

Presencia de elementos contaminantes como Cd, As, Pb, Se y Hg en carbones de la zona Cundiboyacense, Colombia

Presence of contamination by As Cd, As, Pb, Se, and Hg in coals of the Cundiboyacense area, Colombia

Olga Patricia Gómez-Rojas¹

Mercedes Díaz-Lagos²

Astrid Blandón-Montes³

Segundo Agustín Martínez-Ovalle⁴

Recibido: mayo 23 de 2016

Acceptado: junio 28 de 2016

Resumen

Carbones de la zona cundiboyacenses fueron estudiados, con el fin de determinar la presencia y cuantificar los contenidos de elementos contaminantes como: cadmio (Cd), arsénico (As), plomo (Pb), selenio (Se) y mercurio (Hg), estos elementos son comparados con los índices de Clarke para carbones del mismo rango. Las muestras de carbón fueron tomadas de frentes de explotación activa y son analizadas mediante análisis próximos, petrográficos y por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). Los resultados revelan que las muestras analizadas presentan contenidos promedio de metales como Pb (15,5 mg·kg⁻¹), Se (16,5 mg·kg⁻¹), Cd (0,55 mg·kg⁻¹) y As (16,05 mg·kg⁻¹) por encima del promedio mundial para carbones del mismo rango y sus concentraciones son mayores a los carbones de la zona norte carbonífera de Colombia, el contenido de Hg es bajo (< 0,08 mg·kg⁻¹). El contenido de estos elementos genera preocupación ambiental ya que de acuerdo a la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), el límite máximo permitido para el Se, Pb y Cd es de 0,05 mg·kg⁻¹ (ppm). Se sugiere realizar estudios específicos, que permitan la recuperación previa y/o utilización.

Palabras clave: elementos contaminantes, características petrográficas, análisis próximos, carbones, Cundinamarca, Boyacá.

Abstract

Coals of Cundiboyacense area were studied in order to determine their presence and quantify of content of contaminants such as cadmium (Cd), arsenic (As), lead (Pb), selenium (Se), and mercury (Hg), which are compared with Clarke index for coals of the same rank. Coal samples were taken from active mining fronts and are analyzed by proximate analysis, petrographic and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The results show that analyzed samples contained metals such as Pb (15.5 mg·kg⁻¹), Se (16.05 mg·kg⁻¹), Cd (0.55 mg·kg⁻¹) and As (16.05 mg·kg⁻¹) above the world average for coal of the same rank and higher concentrations than the carboniferous area of northern Colombia, the Hg content is low (< 0.08 mg·kg⁻¹). The content of these elements generates environmental concern. According to the Environmental Protection Agency of US (EPA) the maximum allowed for Se, Pb, and Cd is 0.05 mg·kg⁻¹ (ppm). It is suggested that conducting specific studies that allow prefetching and / or use of coals.

Keywords: pollutants, petrographic characteristics, proximate analysis, coal, Cundinamarca, Boyacá.

¹ Geóloga, Doctora en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Facultad Sogamoso. E-mail: olgapatricia.gomez@uptc.edu.co

² Física, Doctora en Física de la Materia Condensada y Nanotecnología, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Sede Sogamoso. E-mail: mercedes.diaz@uptc.edu.co

³ Ingeniera Geológica, Doctora en Ciencias de la Tierra, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín. E-mail: asblando@unal.edu.co

⁴ Licenciado en Física y Matemáticas, Doctor en Bioingeniería y Física Médica, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. E-mail: s.agustin.martinez@uptc.edu.co

1. Introducción

La caracterización del carbón permite conocer su uso, impacto ambiental y determinación de aspectos económicos de extracción y compra-venta; igualmente, da a conocer los aspectos geológicos y geoquímicos desarrollados durante y posterior a su formación. Cada carbón sufre un proceso de acuerdo a las características fisicoquímicas que se dieron durante y posterior a su formación, de ahí que se presente para cada carbón variaciones laterales y verticales. La determinación de las propiedades se realiza en cada una de las etapas de un proceso minero, que incluye exploración, explotación y utilización de los carbones.

Recientes estudios en el mundo (Fu, et al., 2016, Jongwana & Crouch, 2012; Kostova, Vassileva, Dai, Hower, & Apostolova, 2013; Liu, et al., 2015; Ohki, et al., 2014; Seredin, Dai, Sun & Chekryzhov, 2013; Yoshiie, Taya, Ichianagi, Ueki, & Naruse, 2013) han centrado su interés en la identificación de elementos traza presentes en el carbón que generan algún impacto ambiental como el Cd, Hg, Pb, Se y As, entre otros. Estos análisis geoquímicos proporcionan información geológica acerca de las condiciones de deposición del carbón, modos de ocurrencia, distribución y recuperación, lo cual se constituye en información ambiental útil para el control de la contaminación ambiental por emisión de estos elementos tóxicos generados durante la utilización (combustión, coquización, gasificación, entre otros) del carbón (Zhang, Ren, Zhu, & Chou, 2004). Muchas especies de elementos traza como Hg, Pb, Se y As, se clasifican como contaminantes tóxicos del aire, biosfera e hidrosfera; su identificación puede ayudar a minimizar el impacto ambiental y el desarrollo de estrategias efectivas de mitigación (Stanislav, Vassilev, & Eskenazy, 2001). En las dos últimas décadas los países han priorizado el uso de tecnologías limpias, con el fin de contribuir al mejoramiento de las condiciones ambientales y algunos autores, han establecido que existen tres maneras de reducir la cantidad de los elementos movilizados por la combustión de carbón: (1) localizar y extraer carbón con menores

concentraciones de estos elementos, (2) eliminar los elementos antes de la combustión y (3) eliminar los elementos de las emisiones después de la combustión (Seredin & Finkelman, 2008).

El carbón, como se mencionó anteriormente, está constituido de elementos químicos en varias proporciones, unos son propios de la materia orgánica y otros presentes en la materia mineral y se pueden identificar y cuantificar a partir de la caracterización fisicoquímica y petrográfica. Estudios realizados por Seredin (2012), han asociado la presencia de estos y otros elementos a características tales como: 1. El aporte de aguas superficiales, las cuales traen a la cuenca soluciones iónicas y coloidales, este tipo genético se denomina tipo terrígeno. 2. La caída de materiales volcánicos félsicos enriquecidos con metales raros conocidos como tipo tufáceo. 3. Asociado a aguas subterráneas meteóricas epigenéticas, denominado tipo infiltración. 4. Vinculada con flujos térmicos ascendentes y nubes de gas saturadas de minerales y fluidos profundos de variada composición, tipo exfiltración. 5. Asociado a la materia orgánica, en carbones con bajos contenidos en ceniza y bajo rango (Seredin et al., 2013).

La investigación de elementos traza en yacimientos carboníferos de varias cuencas en el mundo como Mongolia, Irak, China, India, Estados Unidos, Brasil entre otros (Chen et al., 2015; Cutruneo et al., 2014; Li et al., 2014; Saha et al., 2016; Yuepeng et al., 2015), han permitido demostrar que los carbones son concentradores de muchos metales valiosos, incluyendo elementos de tierras raras (Dai et al., 2012; Li, Zhuang, & Querol, 2011; Seredin & Dai, 2012).

Las técnicas de caracterización en general han mejorado durante los últimos años, lo cual se ve reflejado en un mayor número de publicaciones relacionadas con la caracterización de todo tipo de materiales (Martínez-Ovalle, Reyes-Caballero, & González-Puin, 2013). Para el caso del carbón la caracterización de este, así como la caracterización de sus residuos y su utilización, son de relevancia

científica a nivel mundial (Brownfield et al., 2005; Chen et al., 2015; Dai, Chou, Yue, Luo, & Ren, 2005; Dai, Ren, Tang, Yue, & Hao, 2005; Diehl, Goldhaber, Koenig, Lowers, & Ruppert, 2012; Lachas et al., 1999; Laus, Geremias, Vasconcelos, Laranjeira, & Fávere, 2007; Liu et al., 2007) y más para aquellos países como el nuestro, cuyas reservas son de gran volumen (Martínez-Bernal, 2013). Los resultados de los análisis de carbones en el mundo han permitido establecer promedios de concentraciones, que son referenciados mediante valores de índices de Clarke para carbones pardos y duros (Ketrís & Yudovich, 2009).

En este trabajo, se estudiaron muestras representativas de la Zona Carbonífera de Cundinamarca y Boyacá que están localizadas en el centro de Colombia, sobre la Cordillera Oriental, en las que se estima un potencial de reservas de 1.720,21 Mt para Boyacá y 1.482,07 Mt en Cundinamarca (Unidad de Planeación Minero-Energética [UPME], 2005). Las características son variadas y fuertemente afectadas por fallas. Cabe destacar que los carbones de esta zona tradicionalmente han sido usados como térmicos y para la elaboración de coque metalúrgico; los métodos de explotación se realizan bajo tierra. Estos carbones se encuentran en la Formación Guaduas, la cual se formó en ambientes parálicos.

El objetivo de este estudio es determinar la presencia de anomalías metálicas como Cd, Pb, Se, Hg y As en los carbones de la zona y compararlos con promedios mundiales en carbones del mismo rango (índices de Clarke) y con valores reportados para carbones de la zona Norte (Cesar y Guajira) de Colombia (Morales & Carmona, 2007); de igual forma evaluar la concentración con los límites permitidos por la EPA (E.U.S. Environmental Protection Agency [EPA], 2015).

2. Materiales y métodos

El muestreo se realizó en 17 mantos de carbón de los que se extrajeron 9 muestras de la región de Boyacá (códigos PUC-069-001 a PUC-069-009) y 8

muestras de la región de Cundinamarca (códigos PUC-069-010 a PUC-069-017). Las muestras de canal se tomaron en frentes de explotación activos, distribuidas aleatoriamente, estas se almacenaron en bolsas plásticas inmediatamente para evitar contaminación y oxidación; posteriormente, se prepararon y caracterizaron mediante análisis próximos realizados en el laboratorio de Carbones de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín para determinar: humedad residual (ASTM D3173); cenizas (ASTM D3174); materia volátil (ISO 562); carbono fijo (ASTM D 3172); azufre total (ASTM D4239); poder calorífico (ASTMD 5865).

La caracterización petrográfica, resulta determinante en este trabajo porque permite identificar los componentes orgánicos e inorgánicos del carbón (macerales y minerales respectivamente) y el grado de madurez termal alcanzado. Los análisis petrográficos los cuales consisten en el conteo de macerales de acuerdo a la norma ASTM D2798, y la determinación de la reflectancia media de la vitrinita mediante la norma ASTM D 2799, se realizaron en los laboratorios de Carbones de la UPTC-Sogamoso, usando un microscopio petrográfico con sistema de polarización (LEYCA), que cuenta con un sistema integrado de luz reflejada normal y fluorescente y un fotomultiplicador para estudios cuantitativos de reflectancia media de la vitrinita. La fluorescencia en carbones se utiliza para complementar el análisis de maduración térmica. La clasificación del carbón, se realizó utilizando norma ASTM.

La identificación elemental se realizó mediante técnicas analíticas que permitieron la identificación y cuantificación de Cd, Pb, Se, Hg y As mediante ICP/MS -7700x, de Agilent, el criterio de aceptación CV (%) $n=3$ (valor medio de 3 análisis) menor al 10%. El análisis fue realizado en el Centro de Química Aplicada y Biotecnología de la Universidad de Alcalá, España (CQAB, UAH). Las muestras fueron analizadas con el fin de compararlas con los promedios de Clarke para carbones del mismo rango y otras rocas y con el trabajo previo realizado a carbones de la zona Norte carbonífera colom-

biana por Morales y Carmona (2007). De otro lado, se evaluaron los porcentajes de estos metales con los límites permitidos por la EPA.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización petrográfica

En general los carbones de la zona carbonífera cundiboyacense están constituidos por macerales

de los grupos de la vitrinita, liptinita e inertinita. El grupo dominante es la vitrinita (> 50%), seguidos por el grupo de la inertinita entre 4 y 25%, y del grupo de la liptinita con porcentajes < 10%. La materia mineral está entre 3 y 32%. Todos los componentes orgánicos se presentan en concentración variable y tamaños y formas diferentes, ver figuras 1 y 2. El promedio de la reflectancia de la vitrinita para los carbones estudiados oscila entre 1,0 para los carbones de Cundinamarca y 1,2 para los carbones de Boyacá.

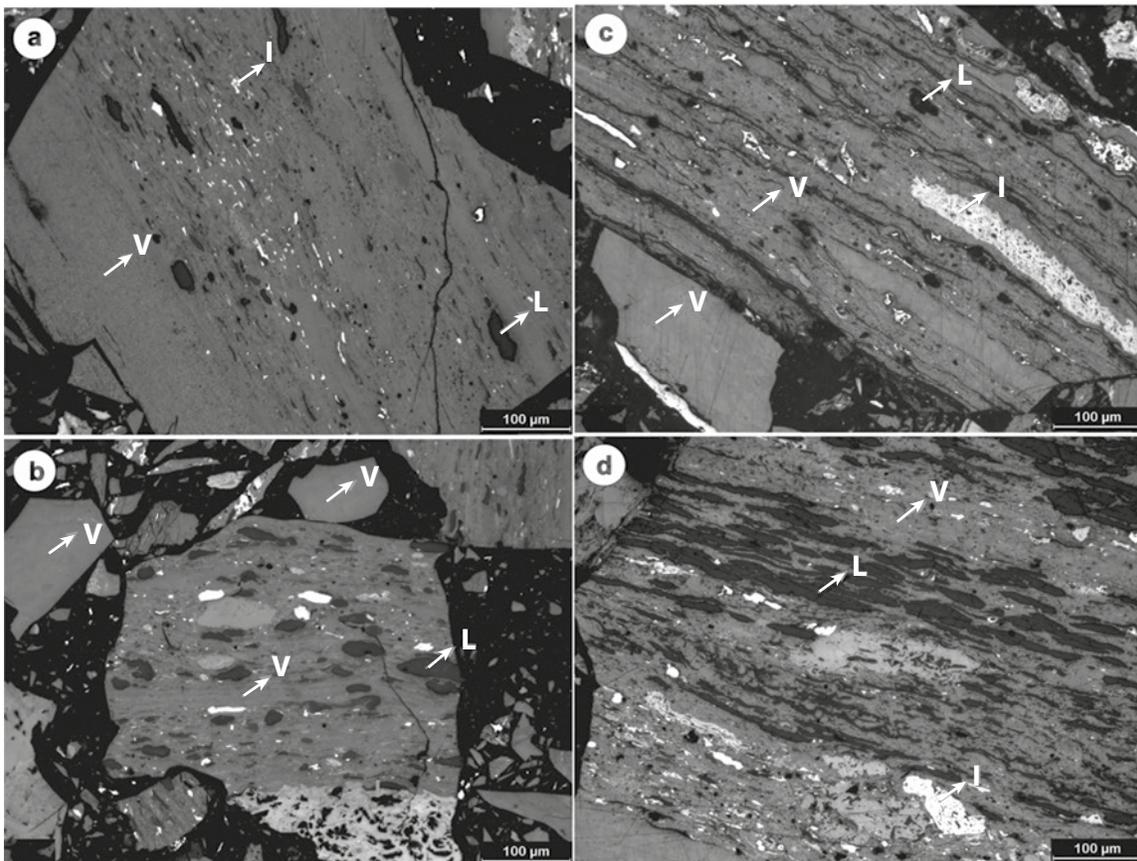


Figura 1. Fotomicrografías de macerales en luz blanca reflejada, superficie pulida, aceite de inmersión, $n=1.5$; 500X: Vitrinita (V) de color gris medio, liptinita (L) gris oscuro, inertinita (I) de color blanco. (a, b, c, d) Carbones de la Formación Guaduas, de la zona de Cundinamarca.

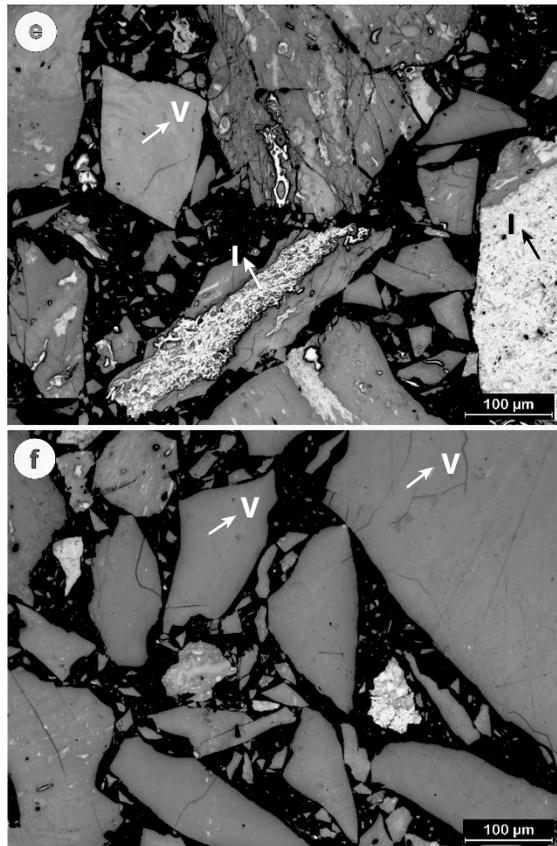


Figura 2. Fotomicrografías de macerales en luz blanca reflejada, superficie pulida, aceite de inmersión, $n=1.5$; 500X: Vitrinita (V) de color gris medio, inertinita (I) de color blanco, (e y f) carbones de la Formación Guaduas de la zona de Boyacá.

3.2 Análisis próximos

El promedio de los resultados obtenidos en los análisis próximos se muestra en la tabla 1. Se puede apreciar una amplia variabilidad de los datos, con respecto al contenido de cenizas, cuyos valores están entre 3,79 y 11,74% para los carbones de Boyacá y entre 1,87 y 31,1% para los de Cundi-

namarca. La humedad es inferior al 1,2% en ambas regiones. El azufre total es $<1\%$, excepto en dos muestras donde alcanza un valor de 1,6% en Cundinamarca y 2,53% en Boyacá. El rango de los carbones analizados es bituminoso, alto, medios y bajos volátiles. El poder calorífico se encuentra entre $7471-8242 \text{ Cal}\cdot\text{g}^{-1}$ en Boyacá y $5679-8672 \text{ Cal}\cdot\text{g}^{-1}$ en Cundinamarca.

Zona	Código	Humedad Residual (%) ASTM D3173	Cenizas (%) ASTM D 3174	Materia Volátil (%) ISO 562	Carbón Fijo (%) ASTM D 3172	Azufre Total (%) ASTM D 4239	Poder Calorífico (hlmm)	Carbón Fijo (slmm)	Materia Volátil (slmm)	Rango
Boyacá	PUC-069-001	0,67	4,44	25,93	68,96	0,77	8422,02	73,15	26,85	BMV
	PUC-069-002	0,61	4,62	24,44	70,33	0,83	8672,83	74,73	25,27	BMV
	PUC-069-003	0,87	3,79	24,86	70,48	0,76	8584,25	74,36	25,64	BMV
	PUC-069-004	0,83	8,57	22,83	67,77	0,89	8633,88	75,63	24,37	BMV
	PUC-069-005	1,00	11,74	23,85	63,41	0,78	8553,17	73,68	26,32	BMV
	PUC-069-006	0,87	4,34	25,02	69,77	0,93	8623,83	74,12	25,88	BMV
	PUC-069-007	0,73	6,79	27,62	64,86	1,65	8539,19	70,97	29,03	BMV
	PUC-069-008	0,87	8,39	24,93	65,81	2,53	8552,46	73,77	26,23	BMV
	PUC-069-009	0,87	9,22	19,16	70,75	0,49	8608,95	79,50	20,50	BBV
Cundinamarca	PUC-069-010	0,82	5,38	17,05	76,75	0,60	8646,96	82,39	17,61	BBV
	PUC-069-011	0,97	1,87	15,91	81,25	0,59	8606,24	83,94	16,06	BBV
	PUC-069-012	0,88	31,10	19,24	48,78	1,62	8543,83	75,07	24,93	BMV
	PUC-069-013	1,26	9,15	29,80	59,79	0,65	8400,69	67,45	32,55	BAV
	PUC-069-014	1,06	8,31	32,06	58,57	0,75	8443,08	65,27	34,73	BAV
	PUC-069-015	0,67	4,44	25,93	68,96	0,77	8422,02	73,15	26,85	BMV
	PUC-069-016	0,61	4,62	24,44	70,33	0,83	8672,83	74,73	25,27	BMV
	PUC-069-017	0,87	3,79	24,86	70,48	0,76	8584,25	74,36	25,64	BMV

Tabla 1. Resultados de Análisis próximos para carbones de la zona Cundiboyacense. Abreviaciones: PC = Poder Calorífico en Cal·g⁻¹; hlmm = húmeda libre materia mineral; slmm = seca libre de materia mineral; BMV = Bituminoso Medio Volátil; BBV = Bituminoso Bajo Volátil; BAV = Bituminoso Alto Volátil.

3.3 Análisis de elementos traza en carbones

La determinación de elementos traza en carbones de la zona de estudio, revela que estos tienen concentraciones superiores al promedio mundial (Ketrís & Yudovich, 2009) en carbones de ese mismo rango (índice de Clarke) en el caso de Pb, Cd, Se y As. El Hg es menor e inferior al 0.08 mg·kg⁻¹ como se observa en la tabla 2. Los resultados revelan bajas concentraciones de Hg en las zonas. El contenido de Se en la zona de Boyacá es más alto que el promedio en otras rocas sedimentarias como lu-

titas, chert y rocas volcánicas sedimentarias, ya que alcanza valores hasta de 22,7 mg·kg⁻¹. Comparando los resultados de esta zona Centro carbonífera de Colombia, con relación a los de la zona Norte, Guajira y Cesar reportados por Morales y Carmona (2007), el contenido en Pb es casi 14 y 18 veces mayor en Cundinamarca y Boyacá, respectivamente, ver tabla 2. Otro elemento de alto impacto ambiental como el As se encuentra entre cinco y ocho veces por encima del promedio de la zona Norte. El contenido de Se en Cundinamarca es de 22,7 mg·kg⁻¹ y es el más alto en todas las zonas.

Elemento	Cundinamarca	Boyacá	Guajira [*]	Cesar [*]	Lutitas Calcáreas	Chert	Rocas terrígenas. Volcano - sedimentarias	Clarke. rocas Sedimentarias	Clarke carbones Duros [**]
		mg×kg ⁻¹				mg×kg ⁻¹ [**]		mg×kg ⁻¹	
Pb	13,60	17,40	0,98	0,98	26±2,0	17±2,0	29±2,0	12,00	9,0±0,70
Cd	0,31	0,78	0,36	0,36	8,3±3,3	9,0±3,3	5,3±1,3	0,80	0,20±0,04
Se	22,70	9,41	3,60	3,60	8,0±0,8	12±2,0	6,0±1,7	0,27	1,6±0,10
As	12,60	19,50	2,50	2,50	34±6,0	30±11	27±3,0	7,60	9,0±0,70
Hg	< 0,08	< 0,08	0,043	0,11	0,29±0,07	0,18±0,03	0,22±0,03	0,068	0,10±0,01

Tabla 2. Determinación de elementos traza a carbones de la zona Cundiboyacense. *Morales, W. & Carmona, I. (2007). **Ketris, M. P. & Yudovich, Y. E. (2009).

El análisis de estos resultados evidencia que la presencia de As, Se, Cd, Pb y Hg en carbones de la zona Centro, posiblemente se relacione con enriquecimiento de estos metales durante o posterior a la formación del carbón; algunos de estos, inclusive en promedios que podrían generar alguna preocupación ambiental, ya que pueden poner en riesgo la salud humana por contaminación del agua, suelo, flora y fauna; ejemplos de estas concentraciones en la zona Centro son el Se y As (ver tabla 2). De acuerdo a la EPA (2015), los límites de emisión máximo permitido son de: 0,05 mg·kg⁻¹ para el Se y de 0,010 mg·kg⁻¹ para el As. Para el caso del Hg, aunque los contenidos medidos son bajos, están ligeramente por encima del límite permitido que es 0,002 mg·kg⁻¹.

4. Conclusiones

Los resultados indican que las muestras analizadas presentan contenidos de metales como Pb, Se, As, Hg y Cd. Al realizar el estudio comparativo de promedios en carbones del mundo se observa que las muestras analizadas tienen valores superiores al promedio mundial en esos elementos e incluso algunos carbones de Cundinamarca presentan contenidos de Se por encima del promedio en otras rocas. El contenido de estos elementos podría ge-

nerar preocupación ambiental ya que de acuerdo a la EPA el límite máximo permitido para Se y Cd es 0,05 mg·kg⁻¹.

Algunos carbones de la zona de Cundinamarca tienen altas concentraciones de As, mayores inclusive que el promedio mundial en carbones de ese rango. El estudio permite inferir que el As presente en los carbones de Cundinamarca puede ser uno de los elementos más peligrosos contenidos en estos carbones cuando son liberados al ambiente durante el procesamiento y uso, debido a que su valor supera el límite máximo permitido por la EPA de 0,010 mg·kg⁻¹. El contenido de Hg es inferior al promedio mundial en carbones del mismo rango, pero su valor está por encima del valor máximo permitido por la EPA, el cual es de 0,002 mg·kg⁻¹.

Es importante continuar realizando estudios sistemáticos en carbones de las diferentes zonas del país que conduzcan a determinar su distribución multielemental que permitan establecer metodologías en cada una de las etapas de un proceso minero.

Agradecimientos

Departamento Administrativo de Ciencia y Tec-

nología COLCIENCIAS. Convenio 069-2015-Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (UPTC).

Referencias

Brownfield, M.E., Affolter, R.H., Cathcart, J.D., Johnson, S.Y., Brownfield, I.K., & Rice, C.A. (2005). Geologic setting and characterization of coals and the modes of occurrence of selected elements from the Franklin coal zone, Puget Group, John Henry No. 1 mine, King County, Washington, USA. *International Journal Coal Geology*, 63 (3–4), 247–275. doi:10.1016/j.coal.2005.03.021

Chen, Z., Liu, Y., Qin, P., Zhang, B., Lester, L., Chen, C., & Guo, Y. (2015). Environmental externality of coal use in China: Welfare effect and tax regulation. *Applied Energy*, 156, 16–31. doi:10.1016/j.apenergy.2015.06.066

Cutruneo, C. M. N. L., Oliveira, M. L. S., Ward, M. L. S., Hower, J. C., De Brum, I. A. S., Sampaio, C. H., Kautzmann, R. M., Taffarel, S. R., Teixeira, E. C., & Silva, L. F. O. (2014). A mineralogical and geochemical study of three Brazilian coal cleaning rejects: Demonstration of electron beam applications. *International Journal of Coal Geology*, 130, 33–52. doi:10.1016/j.coal.2014.05.009

Dai, S., Chou, C., Yue, M., Luo, K., & Ren, D. (2005). Mineralogy and geochemistry of a Late Permian coal in the Dafang Coalfield, Guizhou, China: influence from siliceous and iron-rich calcic hydrothermal fluids. *International Journal Coal Geology*, 61, 241–258. doi:10.1016/j.coal.2004.09.002

Dai, S., Ren, D., Tang, Y., Yue, M., & Hao, L. (2005). Concentration and distribution of elements in Late Permian coals from western Guizhou Province, China. *International Journal of Coal Geology*, 61 (1–2), 119–137. doi:10.1016/j.coal.2004.07.003

Dai, S., Wang, X., Seredin, V. V., Hower, J. C., Ward, C. R., O'Keefe, J. M. K., Huang, W., Li, T., Li, X., Liu,

H., Xue, W., & Zhao, L. (2012). Petrology, mineralogy, and geochemistry of the Ge-rich coal from the Wulantuga Ge ore deposit, Inner Mongolia, China: New data and genetic implications. *International Journal of Coal Geology*, 90–91, 72–99. doi:10.1016/j.coal.2011.10.012

Diehl, S. F., Goldhaber, M. B., Koenig, A. E., Lowers, H. A., & Ruppert, L. F. (2012). Distribution of arsenic, selenium, and other trace elements in high pyrite Appalachian coals: Evidence for multiple episodes of pyrite formation. *International Journal of Coal Geology*, 94, 238–249. doi:10.1016/j.coal.2012.01.015

E.U.S. Environmental Protection Agency [EPA]. (2015). *Policy assessment for the review of the lead national ambient air quality standards*. Recuperado de: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/P100ITJD.TXT?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=2011+Thru+2015&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&IntQFieldOp=0&ExtQFieldOp=0&XmlQuery=&File=D%3A%5Czyfiles%5CIndex%20Data%5C11thru15%5CTxt%5C00000010%5CP100ITJD.txt&User=ANONYMOUS&Password=anonymous&SortMethod=h%7C-&MaximumDocuments=1&FuzzyDegree=0&ImageQuality=r75g8/r75g8/x150y150g16/i425&Display=hpfr&DefSeekPage=x&SearchBack=ZyActionL&Back=ZyActionS&BackDesc=Results%20page&MaximumPages=1&ZyEntry=1&SeekPage=x&ZyPURL>

Fu, B., Liu, G., Liu, Y., Cheng, S., Qi, C., & Sun, R. (2016). Coal quality characterization and its relationship with geological process of the Early Permian Huainan coal deposits, southern North China. *Journal of Geochemical Exploration*, 166, 33–44. doi:10.1016/j.gexplo.2016.04.002

Jongwana, L.T., & Crouch, A.M. (2012). Mercury speciation in South African coal. *Fuel*, 94, 234–239. doi:10.1016/j.fuel.2011.09.033

- Ketris, M. P., & Yudovich, Y. E. (2009). Estimations of clarkes for carbonaceous biolithes : World averages for trace element contents in black shales and coals. *International Journal of Coal Geology*, 78 (2), 135–148. doi:10.1016/j.coal.2009.01.002
- Kostova, I., Vassileva, C., Dai, C., Hower, J.C., & Apostolova, D. (2013). Influence of surface area properties on mercury capture behaviour of coal fly ashes from some Bulgarian power plants. *International Journal of Coal Geology*, 116–117, 227–235. doi:10.1016/j.coal.2013.03.008
- Lachas, H., Richaud, R., Herod, A.A., Dugwell, D.R. Kandiyoti, R., & Jarvis, K. E. (1999). Determination of 17 trace elements in coal and ash reference materials by ICP-MS applied to milligram sample sizes. *Analyst*, 124 (2), 177–184. doi: 10.1039/A807849A
- Laus, R., Geremias, R., Vasconcelos, H. L., Laranjeira, M. C. M., & Fávere, V. T. (2007). Reduction of acidity and removal of metal ions from coal mining effluents using chitosan microspheres. *Journal Hazardous Materials*, 149 (2), 471–474. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.04.012
- Li, J., Zhuang, X., & Querol, X. (2011). Trace element affinities in two high-Ge coals from China. *Fuel*, 90 (1), 240–247. doi:10.1016/j.fuel.2010.08.011
- Li, J., Zhuang, X., Querol, X., Font, O., Izquierdo, M., & Wang, M. (2014). New data on mineralogy and geochemistry of high-Ge coals in the Yimin coalfield, Inner Mongolia, China. *International Journal of Coal Geology*, 125, 10–21. doi:10.1016/j.coal.2014.01.006
- Liu, G., Zheng, L., Zhang, Y., Qi, C., Chen, Y., & Peng, Z. (2007). Distribution and mode of occurrence of As, Hg and Se and Sulfur in coal Seam 3 of the Shanxi Formation, Yanzhou Coalfield, China. *International Journal of Coal Geology*, 71 (2–3), 371–385. doi:10.1016/j.coal.2006.12.005
- Liu, J., Yang, Z., Yan, X., Ji, D., Yang, Y., & Hu, L. (2015). Modes of occurrence of highly-elevated trace elements in superhigh-organic-sulfur coals. *Fuel*, 156, 190–197. doi:10.1016/j.fuel.2015.04.034
- Martínez-Bernal, M. S. (2013). Determinación de la productividad y competitividad de la pequeña minería del distrito minero del norte de Boyacá. *Revista de Investigación, Desarrollo e Innovación*, 3 (2), 72-86. doi: 10.19053/20278306.2168
- Martínez-Ovalle, S., Reyes-Caballero, F., & González-Puin, L. X. (2013). Protección radiológica a trabajadores y público en instalaciones que operan radioisótopos industriales. *Revista de Investigación, Desarrollo e Innovación*, 3 (2), 120-124. doi: 10.19053/20278306.2166
- Morales, W., & Carmona, I. (2007). Estudio de algunos elementos traza en carbones de la cuenca Cesar – Ranchería, Colombia. *Boletín ciencias la tierra*, 20, 75–87. Recuperado de <http://www.revistas.unal.edu.co/index.php/rbct/article/view/728>
- Ohki, A., Taira, M., Hirakawa, S., Haraguchi, K., Kanekika, F., Nakajima, T., & Takanashi, H. (2014). Determination of mercury in various coals from different countries by heat-vaporization atomic absorption spectrometry: Influence of particle size distribution of coal. *Microchemical Journal*, 114, 119–124. doi:10.1016/j.microc.2013.12.012
- Saha, D., Chakravarty, S., Shome, D., Basariya, M. R., Kumari, A., Kumar, A., Chatterjee, D., Adhikari, J., & Chatterjee, D. (2016). Distribution and affinity of trace elements in Samaleswari coal, Eastern India. *Fuel*, 181, 376–388. doi:10.1016/j.fuel.2016.04.134
- Seredin, V. V., & Dai, S. (2012). Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium. *International Journal of Coal Geology*, 94, 67–93. doi:10.1016/j.coal.2011.11.001
- Seredin, V.V. (2012). From coal science to metal production and environmental protection : A new

story of success. *International Journal of Coal Geology*, 90–91, 1–3. doi:10.1016/j.coal.2011.11.006

Seredin, V.V., & Finkelman, R.B. (2008). Metalliferous coals: A review of the main genetic and geochemical types. *International Journal of Coal Geology*, 76 (4), 253–289. doi:10.1016/j.coal.2008.07.016

Seredin, V.V., Dai, S., Sun, Y., & Chekryzhov, I.Y. (2013). Coal deposits as promising sources of rare metals for alternative power and energy-efficient technologies. *Applied Geochemistry*, 31, 1–11. doi:10.1016/j.apgeochem.2013.01.009

Stanislav, C. G. V., Vassilev, V., & Eskenazy, G.M. (2001). Behaviour of elements and minerals during preparation and combustion of the Pernik coal, Bulgaria. *Fuel Processing Technology*, 72 (2), 103–129. doi:10.1016/S0378-3820(01)00186-2

Unidad de Planeación Minero-Energética [UPME]. (2005). *La cadena del carbón. El carbón colombiano*

fuelle de energía para el mundo. Recuperado de: http://www.upme.gov.co/Docs/Cadena_carbon.pdf

Yoshiie, Y., Taya, Y., Ichiyanagi, T., Ueki, Y., & Naruse, I. (2013). Emissions of particles and trace elements from coal gasification. *Fuel*, 108, 67–72. doi:10.1016/j.fuel.2011.06.011

Yuepeng, P., Tian, S., Xingru, L., Sun, Y., Li, Y., Wentworth, G. R., & Wang, Y. (2015). Trace elements in particulate matter from metropolitan regions of Northern China: Sources, concentrations and size distributions. *Science of Total Environment*, 537, 9–22. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.07.060

Zhang, J., Ren, D., Zhu, Y., & Chou. (2004). Mineral matter and potentially hazardous trace elements in coals from Qianxi Fault Depression Area in southwestern Guizhou, China. *International Journal of Coal Geology*, 57, 49–61. doi:10.1016/j.coal.2003.07.001