

Efluentes líquidos asociados a la producción no convencional de petróleo y gas (shale-oil y shale-gas): experiencia internacional acumulada en relación con su explotación

Área temática: Calidad ambiental

Nievas El Makte, Marina^{*(1,2)}; Sepúlveda, Marcela⁽²⁾; del Brío Federico⁽²⁾; Polifroni Rosana⁽²⁾

(1) *Facultad Regional Chubut, Universidad Tecnológica Nacional
Av. Del Trabajo 1536, Puerto Madryn, Chubut. *nievas@cenpat.edu.ar*

(2) *Centro Nacional Patagónico – CONICET
Bv. Brown 2915, Puerto Madryn, Chubut.*

RESUMEN.

El shale-gas y el shale-oil representan un gran potencial de explotación de combustibles fósiles. La producción de hidrocarburos no convencionales ha aumentado exponencialmente en la última década a nivel mundial. Argentina posee grandes reservas de hidrocarburos no convencionales en Vaca Muerta (Neuquén) y potencialmente en la cuenca del Golfo San Jorge (Chubut). Se ubica, de acuerdo a estimaciones, entre los tres primeros países con reservas explotables a nivel mundiales. A diferencia de la explotación convencional de petróleo, la producción no convencional requiere la utilización de grandes cantidades de agua para fracturar la roca (shale) y permitir la liberación del petróleo y gas atrapados en este sustrato de baja permeabilidad. Históricamente la producción convencional de petróleo ha tenido impactos ambientales negativos relacionados con derrames de petróleo tanto en la explotación como en el transporte de crudo. En Argentina, prácticamente no existe información sobre la generación de efluentes líquidos asociados a la producción de los recursos no convencionales, debido a que el desarrollo de los mismos se encuentra en etapa exploratoria. El objetivo de este trabajo es realizar un relevamiento de la experiencia internacional acumulada respecto a la generación de efluentes líquidos asociados a la producción de petróleo y gas no convencionales. Se describen en este trabajo las características físicas y químicas de los efluentes líquidos generados en la producción no convencional de shale-gas y shale-oil, y algunas alternativas de disposición utilizadas actualmente para estos efluentes. El conocimiento de las características físicas y químicas de estos efluentes y de las alternativas de tratamiento y disposición resultan de utilidad para plantear estrategias de manejo ambientalmente responsable de la explotación de los recursos no convencionales, que se prevé se desarrolle en el corto plazo en Argentina.

Palabras Claves: Efluentes, contaminantes orgánicos, petróleo, aguas de producción, salmuera.

ABSTRACT

Shale-gas and shale-oil represent a great potential for fossil fuels exploitation. Unconventional hydrocarbon production has increased exponentially worldwide in the last decade. Argentina has large reserves of unconventional resources in Vaca Muerta (Neuquén) and potentially in the San Jorge gulf basin (Chubut), ranking according to estimates in the top three countries with exploitable reserves at global level. Unlike conventional oil exploitation, unconventional oil and gas production requires large amounts of water to fracture the rock (shale) allowing to release the oil and gas trapped in this low permeability substrate. Historically, conventional oil production had negative environmental impacts associated with oil spills, both in exploitation and transport activities. In Argentina, there is practically no information on the generation of wastewater associated with the unconventional hydrocarbon production, because the development is at exploration stage. The aim of this work is to survey the international experience regarding the wastewater generation associated with the unconventional oil and gas production. We describe the physical and chemical characteristics of wastewater generated in the unconventional shale-gas and shale oil production, and some disposal options currently used for these effluents. Knowledge of the physicochemical features of these effluents and alternative treatment and disposal options are useful to look for strategies to exploit unconventional resources in an environmentally responsible way, which development is expected to happen in the short term in Argentina.

Keywords: Wastewaters, organic pollutants, oil, produced waters, brine.

1. INTRODUCCIÓN

Los hidrocarburos no convencionales representan actualmente un gran potencial de explotación de combustibles fósiles. La denominación de “no convencional” se debe a que no pueden extraerse mediante las técnicas convencionales de explotación de petróleo y gas, requiriendo de nuevas tecnologías para que su extracción resulte económicamente viable, como por ejemplo mejorar la permeabilidad del reservorio o disminuir la viscosidad de los fluidos [1,2]. De acuerdo a informes publicados por la Agencia de Energía Internacional en 2010 (en inglés IEA) la cantidad de reservas mundiales de petróleo no convencional es de 620 billones de toneladas, aproximadamente igual a las reservas de petróleo convencional [1]. La explotación de petróleo no convencional está creciendo tan dramáticamente que la producción mundial en 2008 (60 Mt) casi duplicó lo producido en 2001 [1]. Por otro lado, las reservas mundiales de gas no convencional se estiman en 3.921 tmc, lo que constituye alrededor de 8 veces la cantidad de reservas convencionales a nivel mundial. La explotación de gas no convencional está creciendo rápidamente al igual que la del petróleo, representando actualmente alrededor del 13% de la producción total de gas [1]. Desde los años 70 las reservas no convencionales, tales como tight-gas, gas metano de carbón, y shale-gas, fueron las principales contribuciones al incremento a las reservas de hidrocarburos. Por ejemplo en China, que es el país con la mayor reserva de shale-gas a nivel mundial, los recursos no convencionales incrementaron su participación desde el 13% al 72% del porcentaje de las reservas entre 2000 y 2010 [1,2].

De acuerdo a varias estimaciones, a nivel global Argentina se encuentra entre el segundo y tercer lugar de reservas técnicamente recuperables de shale gas, con valores cercanos a 770 tmc [2-4]. Los países que lideran estas reservas junto con Argentina son Estados Unidos, China, México, Rusia y en menor grado Brasil, Sudáfrica, Argelia, Libia, Australia y Canadá [2-4]. Argentina cuenta con tres formaciones con recursos no convencionales: la Cuenca Neuquina, la Cuenca del golfo San Jorge y la Cuenca Austral Magallanes. En particular, la formación Vaca Muerta en Neuquén presenta la mayor potencialidad para la explotación de shale-gas y shale-oil. Esta formación se extiende alrededor de 30000 km², con espesores útiles de explotación con contenido de carbono orgánico total >2% de entre 250 y 350 m en algunos sectores [5]. A pesar que los estudios de reservorios no convencional fueron iniciados recientemente (año 2007) por YPF S.A., cuando se identificó la Formación Vaca Muerta, principal roca generadora de la cuenca Neuquina, y que existe incertidumbre con respecto al comportamiento de los pozos a largo plazo, así como a la cuantificación de reservas asociadas, esta formación alberga un potencial sin precedentes como reservorio no convencional de shale-gas y shale-oil [5]. Recientemente YPF S.A. anunció el descubrimiento de hidrocarburos no convencionales en el yacimiento El Trébol, ubicado en la formación D-129, en la cuenca del golfo San Jorge, en un primer pozo exploratorio iniciado en febrero de 2013 [6].

Históricamente la producción convencional de petróleo ha tenido impactos ambientales negativos relacionados con derrames de petróleo tanto en la explotación como en el transporte de crudo [7,8]. A diferencia de la explotación convencional de petróleo y gas, la producción no convencional requiere la utilización de grandes cantidades de agua para fracturar la roca (shale) y permitir la liberación de hidrocarburos atrapados en este sustrato de baja permeabilidad. Por ello la explotación de recursos no convencionales enfrenta, además de los desafíos ambientales conocidos del manejo de la producción de hidrocarburos convencionales, aquellos asociados a la fractura hidráulica tales como el uso del agua, los potenciales riesgos sísmicos, y el manejo de grandes cantidades de efluentes líquidos [2,3,9,10]. En Argentina, prácticamente no existe información sobre esta temática, debido a que la producción de recursos no convencionales se encuentra en etapa exploratoria. A nivel mundial, la producción es reciente con sólo unas décadas de actividad. A su vez la mayor parte de los estudios relacionados con los impactos ambientales y tratamientos de efluentes refieren a las formaciones de Estados Unidos.

El objetivo de este trabajo es realizar un relevamiento de la experiencia internacional acumulada respecto a la generación de efluentes líquidos asociados a la producción de petróleo y gas no convencionales. Se describen en este trabajo las características físicas y químicas de los efluentes líquidos generados en la producción no convencional de shale-gas y shale-oil, y algunas alternativas de disposición utilizadas actualmente para estos efluentes. El conocimiento de las características físicas y químicas de los efluentes de la explotación no convencional de hidrocarburos y de las alternativas de tratamiento y disposición resultan de utilidad para plantear estrategias de manejo ambientalmente responsables en la explotación de estos recursos, que se prevé se desarrolle en el corto plazo en Argentina.

2. METODOLOGÍA

Este trabajo es una revisión del estado del conocimiento de los efluentes líquidos asociados a la explotación de recursos de hidrocarburos no convencionales, principalmente de shale-gas y

shale-oil. Por ello, la metodología utilizada es de revisión bibliográfica y análisis de la información relevada. Las fuentes de información que se consideraron fueron artículos científicos de revistas especializadas, informes técnicos de Universidades, información gubernamental, e información de páginas de web de instituciones, e información pública de noticias periodísticas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Los recursos convencionales y no convencionales.

El petróleo y el gas se generan en estratos geológicos denominados roca madre o generadora, y luego migran a través de tiempos geológicos hacia reservorios cercanos a la misma, en un proceso que se denomina migración primaria. Los hidrocarburos considerados convencionales, se acumulan en trampas estructurales o estratigráficas luego de una segunda migración desde la roca reservorio impulsada por la flotabilidad (Figura 1). Estas acumulaciones de hidrocarburos se suelen encontrar en una única trampa con un sistema uniforme de presión y donde los hidrocarburos poseen contacto con una capa de agua. Una trampa es una roca reservorio capaz de acumular y retener el petróleo [1]. Desde el punto de vista hidrodinámico, la migración de hidrocarburos y el flujo de fluidos sigue la ley de Darcy, y el reservorio se localiza en una zona de baja energía de potencial hidráulico, quedando los hidrocarburos atrapados individualmente o sellados por zonas de alto potencial hidráulico o por roca impermeable. Este tipo de acumulación usualmente se forma en poros milimétricos (o micrométricos) de la roca reservorio, se encuentra distribuida en forma discreta o de clusters, y posee alta permeabilidad y porosidad [1,2]. De esta manera, las acumulaciones de recursos convencionales se caracterizan por: (1) la aplicabilidad de la Ley de Darcy; (2) una clara superficie de contacto hidrocarburo-agua; (3) el efecto obvio de separación gravitatoria y flotabilidad. En estos sistemas, los reservorios pueden localizarse muy lejos de la roca madre, ya que la migración secundaria se puede producir a lo largo de una gran distancia.

Las acumulaciones de los hidrocarburos no convencionales, a diferencia de los convencionales, se encuentran principalmente retenidas dentro de la roca madre y distribuidos en forma continua o semi-continua a lo largo de una gran área. Por ello se los denomina sistemas regionales. Estas formaciones usualmente ocupan un gran volumen con baja permeabilidad del aire ($<1 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$) y baja porosidad ($<10\%$). Los depósitos continuos, casi sinónimo de los recursos no convencionales, se extienden a través de grandes áreas sin ser afectados significativamente por los efectos hidrodinámicos. Estos hidrocarburos sólo experimentan migración primaria o migración secundaria corta, localizándose cerca de la roca madre. A diferencia de las trampas de recursos convencionales, los recursos no convencionales no poseen una delimitación precisa entre la trampa y la roca sello y tampoco presentan un sistema uniforme de presión. Por lo tanto, en recursos no convencionales la diferenciación de fluidos es pobre, y suele coexistir la presencia de sistemas multifásicos de gas, petróleo y agua. Los mismos incluyen las acumulaciones (yacimientos) de "gas de centro de cuenca", gas metano de carbón, biogas, tight-gas, shale-gas, gas de hidratos, y bitúmenes naturales y shale-oil (Figura 1). Los esquistos (shales, en inglés) son rocas sedimentarias principalmente de arcilla de grano muy fino de muy baja permeabilidad. Las acumulaciones cuasi-continuas como los reservorios de fracturas de roca carbonato, y reservas volcánicas y metamórficas, también integran los recursos no convencionales (Figura 1).

3.2. El desarrollo de hidrocarburos no convencionales

Desde el punto de vista de la explotación, los recursos no convencionales poseen dos aspectos críticos: (1) El yacimiento de hidrocarburos (reservorios en la roca madre o cerca de la roca madre) se distribuye en forma continua sin un límite preciso de la trampa; (2) La acumulación de hidrocarburos no está impulsada por la flotabilidad de los fluidos y sólo es débilmente afectada por la hidrodinámica. El factor clave que produce estas características es la presencia de una red ampliamente distribuida de nanoporos, que poseen de 100-500 nm de diámetro de garganta. Esta red provee una función de conectividad, y por ello afecta la generación de acumulaciones continuas de hidrocarburos. Para el desarrollo (o explotación) de estas acumulaciones, se utilizan métodos de monitoreo microsísmico, y perforación horizontal con hidrofractura volumétrica para incrementar artificialmente la permeabilidad de los reservorios [1, 2].

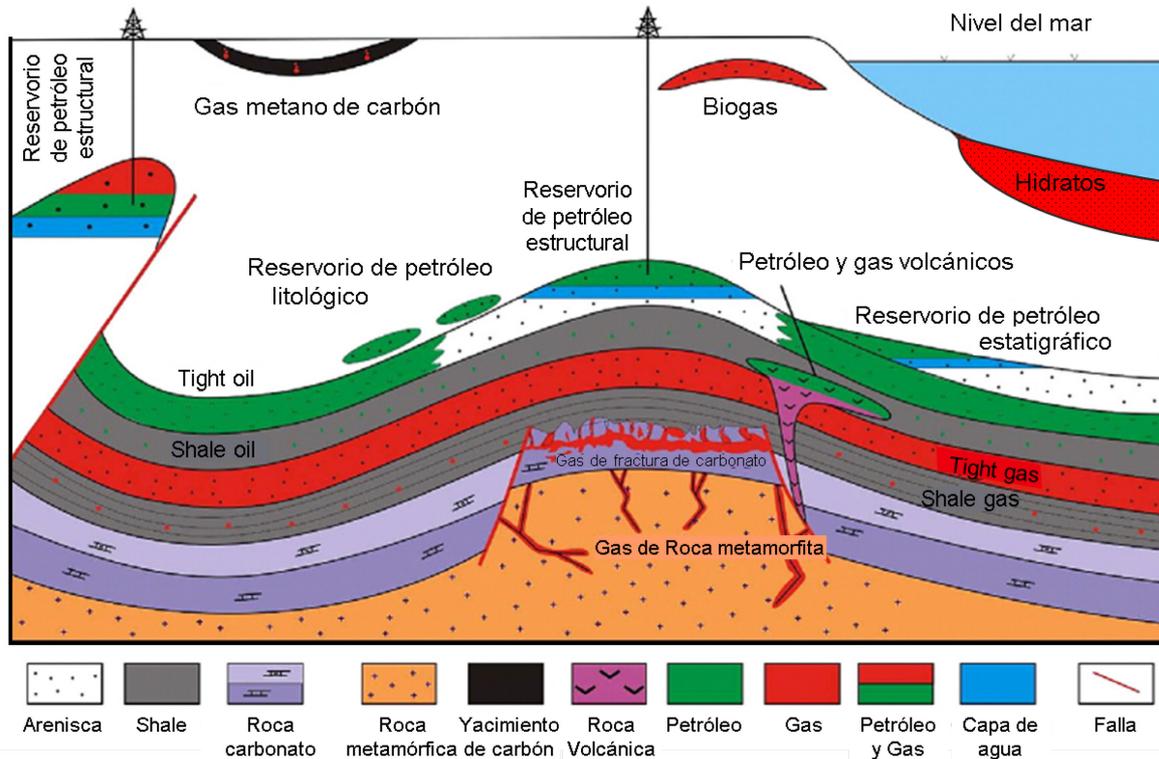


Figura 1 Sección esquemática de la ocurrencia de recursos de hidrocarburos convencionales y no convencionales. Adaptado de Zou et al. [1].

3.2.1. Explotación de shale-gas y shale-oil utilizando fractura hidráulica.

La principal característica que distingue los hidrocarburos no convencionales de los convencionales es que no fluyen naturalmente en el pozo de extracción. Se requiere hacerlos fluir por medio de una estimulación, por ejemplo la fractura de la formación que contiene el hidrocarburo (shale), incrementando artificialmente su permeabilidad. Esto se conoce como fractura hidráulica de gran volumen o *fracking* [2,3,10,11]. Esta operación requiere realizar la perforación, generalmente a gran profundidad dentro de la capa de shale. Luego de construir la infraestructura necesaria en la superficie del terreno en el sitio de perforación, se perforan pozos de producción verticales hasta profundidades entre 2000 y 3000 metros dependiendo de la formación geológica del reservorio. Posteriormente, se realizan perforaciones horizontales o direccionales. La integridad de los pozos se mantiene mediante una combinación de revestimiento (entubamiento) y cementado (encamisado) del pozo [10]. Luego se inyecta agua y material de relleno (arena o cerámica, llamados apuntalantes) y otros compuestos químicos (aditivos) mediante bombeo a alta presión. Esto produce la fractura del shale y la posterior liberación del gas o del petróleo desde la roca reservorio. Los hidrocarburos fluyen luego hacia la superficie, por el pozo vertical junto al retorno de parte del fluido de perforación, denominado *agua* o *efluente de retorno* [2,3,10,11]. La presión de inyección puede llegar a ser de 69000 kPa [12].

Para acceder a grandes shales o gran cantidad de gas o petróleo, se utiliza típicamente *fracking* en multietapa, donde se realizan perforaciones horizontales. El proceso de *fracking* se repite hasta 20 veces en cada pozo, y en cada presurización se fractura una nueva zona de la formación del shale. Dependiendo del tamaño del pozo, el proceso de *fracking* puede requerir la inyección de miles de metros cúbicos de agua y decenas de metros cúbicos de aditivos [3]. El objetivo del *fracking* es obtener un caudal de petróleo y gas en el pozo para que la extracción resulte económicamente viable [11]. En la extracción de shale-oil la fractura tiene el propósito de no sólo incrementar el área de flujo, sino de abrir un canal de alta conductividad por el cual pueda fluir libremente el crudo desde el reservorio hacia el pozo. Para crear conductividad, la fractura además de tener alta permeabilidad en el canal, también debe tener ancho adecuado, ya que debe conducir un fluido viscoso. En el caso de pozos de shale-gas, como carecen de alta viscosidad, es mucho más importante el área del flujo, por lo que en este caso la superficie se crea por incremento de la longitud de la fractura. El incremento del área de flujo en comparación con un pozo sin fracturar puede llegar a ser de 1 millón de veces mayor [11].

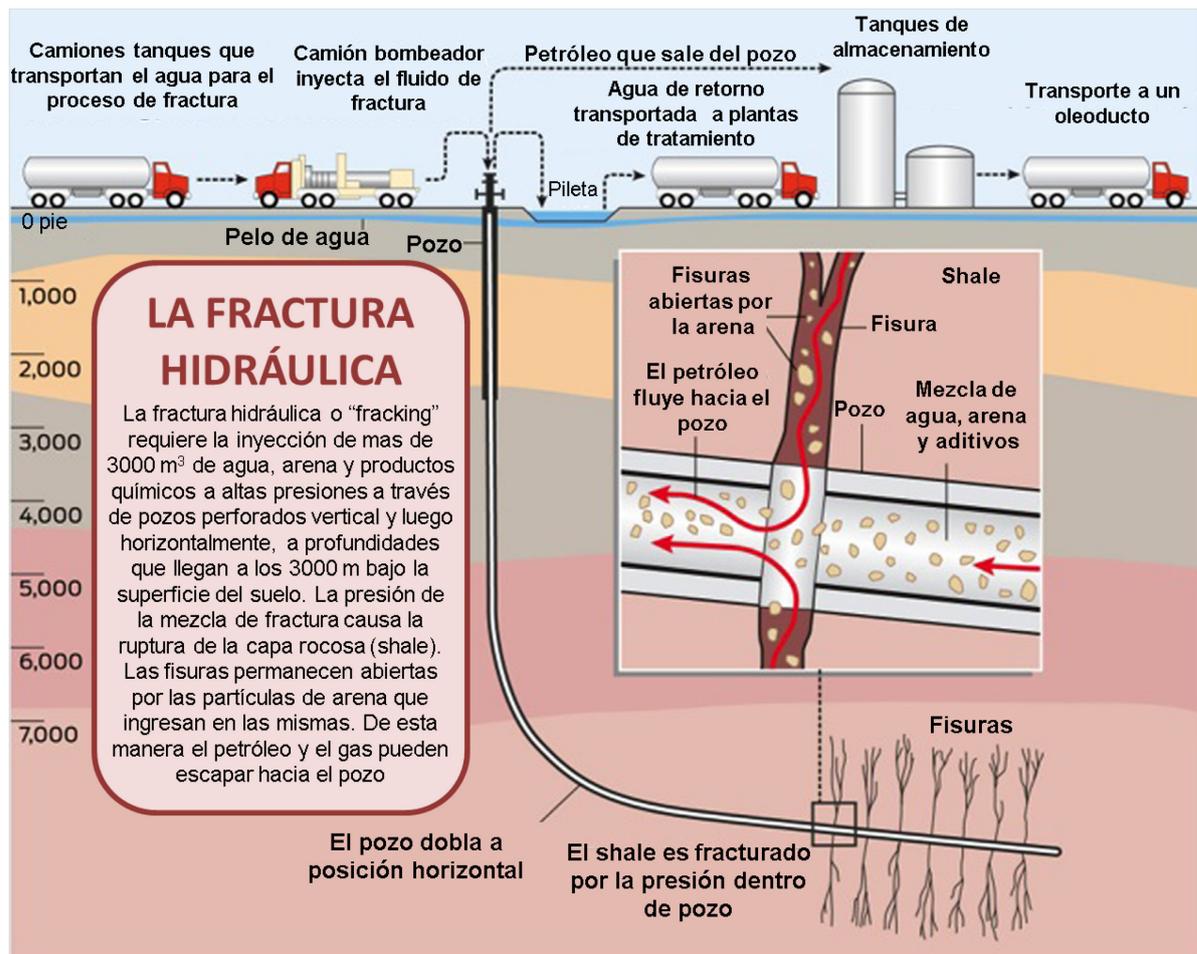


Figura 2 Diagrama de una locación de fractura hidráulica típica de la formación Marcellus Shale en USA. Adaptado de Wang et al. [9].

3.2.2. El consumo de agua.

La producción de hidrocarburos no convencionales consume una gran cantidad de agua para producir la fractura hidráulica, siendo en una gran proporción agua dulce proveniente de diversas fuentes de aguas superficiales (ríos y lagos) y aguas subterráneas [9,13]. Este es uno de los aspectos más controversiales de la utilización del fracking para la producción de shale-gas y shale-oil, que ha causado que esta tecnología posea una opinión pública en su mayoría negativa y presente restricciones gubernamentales para su desarrollo [9,10,14]. Esto implica la utilización de fuentes de agua dulce usualmente utilizadas para consumo humano, agricultura, ganadería, y otros usos industriales. La cantidad de agua requerida en el proceso de fractura hidráulica depende del hidrocarburo que se extrae y las operaciones de fractura, tales como la profundidad y longitud, las propiedades del fluido de fractura y el diseño de la operación de fracking [9], siendo ampliamente variable en distintas formaciones.

Por ejemplo, para cuatro formaciones de Estados Unidos (Barnett, Fayetteville, Haynesville, y Marcellus) se estiman los requerimientos de agua típicos para el fracking entre 7.500 y 15.000 m³ por pozo horizontal para la producción de shale-gas [9]. Estas formaciones poseen porosidades entre 2-10% y se encuentran entre 300 y 4.000 m de profundidad. En USA se perforaron 35.000 pozos en 2006, lo cual resulta en un volumen de 260 a 660 millones de m³ de agua utilizados, que equivale al consumo de agua de 5 millones de personas durante un año [9]. El consumo de agua requerido para la fractura hidráulica coincide con otros valores reportados en el rango de 8.000 a 19.000 m³ por pozo [12,14].

3.2.3. Los fluidos de fractura.

Durante las operaciones de fracking para la producción no convencional de hidrocarburos los fluidos de fractura son utilizados para fisurar la formación (de shale) y además para transportar el material apuntalante. Este material previene que las fracturas una vez abiertas colapsen cuando el pozo es despresurizado de manera que puedan fluir el gas y el petróleo liberados de la roca (Figura 2). Además del material apuntalante, se agregan a los fluidos de fractura una gran variedad de componentes con diversos fines [3,9,10-12]. Los fluidos de perforación se inyectan al pozo por períodos cortos, de alrededor de una semana, y la mezcla con los aditivos se realiza generalmente en la locación justo antes de la inyección de los fluidos de fractura [11,12]. En la Tabla 1 se muestran algunos de los componentes adicionados y el propósito de su utilización.

Tabla 1 Composición volumétrica y propósito de utilización de los componentes típicos de los fluidos de fractura hidráulica. Adaptado de [3,9,10-12]

Componente	Composición (% v/v)	Ejemplo	Propósito
Agua y apuntalante	99,5	Suspensión de arena	Apuntalantes, los granos de arena mantiene las microfisuras abiertas, ocasionalmente se utilizan granos cerámicos o esferas de vidrio
Ácido	0,123	Ácido muriático	Disuelve minerales e inicia las fisuras en la roca, evita el taponamiento y por ende mejora la fluidez
Reductor de fricción	0,088	Poliacrilamida o aceite mineral	Minimiza la fricción entre el fluido y la cañería, para incrementar la velocidad y la eficiencia del movimiento del fluido de fractura
Surfactante	0,085	Isopropanol, etanol	Disminuye la tensión superficial del fluido de fractura y mejora el pasaje de los fluidos en ambas direcciones
Sal	0,060	Cloruro de potasio	Crea una salmuera como fluido transportador
Inhibidor de incrustaciones	0,043	Etilenglicol	Previene los depósitos de incrustaciones en la cañería que bloquean el paso de los fluidos
Regulador de pH	0,011	Carbonato o hidróxido de sodio o potasio	Mantiene el pH en varias etapas para asegurar la efectividad de ciertos aditivos
Secuestrante de hierro	0,004	Ácido cítrico	Previene la precipitación de óxidos metálicos
Inhibidor de corrosión	0,002	n,n-dimetilformamida	Previene la corrosión de las cañerías
Biocida	0,001	Glutaraldeído - Tetrakis hidroximetil fosfonio sulfato	Minimiza el crecimiento microbiano de bacterias que generan compuestos corrosivos o que rompen los compuestos gelantes para poder transportar los apuntalantes.
Gelantes	-	Goma guar Goma Xántica	Aumenta la viscosidad y por ende la suspensión de arena transportada como apuntalante
Quebradores de gel	-	Persulfato de amonio Peróxido de magnesio	Rompen los gelantes utilizados para transportar los apuntalantes, se agregan al finalizar la fractura para mejorar el flujo de retorno
Estabilizadores de arcilla	-	Cloruro de potasio, laurilsulfato de sodio	Crean una barrera para impedir la movilización de la arcilla que puede causar taponamientos de las fisuras
Espumantes	-	2-butoximetanol dietanolamina	Aumentan la capacidad de transporte de apuntalantes y disminuye el volumen de agua requerido
Despumantes	-		Para reducir el efecto de los espumantes una vez que no son más requeridos, bajan la tensión superficial y permiten escapar el gas atrapado
Intercalantes	-	Sales de boro (boratos)	Se utilizan como espesante en general con sales metálicas para aumentar la viscosidad y la transporte del apuntalante

No todos los aditivos del fluido de perforación son utilizados simultáneamente. Muchos de estos compuestos no presentan características peligrosas, pero algunos de ellos son tóxicos e incluso carcinogénicos [9,12]. Por ejemplo, Stringfellow *et al.* [12], realizó una revisión de los productos utilizados y ofrecidos comercialmente como aditivos para fluidos de perforación. En este relevamiento se detectaron 81 compuestos. De ellos, 57 resultaron compuestos orgánicos y 27 fueron biodegradables. La mayoría de estos compuestos presentaron baja a moderada toxicidad en agua, pero tres de los compuestos analizados (Alcohol propargílico, tiourea, y cloruro de tetrametilamonio) fueron clasificados como tóxicos orales categoría 2 (GHS) y 10 de ellos como categoría 3. Sin embargo, un tercio de los compuestos relevados carecían de datos sobre toxicidad particularmente en mamíferos. Los biocidas resultaron un grupo de compuestos de particular preocupación debido a la falta de caracterización, ya que se espera que contengan

compuestos tóxicos. En un estudio más amplio, 2.500 aditivos de fluidos de perforación fueron relevados encontrándose que más de 650 compuesto son cancerígenos o probables cancerígenos en humanos [9]. Los aditivos se encuentran en total entre el 0,5 y 2% en los fluidos de perforación, sin embargo este pequeño porcentaje puede contaminar grandes cantidades de agua. Por ello los fluidos de perforación deben considerarse *residuos peligrosos*, y resulta inaceptable que estos se reinyecten directamente a fuentes subterráneas de agua, aun cuando los mismos se diluyan [9].

3.3. Efluentes y residuos asociados a la producción de shale-gas y shale-oil.

Los principales impactos ambientales asociados a la explotación de recursos no convencionales y al fracking pueden agruparse en tres categorías principales [2]:

- A. Contaminación de aguas subterráneas y generación de efluentes líquidos
- B. Emisiones de gases de efecto invernadero y emisiones fugitivas de metano
- C. Incremento de las actividades sísmicas

En este trabajo, trataremos sólo los efluentes líquidos. Luego de la operación de fracking, los fluidos de perforación retornan a la superficie una vez que se libera la presión en la cabeza del pozo. Estos fluidos son denominados *aguas de retorno* y *aguas de producción* [3,10,12]. El agua de retorno es comúnmente definida como fluidos de perforación inyectados que retornan a la superficie, mientras que el agua de producción es el agua de la formación geológica, que acompaña a los hidrocarburos dentro del reservorio. La distinción entre agua de retorno y agua de producción no tiene un corte abrupto, ya que estas se mezclan en la formación durante la operación de fracking. En la práctica, el término *agua de retorno* es utilizado para referirse al flujo de agua inicial que es más elevado y se produce inmediatamente después de la estimulación del pozo, mientras que el termino *agua de producción* se refiere al flujo de agua de menor volumen que se produce a lo largo del ciclo productivo del pozo. Luego que se reduce la presión en el pozo, el agua de retorno es expulsada hacia la superficie a alta velocidad de flujo por hasta varias semanas. Inicialmente el agua de retorno es predominantemente compuesta por fluido de fractura que fue inyectado, pero a medida que pasa el tiempo aumenta la fracción que representa el agua de formación. El agua de producción fluye hacia la superficie, junto con el petróleo o el gas, a lo largo de la vida útil de producción del pozo y se origina a partir de agua que se encuentra originalmente en la formación geológica.

Tabla 2 *Efluentes o corrientes líquidas más comunes de la explotación de shale-gas (Adaptado de [1, 2]).*

Tipo	Características
Aguas de producción	Es efluente líquido recuperado del pozo durante la operación a lo largo de su vida útil. Es generado relativamente en baja proporción de volumen una vez que el pozo ha sido puesto en producción.
Lodos de perforación	Son suspensiones densas de arcilla que circulan en forma continua para lubricar y enfriar la broca de perforación (drill) durante la perforación del pozo, y para arrastrar los recortes de perforación hacia la superficie. Los lodos de perforación deben ser tratados o reutilizados y dispuestos una vez concluida la perforación del pozo. Muchos de ellos poseen hidrocarburos en su formulación.
Aguas o efluentes de retorno	Los efluentes de retorno se recuperan del pozo luego de la fractura hidráulica pero antes que el pozo entre en operación. Los efluentes de retorno contienen una combinación de los componentes químicos del shale y de aquellos contenidos en los fluidos de perforación que regresan a la superficie luego de la despresurización del pozo. Son los efluentes más importantes en volumen de la explotación del shale-gas.

3.4. Caracterización física y química de aguas de retorno y aguas de producción en la producción no convencional de petróleo y gas.

Las aguas de retorno y aguas de producción de la explotación de hidrocarburos no convencionales poseen una compleja gama de constituyentes de diferente origen y toxicidad, que presentan una gran variación de acuerdo a las características del reservorio y la operación de los mismos. Entre ellos se encuentran, los componentes adicionados a los fluidos de perforación, los componentes que se encuentran presentes en la formación geológica, los componentes que pueden producirse por la reacción entre los compuestos de la formación y de perforación al entrar en contacto, y parte de los hidrocarburos que se extraen y movilizan a la fase acuosa. Entre ellos se destaca la presencia de sales, metales pesados, materiales radiactivos de ocurrencia natural

(NORM abreviatura del inglés "Natural Occurring Radioactive Material"), e hidrocarburos incluyendo hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), entre otros [12-14].

La evolución de la concentración de componentes inorgánicos y orgánicos, varía a lo largo del tiempo de operación de los pozos. En los primeros días luego de la fractura, la composición se encuentra dominada por las características de los fluidos de fractura, mientras que a medida que pasa el tiempo se establecen las características del agua de formación, tal como puede observarse en la Figura 3. Allí se muestra el contenido de carbono orgánico total de sales cuantificadas mediante la conductividad en función del tiempo, donde se observa que a partir de los 20 días las concentraciones se estabilizan.

En la Tabla 3 se presenta un relevamiento de propiedades físicas y químicas de agua de producción de formaciones de Estados Unidos [13], considerando aguas de retorno y de producción en conjunto. En esta tabla se incluyen criterios para descargas en aguas superficiales, parámetros para riego y criterios de toxicidad. Se indican en la columna de la derecha si el parámetro resulta crítico, cuando la concentración máxima (indicada en negrita) supera algunos de estos criterios. Los resultados de esta caracterización indican que las aguas de producción poseen características de salobres a hipersalinas ($[Cl^-] > 40.000 \text{ mg L}^{-1}$), y que la mayoría de los compuestos determinados supera los criterios mencionados. Esto indica que las aguas de producción no pueden re-utilizarse ni descargarse a aguas superficiales sin un tratamiento adecuado.

Varios NORM han sido reportados en las aguas de producción, tales como $^{238,235}\text{U}$, ^{232}Th , $^{226,228}\text{Ra}$, ^{222}Rn , y ^{40}K . Estas sustancias se originan en el agua de formación y algunas otras en la fase sólida (roca de formación) y son movilizadas durante las operaciones de extracción [14]. Además, algunos trazadores radioactivos (como ^{41}Ar , ^{133}Xe , ^{131}I) se suelen agregar para determinar el perfil de inyección y localizar las fracturas producidas por el fracking [14].

Otros parámetros reportados en aguas de retorno y de producción son: sólidos disueltos totales entre 70.000 a 250.000 mg L^{-1} , para el agua producción de la formación Marcellus en USA [9]; demanda química de oxígeno (DQO) de 5000 mg L^{-1} o mayor, estimado en fluidos de fractura a partir de los aditivos [12].

La determinación de compuestos orgánicos en aguas de producción de shale-gas indicó valores iniciales elevados que decrecieron rápidamente con los días de operación del pozo. Los componentes encontrados varían en las formaciones por ejemplo para la formación de New Albany (USA), se determinaron principalmente HAPs, fenoles sustituidos, y ácidos grasos de cadena larga. Dentro de los HAPs se cuantificaron compuestos parentales y sustituidos de las familias del naftaleno, fenantreno, antraceno, acenafteno, pireno, criseno. Un grupo prominente resultó el de los benzotiazoles y compuestos heterocíclicos con contenido de N y S. En algunas muestras se encontraron series de n-alcános de cadena larga, posiblemente de hidrocarburos utilizados en la producción de shale-gas (por ejemplo como lubricantes o inhibidores de corrosión). Estos compuestos fueron encontrados en forma individual con concentraciones menores a 25 $\mu\text{g L}^{-1}$. En otra formación, Marcellus, el contenido de aromáticos fue menor, mostrando hidrocarburos extractables dominados por alcanos y por los compuestos orgánicos presentes en los fluidos de fractura [14].

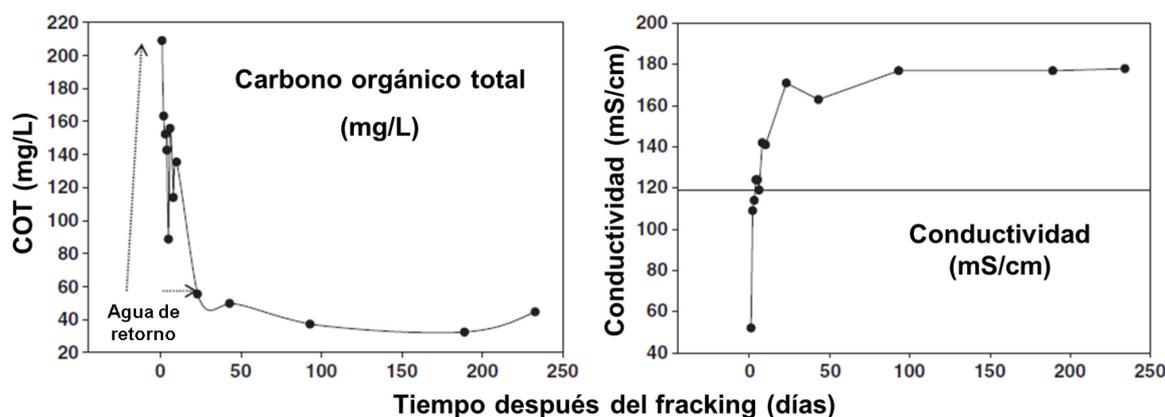


Figura 3 Cambios producidos en la cantidad de COT y conductividad desde la finalización de la fractura hidráulica de un pozo de shale-gas de la formación Marcellus en USA. Adaptado de Oman et al. [14].

Tabla 3 Composición de aguas de producción (AP) y comparación con valores guías para irrigación, descarga en aguas superficiales y toxicidad (Adaptado de Alley et al. [13]).

Componentes	AP shale-gas (mg L ⁻¹)		AP tight-gas (mg L ⁻¹)		AP gas natural convencional (mg L ⁻¹)		AP shale-oil (mg L ⁻¹)		Irrigación (mg L ⁻¹)		Descarga en aguas superficiales (mg L ⁻¹)		Toxicidad DL50 (mg L ⁻¹)	Parámetro crítico
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max		
pH	1,21	8,36	5	8,6	3,1	7	5,18	8,9	4,5	9	6,5	9	6,5–9	Sí
Conductividad	-	-		24400	4200	586000	838	1469		3000		-	-	Sí
Alcalinidad	160	188		1424	0	285	300	380			200		20 (mínimo)	Sí
Nitrato	nd	2670	-	-	-	-	1	2		10	10		1341 (96 h Pp)	Sí
Fosfato	nd	5,3	-	-	-	-	-	-		2		0,025	100 (96 h Pp)	Sí
Sulfato	nd	3663	12	48	1	47	8	13 686		960		-	-	Sí
Aceites y grasas	-	-		42	2,3	60		92		35		0,1	6,7 (96 h Pp)	Sí
Ra ²²⁶ (pCi/g)	0,65	1,031	-	-	-	-	0,1	9,7	-	-	-	-	-	-
HCO3	nd	4000	10	4040	-	-	15	3501		520			995 (48 h Cd)	Sí
Amonio–N	-	-		2,74	-	-	-	-						No
Al	nd	5290	-	-	0,4	83		0,06		5		0,087	19,3 (8 d Pp)	Sí
As	-	-		0,17	0,002	11	0,17	0,857		0,1		0,15	3,8 (48 h Dm)	Sí
B	0,12	24	-	-	nd	58	-	-						Sí
Ba	nd	4370	-	-	0,091	17	0,07	7,4			50		8,9 (21 d Dm)	Sí
Br	nd	10600	-	-	0,038	349	-	-						Sí
Ca	0,65	83950	3	74185	nd	51300	4	52 920		400			4630 (96 h Pp)	Sí
Cd	-	-		0,37	0,02	1,21	0,03	0,2		0,01		0,002	0,1 (10 d Cd)	Sí
Cl	48,9	212700	52	216000	1400	190000	36	238 534		1050		860	7341 (96 h Pp)	Sí
Cr	-	-		0,265	0,002	0,231	0,1	1		0,1		0,074	0,145 (48 h Cd)	Sí
Cu	nd	15		0,539	0,02	5	0,33	2,68		0,2		0,009	0,095 (96 h Pp)	Sí
F	nd	33	-	-	-	-	-	-						Sí
Fe	nd	2838		0,015	nd	1100	0,1	0,5		5		1	3,1 (96 h Pp)	Sí
K	0,21	5490	5	2500	0,458	669,9	1,6	42,6		2			13 (10 d Pp)	Sí
Li	nd	611			0,038	64	-	-						Sí
Mg	1,08	25340	2	8750	0,9	4300	2	5096		60			880 (48 h Cd)	Sí
Mn	nd	96,5		0,525	0,45	6,5	1,4	8,1		0,2		1,5	9,1 (48 h Cd)	Sí
Na	10,04	204302	648	80000	520	120000	405	126 755		920			1770 (48 h Cd)	Sí
Ni	-	-		0,123	0,002	0,303	2,7	9,5		0,2		0,052	0,8 (48 h Cd)	Sí
Sr	0,03	1310	-	-	0,084	917	0,05	2,2					60 (21 d Dm)	Sí
Zn	nd	20		0,076	0,02	5	6,3	17,4		2		0,12	2,55 (96 h Pp)	Sí

Irrigación: Valores guía de la FAO.// Descarga en aguas superficiales: valores guía de Criterios de Calidad de Agua de la US EPA. // Toxicidad: Dosis letal 50 en el tiempo que se indica en *Ceriodaphnia dubia* (Cd), *Daphnia magna* (Dm), *Pimephales promelas* (Pp)[13].

3.5. Necesidad de tratamiento de efluentes líquidos de la producción de shale-gas y shale-oil

La recuperación volumétrica del agua inyectada al inicio o durante el período de retorno varía ampliamente y está influenciada fuertemente por las características de la formación [10,12]. Se han reportado valores tan bajos como el 5% hasta tan altos como el 85%, pero se puede mencionar como representativos valores entre el 30 y 50% [12], otros autores reportan 9 al 53% con promedios de 10% [10]. Considerando el consumo de agua por pozo y utilizando un valor medio del 10% de recuperación, se estima que entre 800 y 1.900 m³ de agua de retorno por pozo de explotación no convencional requiere tratamiento para reuso o para disposición [10,12,14]. Por otro lado, se puede estimar que valores entre el 50 y el 90% del consumo de agua pueden resultar no recuperables y perderse en cada pozo que se comience a explotar con fracking. Esto adquiere mayor relevancia cuando el agua utilizada para la fractura se toma en su mayor parte de aguas superficiales.

De acuerdo a lo que se ha expuesto en el ítem 3.4., las características físicas y químicas de las aguas de producción de shale-gas, tight-gas, shale-oil al igual que de gas natural convencional, no pueden utilizarse en forma directa para riego o para vertidos en aguas superficiales, ya que la mayoría de los parámetros superan los valores recomendados por la US EPA para vuelcos a aguas superficiales y por la FAO para aguas de irrigación. Además, la comparación con los valores de toxicidad indican que las mismas poseen características tóxicas para varios parámetros individuales, que pueden llegar a ser aún mayores, considerando la sinergia potencial entre los diferentes componentes. El vertido de las aguas de producción o de retorno sin tratamiento no resulta un método aceptable de disposición.

Las tecnologías de tratamiento y estrategias de manejo de las aguas de producción están restringidas por las regulaciones, los costos de implementación, el desempeño tecnológico, y las alternativas de disposición final. La mayoría de estos efluentes en USA se disponen actualmente en forma efectiva en pozos de inyección profunda [10]. En Pensilvania (USA), un caso particular con sólo 5 pozos de inyección y ciertas restricciones para la construcción de los mismos, se han utilizado otras alternativas de tratamientos [10,17]. En la Tabla 4 se muestran algunos de los métodos aplicados de disposición para aguas de producción en Pensilvania. El tratamiento en plantas municipales fue permitido para ciertos casos, pero debido a que estas plantas no están diseñadas para la retención de sólidos totales disueltos (sales), la mayor parte de las sales pasaron directamente a los cuerpos receptores. Esto resultó en un aumento de la salinidad de los ríos, y por ello esta alternativa fue posteriormente restringida. Algo similar ocurrió con las plantas de tratamiento de efluentes industriales, cuyos vuelcos fueron permitidos con valores de sales mayores a los estándares legales, y posteriormente se encontraron concentraciones de Ba, St y Br, utilizados como compuestos marcadores de las aguas de producción, superando los valores históricos en las áreas donde se producen los vuelcos de las plantas de tratamiento [10].

El manejo más utilizado actualmente, en la región de explotación de shale-gas Marcellus (USA), para las aguas de retorno y producción es el reuso para realizar nuevas operaciones de fracking. La cantidad promedio anual de estos efluentes se encuentra alrededor de 4 millones de m³, y algunos datos de los primeros 6 meses del 2012 indican que la tasa de reutilización fue del 90% [10].

Tabla 4 *Métodos de disposición utilizados en Pensilvania (USA) en los años 2008 y 2012, Skalak et al. [17].*

Método de disposición	Año 2008 Todas la locaciones	Año 2012 - Otras locaciones	Año 2012 - Marcellus
Tratamiento de efluente centralizado (de efluentes industriales)	26,70%	18,00%	16,30%
Inyección	3,90%	17,30%	12,40%
Repositorio de seguridad	0,00%	0,00%	0,40%
Plantas de Tratamiento Municipales (de efluentes domésticos)	44,70%	0,90%	0,00%
Otro uso	4,20%	0,00%	0,00%
Reuso	14,20%	61,60%	69,80%
Riego de caminos	3,30%	1,00%	0,00%
Almacenamiento	0,01%	1,10%	1,10%
Tratamientos (otros)	3,00%	0,00%	0,00%

4. CONCLUSIONES

1. Los efluentes líquidos asociados a la producción de shale-gas y shale-oil, en mayor volumen son las aguas de retorno (backflow) seguidas por las aguas de producción. Estos efluentes presentan gran variabilidad en sus componentes dependiendo del yacimiento, pero han mostrado valores elevados de sales (principalmente cloruro de sodio), y presencia en concentraciones variables de metales pesados, metales alcalino térreos, compuestos radiactivos de ocurrencia natural (NORM) y compuestos orgánicos, destacándose los hidrocarburos aromáticos policíclicos, y derivados fenólicos, entre otros.
2. La evaluación de las propiedades físicas y químicas de las aguas de retorno y aguas de producción indican que las mismas no pueden reutilizarse en otros usos beneficiosos como aplicaciones de riego agrícola u otras utilidades industriales sin un tratamiento adecuado. La reutilización de las mismas para fracturar nuevos pozos, resulta actualmente la utilización más conveniente, ya que permite destinar el agua contaminada y a su vez reemplaza la utilización de agua fresca para nuevas operaciones de fracking.
3. El manejo del agua para la extracción de hidrocarburos no convencionales es uno de los aspectos claves de esta explotación que dominará el debate ambiental en torno a esta industria. El reuso de aguas de producción para fracking se está llevando adelante en Estados Unidos, y por ahora resulta una forma de manejo adecuada para la vasta cantidad de contaminantes que son transportados hacia la superficie. Sin embargo a medida que los yacimientos maduren y las oportunidades de reuso en el fracking disminuyan, se intensificará la necesidad de encontrar estrategias de manejo alternativas para estos efluentes [10].
4. Los desafíos técnicos más importantes en el tratamiento de aguas de retorno y de producción, cuando su reuso para fracking no sea viable, es la reutilización o disposición de sales y de materiales radiactivos de ocurrencia natural (NORM), que aunque estos últimos se encuentren en baja concentración pueden resultar un riesgo para la salud humana y el ambiente. Las plantas de tratamientos convencionales no han resultado adecuadas para el manejo de la sal que contienen estos efluentes.
5. No existe aún un amplio conocimiento de las propiedades físicas y químicas y de la toxicidad de gran parte de los componentes utilizados en el agua de fractura. Esta información resulta de gran importancia para evaluar tratamientos posibles o mitigar impactos en el caso que se produzcan derrames y/o contaminaciones accidentales de acuíferos con agua de fractura o sus componentes.
6. La mayor cantidad de información disponible acerca de aguas de retorno y aguas de producción, respecto a tasa de generación volumétrica por pozo, características físicas y químicas, opciones de tratamientos e impactos de los mismos y normativa ambiental, corresponde a la experiencia productiva de USA. Distintos yacimientos, pueden comportarse de manera muy diferente en función de sus características geológicas y petrofísicas, y no es posible hacer una extrapolación de un sitio de explotación a otro. Sin embargo la experiencia acumulada internacionalmente, posibilita planificar monitoreos teniendo en cuenta los parámetros que resultaron relevantes en otras locaciones, así como evaluar la experiencia en tratamientos y métodos de disposición que fueron utilizados.
7. Debido al elevado consumo de agua requerido para la explotación de hidrocarburos no convencionales, el reciclado, el tratamiento y la disposición adecuada de las aguas de retorno y de producción, constituyen un aspecto fundamental e ineludible de la industria para que esta tecnología sea social y ambientalmente aceptada, y se pueda realizar la explotación de estos recursos de una manera ambientalmente responsable.

5. ABREVIATURAS

Mt: millones de toneladas

tmc: trillones de metros cúbicos

NORM: material radiactivo de ocurrencia natural (del inglés: Naturally Occurred Radiative Material)

6. REFERENCIAS

- [1] Zou, C. N., Yang, Z., Tao, S. Z., Yuan, X. J., Zhu, R. K., Hou, L. H., Pang, Z. L. (2013). Continuous hydrocarbon accumulation over a large area as a distinguishing characteristic of unconventional petroleum: The Ordos Basin, North-Central China. *Earth-Science Reviews*, 126(0), 358-369.
- [2] Melikoglu, M. (2014). Shale gas: Analysis of its role in the global energy market. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 37(0), 460-468.
- [3] Sovacool, B. K. (2014). Cornucopia or curse? Reviewing the costs and benefits of shale gas hydraulic fracturing (fracking). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 37(0), 249-264.
- [4] U. S. Energy Information Administration (2013). World shale gas resources: an initial assessment of 14 regions outside the United States. U.S. Department of Energy. Washington, DC 20585. Pp. 1-730.
- [5] Askenazi, A., Biscayart, P., Cáneva, M., Montenegro, S., Moreno, M., (2013). Analogía entre la Formación Vaca Muerta y Shale Gas/Oil Plays de EEUU. Society of Petroleum Engineers. http://www.spe.org.ar/locker/pdf/SPE_JJPP0003.pdf
- [6] Reuters (2014). Argentina YPF halla hidrocarburos no convencionales en Golfo de San Jorge: agencia oficial <http://ar.reuters.com/article/topNews/idARL1N0072B820140521>
- [7] Bernabeu, A. M., Rey, D., Rubio, B., Vilas, F., Domínguez, C., Bayona, J. M., Albaigés, J. (2009). Assessment of cleanup needs of oiled sandy beaches: lessons from the prestige oil spill. *Environmental Science & Technology*, 43(7), 2470-2475.
- [8] Abbriano, R.M., M.M. Carranza, S.L. Hogle, R.A. Levin, A.N. Netburn, K.L. Seto, S.M. nyder, SIO280, and P.J.S. Franks. (2011). Deepwater Horizon oil spill: A review of the planktonic response. *Oceanography* 24(3):294–301. <http://dx.doi.org/10.5670/oceanog.2011.80>
- [9] Wang, Q., Chen, X., Jha, A. N., & Rogers, H. (2014). Natural gas from shale formation – The evolution, evidences and challenges of shale gas revolution in United States. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30(0), 1-28.
- [10] Vidic, R. D., Brantley, S. L., Vandebossche, J. M., Yoxtheimer, D., Abad, J. D. (2013). Impact of shale gas development on regional water quality. *Science* 340, 1235009-1-9.
- [11] Blanco Ybáñez, A.J., Vivas Hohl, J. (2011). Shale frac: un acercamiento a esta nueva tecnología. *Petrotecnia* 2(2011), 38-52.
- [12] Stringfellow, W. T., Domen, J. K., Camarillo, M. K., Sandelin, W. L., & Borglin, S. (2014). Physical, chemical, and biological characteristics of compounds used in hydraulic fracturing. *Journal of Hazardous Materials*, 275(0), 37-54.
- [13] Dawson, J.C., Wood, M., (2012). A new approach to biocide application offers improved efficiency in fracturing fluids. Pp. 1-12. ISBN 978-1-61399-189-3. SPE/EAGE European Unconventional Resources Conference and Exhibition, Vienna, Austria.
- [14] Moreira de Camargo, T. R., Merschmann, P. R. d. C., Vazquez Arroyo, E., Szklo, A. (2014). Major challenges for developing unconventional gas in Brazil – Will water resources impede the development of the Country's industry? *Resources Policy*, 41(0), 60-71.
- [15] Alley, B., Beebe, A., Rodgers, J., & Castle, J. W. (2011). Chemical and physical characterization of produced waters from conventional and unconventional fossil fuel resources. *Chemosphere*, 85(1), 74-82.
- [16] Orem, W., Tatu, C., Varonka, M., Lerch, H., Bates, A., Engle, M., Crosby, L., McIntosh, J. (2014). Organic substances in produced and formation water from unconventional natural gas extraction in coal and shale. *International Journal of Coal Geology*, 126(0), 20-31.
- [17] Skalakov, K. J., Engle, M. A., Rowan, E. L., Jolly, G. D., Conko, K. M., Bentham, A. J., & Kraemer, T. F. (2014). Surface disposal of produced waters in western and southwestern Pennsylvania: Potential for accumulation of alkali-earth elements in sediments. *International Journal of Coal Geology*, 126(0), 162-170.
- [18] Schnoor, J.L., (2012). Shale gas and hydrofracturing. *Environmental Science & Technology* 46 (9), pp 4686–46866.
- [19] Brantley, S. L., Yoxtheimer, D., Arjmand, S., Grieve, P., Vidic, R., Pollak, J., Llewellyn, G.T., Abad, J., Simon, C. (2014). Water resource impacts during unconventional shale gas development: The Pennsylvania experience. *International Journal of Coal Geology*.