.11.010
- CONABIO (2012). Regiones marinas prioritarias. Lista de áreas prioritarias marinas de México. Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad (en línea). <http://www.conabio.gob.mx/conocimiento/regionalizacion/doctos/Mlistado.html> 10/12/2016
- CONAGUA (2012). Regiones hidrológicas. Atlas digital del agua en México. Comisión Nacional del Agua. 142 pp. (en línea). <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/ATLAS2015.pdf> 29/11/2017
- Curiale J.A. (1987). Distribution of transition metals in North Alaska oils. Metal complexes in fossil fuels. *Am. Chem. Soc. Symp. Series* 344, 135-145. DOI: 10.1021/bk-1987-0344.ch008
- Filby R.H. (1994). Origin and nature of trace element species in crude oils, bitumens and kerogens: Implications for correlation and other geochemical studies. *Geol. Soc. London Spec. Publ.* 78, 203-219. DOI: 10.1144/GSL.SP.1994.078.01.15
- Galarraga F., Reategui K., Martínez A., Llamas J.F. y Márquez G. (2008). V/Ni ratio as a parameter in palaeoenvironmental characterisation on nonmature medium-crude oils from several Latin American basins. *J. Petrol. Sci. Engineer.* 61 (1), 9-14. DOI: 10.1016/j.petrol.2007.10.001
- Gallaway W.E. (2009). Gulf of Mexico. *GEO Ex Pro* 6 (3) (en línea). <http://www.geoexpro.com/articles/2009/03/gulf-of-mexico> 3/07/2017
- Glasby G.P. y Szefer P. (1998). Marine pollution in Gdansk Bay, Puck Bay and the Vistula Lagoon, Poland: An overview. *Sci. Total Environ.* 212 (1), 49-57. DOI: 10.1016/S0048-9697(97)00333-1
- Lewan M.D. y Maynard J.B. (1982). Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 46 (12), 2547-2560. DOI: 10.1016/0016-7037(82)90377-5
- Lewan M.D. (1984). Factors controlling the proportionality of vanadium and nickel in crude oils. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 48 (11), 2231-2238. DOI: 10.1016/0016-7037(84)90219-9
- Liu Z., Liu J., Zhu Q. y Wu W. (2012). The weathering of oil after the Deepwater Horizon oil spill: Insights from the chemical composition of the oil from the sea surface, salt marshes and sediments. *Environ. Res. Lett.* 7, 1-14. DOI: 10.1088/1748-9326/7/3/035302
- López L. y Lo Mónaco S. (2017). Vanadium, nickel and sulfur in crude oils and source rocks and their relationship with biomarkers: Implications for the origin of crude oils in Venezuelan basins. *Org. Geochem.* 104, 53-68. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2016.11.007
- Macías-Zamora J.V., Villaescusa-Celaya J.A., Muñoz-Barbosa A. y Gold-Bouchot G. (1999). Trace metals in sediment cores from the Campeche shelf, Gulf of Mexico. *Environ. Pollut.* 104 (1), 69-77. DOI: 10.1016/S0269-7491(98)00153-5

- Magallanes-Ordóñez V.R., Marmolejo-Rodríguez A.J., Rodríguez-Figueroa G.M., Sánchez-González A., Aguñiga-García S., Arreguín-Sánchez F., Zetina-Rejón M., Tripp-Valdez A. y Romo-Ríos J.A. (2015). Characterization of lithogenic and biogenic zones and natural enrichment of nickel in sediments of the Terminos Lagoon, Campeche, Mexico. *Estuar. Coast. Shelf S.* 156, 116-123. DOI: 10.1016/j.ecss.2014.11.07
- Magni P., De Falco G., Como S., Casu D., Floris A., Petrov A.N., Castelli A. y Perilli A. (2008). Distribution and ecological relevance of fine sediments in organic-enriched lagoons: The case study of the Cabras lagoon (Sardinia, Italy). *Mar. Pollut. Bull.* 56 (3), 549-564. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2007.12.004
- Mariel Lezama F. (2017). Historia de la exploración petrolera en México. *Petróleos Mexicanos* (en línea). www.ref.pemex.com/octanaje/23explo.htm 01/07/2017
- Martínez M., Lobinski R., Bouyssiére B., Piscitelli V., Chirinos J. y Caetano M. (2015). Determination of Ni and V in crude oil samples encapsulated in Zr xerogels by Laser-Induced breakdown spectroscopy. *Energ. Fuel.* 29 (9), 5573-5577. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b00960
- Osuji L.C. y Onojake C.M. (2004). Trace heavy metals associated with crude oil: a case study of Ebocha-8 oil-spill-polluted site in Niger Delta, Nigeria. *Chem. Biodivers.* 1 (11), 1708-1715. DOI: 10.1002/cbdv.200490129
- Prego R., Cobelo-García A., Marmolejo-Rodríguez J. y Santos-Echeandía J. (2006). Elementos traza en el combustible vertido por el Prestige: Niveles e impacto sobre el sedimento de la Ría de Laxe (noroeste de España). *Cienc. Mar.* 32 (1B), 179-186.
- Rodríguez-Castañeda A.P. (1994). Evaluación de metales en sedimentos, agua y biota de las lagunas Salada, El Llano y La Mancha, Veracruz. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, 99 pp.
- Ruiz-Fernández A.C., Hillaire-Marcel C., Páez-Osuna F., Ghaleb B. y Soto-Jiménez M.F. (2003). Historical trends of metal pollution recorded in the sediments of Culiacán River Estuary, northwestern Mexico. *Appl. Geochem.* 18 (4), 577-588. DOI: 10.1016/S0883-2927(02)00117-8
- Ruiz-Fernández A.C., Frignani M., Tesi T., Bojórquez-Leyva H., Bellucci L.G. y Páez-Osuna F. (2007). Recent sedimentary history of organic matter and nutrient accumulation in the Ohuira Lagoon, northwestern Mexico. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 53 (2), 159-167. DOI: 10.1007/s00244-006-0122-3
- Salomons W. y Förstner U. (1984). *Metals in the hydro-cycle*. Springer-Verlag, Berlín, Alemania, 349 pp.
- Santos-Echeandía J., Prego R. y Cobelo-García A. (2005). Copper, nickel, and vanadium in the western Galician Shelf in early spring after the Prestige catastrophe: Is there seawater contamination? *Anal. Bioanal. Chem.* 382 (2), 360-365. DOI: 10.1007/s00216-005-3112-9
- Santos-Echeandía J., Prego R. y Cobelo-García A. (2008). Influence of the heavy fuel spill from the Prestige tanker wreckage in the overlying seawater column levels of copper, nickel and vanadium (NE Atlantic Ocean). *J. Marine Syst.* 72 (1-4), 350-357. DOI: 10.1016/j.jmarsys.2006.12.005
- SENER (2017). Sistema de información energética. *Petróleos Mexicanos*. Producción de petróleo crudo por entidad federativa (miles de barriles diarios). Secretaría de Energía, México (en línea). <http://sie.energia.gob.mx/bdiController.do?action=cuadro&cveca=PMXB1C02> 1/10/2017
- Sharma V.K., Rhudy K.B., Koenig R. y Vazquez F.G. (1999). Metals in sediments of the upper Laguna Madre. *Mar. Pollut. Bull.* 38 (12), 1221-1226. DOI: 10.1016/S0025-326X(99)00166-6
- Sosa G.N. A. y Ruiz R.F. (1991). Zonación y variación estacional (sucesión) de la epifauna de las raíces del mangle de la laguna El Llano, Veracruz, México. Tesis de Licenciatura. Universidad Veracruzana, Xalapa, Veracruz, México, 98 pp.
- Sutherland R.A. (2000). Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environ. Geol.* 39 (6), 611-627. DOI: 10.1007/s002540050473
- Trefry J.H., Rember R.D., Trocine R.P. y Brown J.S. (2003). Trace metals in sediments near offshore oil exploration and production sites in the Alaskan Arctic. *Environ. Geol.* 45 (2), 149-160. DOI: 10.1007/s00254-003-0882-2
- Vázquez F.G., Sharma V.K. y Pérez-Cruz L. (2002). Concentrations of elements and metals in sediments of the southeastern Gulf of Mexico. *Environ. Geol.* 42, 41-46. DOI: 10.1007/s00254-001-0522-7
- Wedepohl K.H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 59 (7), 1217-1232. DOI: 10.1016/0016-7037(95)00038-2