



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Identificación de elementos de tierras raras en carbones colombianos

Jacobo Henao Restrepo

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales
Medellín, Colombia
2019

Identificación de elementos de tierras raras en carbones colombianos

Jacobo Henao Restrepo

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería, Recursos minerales

Director:

Ph.D. Oscar Jaime Restrepo Baena

Línea de Investigación:

Caracterización de minerales

Grupo de Investigación:

Instituto de minerales CIMEX

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales

Medellín, Colombia

2019

Agradecimientos

Debo darle las gracias al laboratorio de carbones de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín y a su directora la profesora Astrid Blandón Montes, por la ayuda en la obtención de las muestras y en el análisis de las mismas. También a la Universidad de West Virginia donde realice mi pasantía y un amplio trabajo de laboratorio con los profesores Qingqing Huang y Vladislav Kecojevic.

Resumen

Con este trabajo se pretende analizar el carbón colombiano, país que es el mayor productor de Iberoamérica, en búsqueda de elementos de tierras raras, los cuales son minerales estratégicos con alta probabilidad de ser encontrados en este tipo de combustibles.

Para ello se tomaron 24 muestras provenientes de siete zonas carboníferas de las 12 que tiene Colombia. En primer lugar, fueron realizados los análisis próximos de las mismas y posteriormente fueron elegidas 10 muestras, de estas 24, para realizar ensayos de separación en medios densos y ensayos de flotación de carbón. Posteriormente todas las muestras y los resultados de los ensayos fueron analizados con espectrometría de masas con plasma acoplado por inducción, para así conocer las concentraciones de tierras raras de las mismas y establecer asociaciones.

De esto se encontró que las concentraciones de tierras raras de los carbones colombianos son superiores a los promedios mundiales y que el área carbonífera de Amagá-Angelópolis es la más enriquecida de las áreas muestreadas, dando buenas perspectivas en este ámbito para trabajos futuros.

Palabras clave: Carbón, Elementos traza, Elementos de tierras raras, Caracterización de minerales

Abstract

In this work is presented the characterization of Colombian coals. Colombia is the largest producer in Latin America, in order to search rare earth elements, strategic metals with high possibilities of being found in this type of fuel.

24 samples were taken from 7 coalfields of the 12 that Colombia has. First, the proximate analyses were made and then 10 of the 24 samples were chosen for density fraction test and semirelease modified test. Afterwards all the samples and the products of the tests were analyzed with and inductively coupled plasma mass spectrometry with the objective of finding trace element as the rare earth elements.

It was found that the averages of rare earth elements of the Colombian coals are higher than the world averages. Also the Amagá-Angelópolis area is the most enriched area and it is the most promising for future works.

Keywords: Coal, Trace elements, REE, Rare earth elements, Minerals Characterization.

Contenido

	Pág.
Resumen	V
Lista de figuras	VIII
Lista de tablas	IX
Introducción	1
1 Consideraciones teóricas	5
1.1 Estado del arte	5
1.2 Marco teórico	10
1.3 Planteamiento del problema.....	13
2 Desarrollo experimental	15
2.1 Origen de las muestras	15
2.1.1 Zona carbonífera de Boyacá.....	19
2.1.2 Zona carbonífera de La Guajira	20
2.1.3 Zona carbonífera de Huila-Tolima.....	21
2.1.4 Zona carbonífera de Antioquia.....	22
2.1.5 Zona carbonífera de Cesar	23
2.1.6 Zona carbonífera de Cundinamarca.....	24
2.1.7 Zona carbonífera de Córdoba – Norte de Antioquia.....	26
2.2 Espectrometría de masas con plasma acoplado por inducción (ICP-MS).....	32
2.3 Ensayo de separación en medios densos	28
2.4 Release test modificado	30
3 Resultados	33
3.1 Resultados medios densos	37
3.2 Resultados Release test modificado.....	47
3.3 Análisis estadístico.....	50
3.4 Contaminantes y elementos prometedores	52
4 Conclusiones y recomendaciones	55
4.1 Conclusiones.....	55
4.2 Recomendaciones.....	57
Bibliografía	61

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1. Zonas carboníferas en Colombia.	16
Figura 2. Muestras de carbón recolectadas.	27
Figura 3. Ensayo de medios densos 29	29
Figura 4. Procedimiento de la separación en medios densos.....	30
Figura 5. Release test modificado.....	31
Figura 6. Contenido de tierras raras vs cenizas de las 24 muestras analizadas.....	34
Figura 7. HREE/LREE vs Cenizas para las 24 muestras obtenidas.	35
Figura 8. Ensayo medios densos muestra A 42	42
Figura 9. Ensayo medios densos muestra B 43	43
Figura 10. Ensayo medios densos muestra C 43	43
Figura 11. Ensayo medios densos muestra D 44	44
Figura 12. Ensayo medios densos muestra E 44	44
Figura 13. Ensayo medios densos muestra A 45	45
Figura 14. Ensayo medios densos muestra B 45	45
Figura 15. Ensayo medios densos muestra C 46	46
Figura 16. Ensayo medios densos muestra D 46	46
Figura 17. Ensayo medios densos muestra E 47	47
Figura 18. Muestra F Release test 47	47
Figura 19. Muestra G release test..... 48	48
Figura 20. Muestra H Release test..... 48	48
Figura 21. Muestra I Release test 49	49
Figura 22. Muestra J Release test..... 49	49
Figura 23. HREE/REE vs Cenizas para muestras del release test.....	50

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. Muestras recolectadas.....	18
Tabla 2. Análisis próximos muestra A.....	19
Tabla 3. Análisis mineralógico de cenizas muestra A.	20
Tabla 4. Análisis mineralógico de cenizas muestras Guajira.	20
Tabla 5. Análisis próximos en porcentaje muestras Guajira.....	21
Tabla 6. Análisis próximos muestra C.	21
Tabla 7. Análisis mineralógico de cenizas de las muestras de la zona de Antioquia.	22
Tabla 8. Análisis próximos de las muestras obtenidas en la zona carbonífera Antioquia	23
Tabla 9. Análisis mineralógico de cenizas de la muestra de la zona de Cesar	24
Tabla 10. Análisis próximos de las muestras obtenidas en la zona carbonífera Cesar. .	24
Tabla 11. Análisis mineralógico de cenizas de la muestra de la zona de Cundinamarca.	25
Tabla 12. Análisis próximos de las muestras obtenidas en la zona carbonífera Cundinamarca.	26
Tabla 13. Análisis próximos de las muestras obtenidas en la zona carbonífera Córdoba – Norte de Antioquia.....	26
Tabla 14. Total tierras raras, relación HREE/LREE y cenizas para muestras recolectadas	35
Tabla 15. Contenido de elementos de tierras raras para las muestras recolectadas.	36
Tabla 16. Concentraciones promedio de tierras raras por zona carbonífera.....	37
Tabla 17. Ensayo de medios densos muestra A fracción 16x100.....	38
Tabla 18. Reconstrucción de la muestra A	38
Tabla 19. Ensayo de medios densos muestra B fracción 16x100.....	39
Tabla 20. Reconstrucción de la muestra B.	39
Tabla 21. Ensayo de medios densos muestra C fracción 16x100.....	40
Tabla 22. Reconstrucción de la muestra C.....	40
Tabla 23. Ensayo de medios densos muestra D fracción 16x100.....	41
Tabla 24. Reconstrucción muestra D.....	41
Tabla 25. Ensayo de medios densos muestra E fracción 16x100.....	41
Tabla 26. Reconstrucción muestra E	42
Tabla 27. Coeficientes de correlación (R^2) entre el contenido total de tierras raras en el carbón y características de los carbones.....	51

Introducción

Los elementos de tierras raras (REE) son un grupo de 17 de elementos, los cuales incluyen al Escandio (Sc), al Itrio (Y), y a los 15 elementos que pertenecen al grupo de los Lantánidos: Lantano (La), Cerio (Ce), Praseodimio (Pr), Neodimio (Nd), Prometio (Pm), Samario (Sm), Europio (Eu), Gadolinio (Gd), Terbio (Tb), Disproso (Dy), Holmio (Ho), Erblio (Er), Tulio (Tm), Iterbio (Yb) y Lutencio (Lu). Generalmente estos se pueden clasificar como elementos de tierras raras livianos (LREE) que son aquellos que tienen números atómicos inferiores (La, Ce, Pr, Nd, Pm y Sm) o como elementos de tierras raras pesados (HREE) que son aquellos que tienen números atómicos de mayor valor (Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu) y a este grupo se agregan el escandio y el itrio, debido a su valor estratégico y a su alto precio (Seredin & Dai, 2012).

A través de los años, los elementos de tierras raras han adquirido gran importancia dentro del mundo moderno, hasta el punto de que algunos de ellos (Nd, Dy, Y, Tb y Eu) han sido considerados como elementos críticos por el departamento de energía de los Estados Unidos de América (Honaker, Zhang, Yang, & Rezaee, 2018). Todo esto debido a la gran variedad de aplicaciones que tiene este selecto grupo de 17 elementos pues son utilizados por la industria química (como catalizadores, en la refinación del petróleo, como adictivos a combustibles, celdas de combustible, tratamiento de aguas, etc.), por la industria cerámica (en la fabricación de condensadores, sensores, colorantes, refractarios, etc.), por la industria óptica (como pulidores, en la creación de cristales de protección UV, imágenes de rayos X, baterías, pilas, elementos fosforescentes, etc.), por la industria electrónica (en la elaboración de pantallas, lámparas, láseres, dispositivos móviles, fibra óptica, vehículos electrónicos, turbinas, energías limpias, etc.), para la fabricación de aleaciones (en la industria automotriz, superaleaciones, etc.), la fabricación de imanes (motores, discos duros, turbinas, altavoces, magnetismos permanentes, etc.) y en la industria militar de los países (Humphries, 2010).

Los elementos de tierras raras comenzaron a descubrirse aproximadamente desde el año de 1788 cuando ciertas rocas negras, ricas en elementos, hasta entonces desconocidos, fueron descubiertas en Ytterby, Suecia; estas rocas no fueron analizadas hasta 1794 donde se clasificaron como un nuevo tipo de “tierras”, esta palabra haciendo referencia a que se manifestaban como forma de óxidos. Posteriormente, diversos elementos pertenecientes al grupo de las “tierras raras” fueron descubiertos y recibieron este nombre, ya que generalmente en la naturaleza se encontraban todos juntos, puesto que tienen características muy similares y adicionalmente eran elementos desconocidos hasta ese entonces, lo cual explica el nombre de “raras” (Klinger, 2015).

A pesar de su nombre, los elementos de tierras raras no son tan raros en la corteza terrestre, incluso su abundancia es mayor que la de metales más comúnmente conocidos como el cobre, el plomo, el oro o el platino (USGS, 2014). Tradicionalmente estos elementos se extraen de dos tipos de depósitos: Uno de tipo ígneo, asociado a carbonatitas y a minerales de tierras raras como monacita, xenotima y bastnasita. El segundo, de tipo sedimentario, el cual consiste en arcillas de iones absorbidos, principalmente ligado a la erosión de los depósitos de tipo ígneo (Taggard, Hower, Dwyer, & Hsu-Kim, 2016).

Desde que se descubrieron los elementos de tierras raras, Estados Unidos fue el precursor en las investigaciones realizadas, desarrollando conocimiento para sus aplicaciones y su extracción, posteriormente los japoneses incursionaron en la investigación de este tipo elementos y finalmente, desde hace unos años hasta la actualidad, ha sido China el país que mayor cantidad de artículos científicos produce sobre este tema (Adachi, Imanaka, & Tamura, 2010). La gran cantidad de investigación producida por China, se debe principalmente al control que este país tiene sobre el mercado de tierras raras, ya que domina ampliamente desde el minado, separación, refinación, manufactura y producción de más del 85% de los elementos de tierras raras en el mundo (Lin, Howard, et al., 2017).

En el mundo, anualmente se producen cerca de 134.000 toneladas de elementos de tierras raras (U.S. Geological Survey, 2018), todo ello para suplir la demanda de la gran cantidad de industrias en diversos países que requieren estos elementos. Como se mencionó anteriormente, China es conocido como el país dominante en el mercado de REE, con más del 43% de las reservas mundiales probadas y con una intervención del 85% de lo producido anualmente, llegando en años anteriores a producir el 95% de las tierras raras en el mundo (Klyucharev, Volkova, & Comyn, 2013).

La demanda de elementos de tierras raras ha crecido exponencialmente en los últimos años, lo que ha llevado a la industria minera a incrementar la producción constantemente con el objetivo de suplir estas necesidades. Sin embargo, en los últimos años ha existido un creciente riesgo en el mercado, lo cual incluso, se manifestó como una crisis en el 2010 cuando la demanda era mucho mayor que la oferta, lo que llevo a un gran incremento en los precios. Como ya ha sido mencionado China es el mayor productor y consumidor de REE en el mundo y a su vez sus depósitos convencionales se están agotando. Todo esto implica que el riesgo latente en el mercado de tierras raras puede incrementarse en cualquier momento y el país asiático podría controlar los precios de estos metales que son de vital importancia para la mayoría de industrias en el mundo creando una crisis en occidente (Zhou, Li, & Chen, 2017).

Debido al riesgo latente que existe en el mercado, a las diversas crisis que han sucedido a través de los años con respecto a la escases de tierras raras, a la monopolización de la producción de REE por parte de China y al agotamiento de los depósitos actuales, ha surgido en el mundo la necesidad de encontrar nuevos yacimientos que permitan un abastecimiento constante y estable de elementos de tierras raras, por lo cual se han

estado haciendo grandes esfuerzos investigativos en el mundo tratando de encontrar estas nuevas fuentes de abastecimiento (Barakos, Mischo, & Gutzmer, 2016).

Producto de las investigaciones que buscan encontrar nuevas fuentes de elementos de tierras raras, se ha encontrado que los depósitos alternativos son una fuente muy importante de dichos elementos, hasta el punto de que en algunos casos las concentraciones son superiores a las de los yacimientos convencionales. Dentro de estos depósitos alternativos, los yacimientos de carbón y los subproductos del mismo se perfilan como los más importantes para dar solución a esta problemática.

Una gran cantidad de estudios se han adelantado tratando de encontrar elementos de tierras raras en carbones y en sus subproductos. Aunque hasta la fecha no es claro cómo es que los REE llegan al carbón, existen varias teorías que tratan de explicar los mecanismos de depositación; pero lo que sí es claro es que varios estudios han demostrado la existencia significativa de estos elementos en carbón y han concluido que dichos depósitos son una fuente promisoría de REE para su extracción y recuperación (Dai et al., 2011, 2012; Dai, Graham, & Ward, 2016; Dai & Finkelman, 2017; Hatch & Swanson, 1977; Honaker et al., 2018; Hower et al., 2017; Lin, Howard, et al., 2017; Lin, Bank, Roth, Granite, & Soong, 2017; Liu et al., 2015; Seredin & Dai, 2012; Seredin, Dai, Sun, & Chekryzhov, 2013; Seredin & Finkelman, 2008; Taggard et al., 2016; Zhang et al., 2015; Zhou et al., 2017).

La cantidad total de elementos de tierras raras en carbones detectados hasta la fecha en el mundo se ha estimado en 50 millones de toneladas, lo cual equivale a aproximadamente el 50% de las reservas mundiales detectadas en yacimientos convencionales, lo cual ratifica la importancia de estudiar los depósitos de carbón como fuente alternativa de REE (Zhang et al., 2015).

Adicionalmente, se ha encontrado que los carbones del mundo contienen en promedio 68.5 ppm de elementos de tierras raras (Lin, Howard, et al., 2017), mientras que el promedio reportado de tierras raras de los carbones de China y Estados Unidos es de 62ppm y 138ppm respectivamente (Seredin & Dai, 2012). Los cuales son valores significativos, ya que según estudios, el contenido de tierras raras en carbones, para que estas puedan ser económicamente extraídas debe ser de entre 115-130ppm (Lin, Howard, et al., 2017).

Sin embargo, los contenidos de tierras raras en carbones pueden variar significativamente de un lugar a otro, o incluso dentro de un mismo depósito. El carbón, se define según la norma ASTM como: "Una roca sedimentaria combustible formada de restos vegetales en varios estados de preservación y afectada por una serie de procesos, que involucran la compactación del material enterrado en cuencas inicialmente de poca profundidad" (ASTM D121-99) Lo cual implica que se trata de un material muy heterogéneo que contiene tanto elementos orgánicos como inorgánicos y que debe ser meticulosamente estudiado.

El carbón es uno de los productos con mayor importancia en el mercado mundial ya que es el principal combustible utilizado para la generación de energía eléctrica, en el mundo se produjeron cerca de 3768 millones de toneladas en el 2017, adicionalmente, su precio es relativamente bajo (varía dependiendo de la zona y el tipo de carbón pero aproximadamente una tonelada puede costar 63 dólares) y es muy abundante en el mundo (las reservas mundiales totales probadas para el 2017 fueron de 1.035.012 millones de toneladas) (Bp, 2018). Adicionalmente el carbón posee una gran variedad de usos, como lo son la producción de coque, hidrocarburos, briquetas, ácidos húmicos, materiales de carbono, carbón activado, entre otros, por lo cual es requerido por muchas industrias, principalmente la cementera y la siderúrgica (Blandón, 2009a, 2009b).

Colombia es un país con una producción de carbón significativa, siendo este el mayor productor de Iberoamérica y encontrándose en el top 10 de países exportadores de carbón en el mundo (Bp, 2018). Por lo cual debe considerarse el realizar estudios a estos carbones encaminados a determinar su contenido de elementos de tierras raras.

Por este motivo, se hace realmente importante el estudiar los carbones colombianos con el objetivo de identificar elementos traza en ellos, principalmente REE, lo cual contribuiría al conocimiento mundial sobre este tipo de elementos y sería una ayuda en la búsqueda de nuevos tipos de depósitos, lo que implicaría un aumento en el valor económico de los depósitos y en beneficios ambientales ya que se extraería otro producto de una mina ya establecida además de que los REE se consideran dentro del mercado de “energías verdes” (Dai & Finkelman, 2017).

Con el objetivo de identificar posibles existencias de elementos de tierras raras en diferentes cuencas carboníferas colombianas, se procedió a tomar 24 muestras procedentes de diferentes cuencas del país. A continuación dichas muestras se sometieron a un proceso de preparación para posteriormente someterlas a dos análisis diferentes de acuerdo a su tamaño, unas de ellas se flotaron en un proceso conocido como “semi-release” análisis y las otras se sometieron a análisis de líquidos densos; ambos procesos, con el objetivo de separar la parte orgánica de la inorgánica en el carbón, para finalmente realizar una espectrometría de masas con plasma acoplado por inducción con el objetivo de detectar la cantidad de elementos de tierras raras presentes en las muestras y determinar las asociaciones presentes.

Finalmente se analizaron los resultados obtenidos en este proceso y se elaboraron las conclusiones respectivas. Este estudio, podría ameritar gran importancia en un futuro, debido a las posibilidades que le abre a Colombia en cuanto al aprovechamiento de los recursos minerales y el incursionar en temas de energías verdes que son tan necesarias en la actualidad.

Con esta tesis de maestría, se realizó un aporte importante en cuanto a la revisión bibliográfica de este tema en Colombia, además se dio paso a espacios de colaboración académica con la universidad de West Virginia, fortaleciendo la calidad de las investigaciones y accediendo a nuevos recursos que potencian el entendimiento de los recursos minerales en nuestro entorno.

1 Consideraciones teóricas

1.1 Estado del arte

Los elementos de tierras son vitales para la mayoría de las industrias modernas alrededor del mundo, sin embargo, actualmente existe un gran riesgo en el mercado, ya que el mayor productor de estos elementos es China y muchos de sus principales depósitos se están agotando, lo que podría ocasionar en el futuro un aumento drástico en los precios si la demanda llega a superar a la oferta como ya ha sucedido en el pasado. Por este motivo, varios autores han fijado su atención en dicho tema y han estudiado cómo será el comportamiento futuro del mercado (Hower et al., 2017; Zhou et al., 2017), determinando que la producción de REE debe crecer año tras año para suplir la creciente demanda y evitar grandes fluctuaciones en los precios, pero para ello se hace necesario encontrar nuevos depósitos de REE alrededor del mundo.

A raíz de esta búsqueda de nuevos depósitos de REE muchos autores comenzaron a estudiar la abundancia de tierras raras en diferentes lugares del mundo, encontrando en varios casos que el carbón y los subproductos del mismo tenían gran potencial para contener elementos traza valiosos, entre ellos elementos de tierras raras:

- Fdez-Ortiz de Vallejuelo et al., en el 2017 presentó un estudio donde se analizan nanominerales y elementos potencialmente peligrosos provenientes del carbón; allí se pudieron detectar dichos elementos utilizando técnicas como difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión y adicionalmente se utilizó la espectrometría de masas con plasma acoplado por inducción, la cual arrojó como resultado la existencia de elementos de tierras raras a las cuales posteriormente se les calculó su distribución utilizando análisis de componentes principales (Fdez-Ortiz de Vallejuelo et al., 2017).
- Liu et al., en el 2015 realizó una caracterización de carbones tratando de determinar el modo de ocurrencia de elementos traza; allí se utilizaron técnicas de caracterización como espectrometría de masas con plasma acoplado por inducción (ICP-MS), procedimientos de extracción química secuencial (SCEP),

microscopia diferencial de barrido por emisión de campo en conjunto con espectrometría por dispersión de energías de rayos X (FE SEM-EDS) y difracción de rayos X (XRD) (Liu et al., 2015).

- Brownfield et al., en el 2005 realizaron una extensa caracterización de carbones provenientes de Estados Unidos, allí detectaron una gran cantidad de elementos traza que se encontraban asociados a los carbones, entre ellos estaban los elementos de tierras raras (Brownfield et al., 2005).
- En el 2008 Serendin y Finkelman publicaron un estudio sobre carbones metalíferos, donde presenta la forma en la que estos se enriquecen en elementos traza, principalmente aquellos que pueden ser extraídos económicamente como las tierras raras (Serendin & Finkelman, 2008).
- Adicionalmente en los años 2012 y 2013, Serendin presentó dos estudios en los que muestra el gran potencial que tienen los depósitos de carbón para contener elementos de tierras raras. Allí se menciona que el enriquecimiento de tierras raras en carbones es similar al que ocurre en los depósitos primarios; además se estudian las asociaciones que pueden existir entre el contenido de tierras raras y la parte del yacimiento de carbón de la cual provienen y se plantean posibles explicaciones a la génesis de las mismas. Finalmente se considera la explotación de este tipo de depósitos con el objetivo de aumentar el valor de los yacimientos y potencializar el uso de energías verdes (Serendin & Dai, 2012; Serendin et al., 2013).
- Shinfeng, en los años 2011, 2016 y 2017 presenta estudios que se enfocan en caracterizar carbones y en dichas investigaciones encuentra que muchos de esos carbones están enriquecidos en elementos de tierras raras con una gran factibilidad de ser extraídos. Por lo que considera al carbón como una fuente de energía limpia y un atractivo para los países con grandes reservas (Dai et al., 2011, 2016; Dai & Finkelman, 2017).
- Lin et al., en el 2017, determinaron que unos carbones de Estados Unidos estaban enriquecidos en elementos de tierras raras; también resaltaron que las asociaciones entre las características de los carbones y el contenido de tierras raras generalmente se logra mediante la correlación; adicionalmente en la investigación, establecieron asociaciones orgánicas e inorgánicas de los carbones con este tipo de elementos, e instauraron un método que puede ser usado para la evaluación cuantitativa de depósitos de carbón (Lin, Bank, et al., 2017).

Adicionalmente, aparte de estudiar la presencia o no de REE en carbones, también se ha considerado importante, el determinar el cómo podrían extraerse estos materiales y cuáles son sus principales asociaciones, tema que ha sido estudiado por diversos autores:

- Folgueras y Hower en el 2017, explican los procesos que deben realizarse para extraer los elementos de tierras raras de las cenizas del carbón, concluyendo que es factible dicha extracción; además en dicho estudio se mencionan facilidades y dificultades que pueden surgir en este proceso (Folgueras, Alonso, & Fernández, 2017; Hower et al., 2017).

En otros estudios, se ha concluido que las tierras raras pueden estar asociados tanto a la materia orgánica del carbón, como a la inorgánica, siendo generalmente esta segunda muy superior a la primera, lo que facilitaría una eventual extracción de dichos elementos; estos casos fueron estudiados por diferentes autores (Huang, Noble, Herbst, & Honaker, 2018; Lin, Bank, et al., 2017; Zhang, Yang, & Honaker, 2018) donde adicionalmente, muestran cómo se pueden formar concentrados de tan valiosos elementos presentes en el carbón.

En otros trabajos se establece que la concentración promedio de tierras raras en el mundo es de 68.5ppm en el carbón y 404ppm en las cenizas, adicionalmente, se menciona que la concentración necesaria para poder ser explotados debe de ser aproximadamente 115-130ppm en toda la base del carbón y 677-762ppm en las cenizas (Lin, Howard, et al., 2017; Seredin & Dai, 2012; Zhang et al., 2015). Con base en las relaciones de tenores en el carbón, es posible decir que existe un gran potencial para encontrar tierras raras en muchos yacimientos carboníferos en el mundo, como es el ejemplo de Estados Unidos, donde se han reportado yacimientos con más de 700ppm de REE en las cenizas (Lin, Howard, et al., 2017).

Finalmente, considerando la disminución de los yacimientos convencionales de tierras raras, la creciente demanda mundial y el gran potencial que tienen los yacimientos de carbón como fuente REE, Lin (Lin, Howard, et al., 2017) considera una buena idea caracterizar yacimientos de carbón ya existentes pues incrementaría su valor y ayudaría a aumentar la oferta de elementos traza importantes para la industria, además permitiría beneficios como:

- Mayor vida útil del yacimiento y recursos más rentables.
- Material ya minado (se ahorrarían costos), además la separación de REE no es compleja y puede realizarse por métodos como separación magnética, gravimétrica, por tamaño, entre otros.
- Potencial ambiental y beneficios en la salud al no crear nuevas explotaciones.

- Uso potencial de residuos como subproductos del carbón.

A raíz de las conclusiones implementadas por los autores anteriores, se plantea la idea de estudiar el caso Colombia y las posibles anomalías de REE que puedan existir allí, ya que este país es un gran productor de carbón, además tiene unas reservas de 6251 millones de toneladas (Enrique et al., 2017) y dicho material juega un papel importante en su economía (UPME, 2012), representando el 1.24% del PIB nacional y el 65% del PIB minero (MINMINAS, 2017).

En Colombia, según el catastro minero, hasta la fecha no se extraen minerales de tierras raras y tampoco existen títulos ni solicitudes para realizar campañas de exploración. Sin embargo, según fuentes periodísticas, como lo es un artículo publicado en el 2013 en la página web de la revista Semana, se menciona que en Colombia existen explotaciones ilegales de este tipo de elementos, no obstante, esta información no es soportada científicamente (Semana, 2013).

A pesar de que no existe ninguna exploración ni explotación de REE en Colombia, si se han realizado algunas investigaciones donde se han reportado dichos elementos:

- En una investigación presentada en 1995 por García Muñoz et., al se estudió el cinturón esmeraldífero colombiano ubicado en la Cordillera Oriental, en los departamentos de Cundinamarca y Boyacá (departamentos en los cuales están localizadas dos cuencas carboníferas). Allí se estudiaron carbonatos y se encontró que estaban enriquecidos en óxidos de tierras raras en cantidades apreciables, por lo cual se recomendó en dicho estudio, una investigación más exhaustiva en el futuro (García Muñoz, Bohórquez Torres, Rubiano, & Mendoza, 1995).
- Inguaggiato, en estudios realizados en el 2015 y el 2017, encontró elementos de tierras raras diluidos en los fluidos hidrotermales del Nevado del Ruiz y de Laguna Verde, allí estudió su comportamiento, asociaciones y posible origen (C. Inguaggiato et al., 2015; Claudio Inguaggiato, Burbano, Rouwet, & Garzón, 2017). Además, también fueron encontrados REE en territorio colombiano en investigaciones realizadas por Bissing et al., en el 2014 y por Bustamante et al., en el 2016 donde determinaron la asociación de estos elementos con el volcanismo, especialmente con algunos granitos (Bissing, Mantilla Figueroa, & Hart, 2014; Bustamante, Archanjo, Cardona, & Vervoort, 2016).

En Colombia existen trabajos que buscan caracterizar carbones de ciertas cuencas con el objetivo de estudiar sus elementos traza:

- Morales y Carmona, realizaron en el 2007 una caracterización de los carbones de la cuenca Cesar- Ranchería; los análisis fueron realizados en Estados Unidos donde se utilizaron un analizador de mercurio y un espectrómetro de masas con acople inducido de plasma (bajo la norma ASTM D 6357), esto principalmente con el objetivo de detectar elementos traza contaminantes en la cuenca(Morales & Carmona, 2007).
- Otro estudio similar fue realizado por Ortiz et al., en el 2006, allí se analizaron carbones colombianos mediante las técnicas de espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS) y plasma generado por acoplamiento inductivo (LA-ICP-AES), generando montajes experimentales para poder aplicar este tipo de técnicas en Colombia(B. H. Ortiz, F. Blanco, D. Padilla, R. Cabanzo, E. Mejía-OSPINO, 2006).

Un estudio recientemente concluido y que da información sobre tierras raras en carbones colombianos, se titula “Modelo Genético de Minerales y Elementos Trazas en Carbones Metalíferos de la Zona Centro de Colombia” y fue desarrollado en la Facultad de Minas de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín como tesis doctoral por parte de Olga Patricia Gómez Rojas con Astrid Blandón Montes como directora. Sin embargo, aparte de esto, en el país no se han reportado investigaciones acerca de elementos de tierras raras en carbones cosa que si ha sucedido en otros lugares del mundo.

Por lo tanto, finalmente del estado del arte se puede concluir lo siguiente:

- En los últimos años se han incrementado los estudios enfocados en la búsqueda de depósitos de tierras raras alrededor del mundo, esto a raíz del riesgo presente en el mercado y del posible agotamiento de los yacimientos actuales; por tal motivo los depósitos de carbón y sus subproductos se han convertido en una fuente atractiva para buscar tierras raras, ya que según varios autores estos poseen cantidades de elementos de tierras raras incluso superiores a las de los yacimientos convencionales.
- Adicionalmente se analiza la viabilidad de extraer estos elementos del carbón y se estudia el contexto colombiano respecto a REE, donde se encuentra que, aunque hay algunas manifestaciones de REE en algunas partes del país, no existe un

estudio detallado de estos elementos en carbones a pesar del gran potencial que poseen y de la gran producción de carbón en Colombia.

1.2 Marco teórico

Los elementos de tierras raras tienen características similares y generalmente se encuentran asociados entre sí en la naturaleza. Sin embargo a continuación se presenta una breve definición de dichos elementos de forma individual (Elementos.org, 2018; Habashi, 1997; ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, 2018):

- **Lantano:** El lantano es un elemento con número atómico 57. Fue descubierto en 1839 y su nombre significa “escondido” ya que se encontraba “escondido” en un mineral de cerio, debido a su alta similitud, pues tiene una gran variedad de aplicaciones, entre las más destacadas se encuentran las siguientes, fabricación de mischmetal para elaborar piedras de encendedor; el óxido de lantano se utiliza para darle al vidrio resistencia a los pHs básicos y para la fabricación de vidrios ópticos y crisoles; aleaciones que contienen lantano se utilizan en la fabricación de unidades emisoras de rayos X y en sistemas de almacenamiento de energía; el carbonato de lantano es utilizado en medicina por su capacidad de formar complejos insolubles con fosfatos.
- **Cerio:** El cerio es un elemento con número atómico 58. Es el más abundante de los elementos de tierras raras y se encuentra en minerales como la cerita, la bastnasita y la monacita. Este elemento fue descubierto en 1803 y posee una gran variedad de aplicaciones, se utiliza en la elaboración de catalizadores para diferentes industrias; se adiciona al combustible con el objetivo de reducir las emisiones; se emplea en la elaboración de imanes permanentes, de piedras de encendedor, de lentes, de pantallas, de vidrios y de lámparas fluorescentes, adicionalmente se utiliza en medicina para el tratamiento de quemaduras.
- **Praseodimio:** El Praseodimio es un elemento con número atómico 59. Fue descubierto en 1885 junto con el neodimio debido a la fuerte asociación entre ellos. Este elemento presenta aplicaciones como la: elaboración de motores de avión, proyectores, soldaduras y vidrios soplados; adicionalmente se utiliza para dar un color amarilloso a ciertos circones, vidrios o esmaltes; se ha utilizado

premezclado con cristal de silicato para retrasar pulsos de luz; adicionalmente cuando se encuentra aleado con níquel, posee un efecto magneto-calórico muy fuerte que permite alcanzar temperaturas cercanas al cero absoluto.

- Neodimio: El Neodimio es un elemento químico con número atómico 60. Fue descubierto en 1885 al igual que el praseodimio. Este elemento presenta aplicaciones como la elaboración de protectores ópticos para soldadura, espectrómetros, filtros de radiación infrarroja, láseres, imanes permanentes, fertilizantes y pinturas metálicas.
- Prometio: El Prometio es un elemento químico con número atómico 61. Fue descubierto en 1944. Este elemento no se encuentra de forma natural en la corteza terrestre; todos sus isotopos conocidos son radioactivos y sus principales aplicaciones se utilizan en la elaboración de objetos fosforescentes, elaboración de baterías con fines aeroespaciales, elaboración de láseres y como fuente de rayos X.
- Samario: El Samario es un elemento químico con número atómico 62. Fue descubierto en 1853. Este elemento presenta aplicaciones como la fabricación de imanes permanentes, de encendedores, vidrios que absorben infrarrojo y en tratamientos médicos.
- Europio: El Europio es un elemento químico con número atómico 63. Fue descubierto en 1890. Es el elemento más reactivo del grupo de las tierras raras. Este elemento se utiliza principalmente en la elaboración sustancias fluorescentes.
- Gadolinio: El Gadolinio es un elemento químico con número atómico 64. Fue descubierto en 1886. Presenta ferromagnetismo por debajo de la temperatura ambiente, mientras que por encima es paramagnético. Este elemento presenta aplicaciones como la refrigeración magnética, debido a que posee un efecto magneto calórico y también es utilizado en medicina.

- **Terbio:** El Terbio es un elemento químico con número atómico 65. Fue descubierto en 1843. Este elemento presenta aplicaciones como la elaboración de aleaciones, circuitos electrónicos, lámparas fluorescentes y tubos de imagen; también se emplea como estabilizador en celdas de combustible y en la elaboración de rayos X.
- **Disproσιο:** El Disproσιο es un elemento químico con número atómico 66. Fue descubierto en 1886. El óxido de disproσιο posee mayor magnetismo que el óxido de hierro. Este elemento presenta aplicaciones como la elaboración de láseres y discos compactos; adicionalmente, debido a su capacidad para absorber neutrones térmicos se pueden fabricar barras de control nuclear con este elemento.
- **Holmio:** El Holmio es un elemento químico con número atómico 67. Fue descubierto en 1878. Es un metal paramagnético pero esta propiedad depende de la temperatura y a medida que disminuye se convierte en un material ferromagnético. Este elemento presenta aplicaciones como la: fabricación de catalizadores, dispositivos electrónicos y materiales de referencia para espectroscopia; adicionalmente es utilizado en medicina.
- **Erbio:** El Erbio es un elemento químico con número atómico 68. Fue descubierto en 1843. Este elemento presenta aplicaciones como la fabricación de filtros fotográficos, fibras ópticas, vidrios para gafas de sol, esmaltes para porcelanas, amortiguadores de neutrones y láseres.
- **Tulio:** El Tulio es un elemento químico con número atómico 69. Fue descubierto en 1879. Es el menos abundante de los elementos de tierras raras en la corteza terrestre, teniendo en cuenta que el Prometio no se encuentra en la misma. Este elemento tiene aplicaciones como fuente de radiación en equipos de rayos X y en la fabricación de láseres.

- **Iterbio:** El Iterbio es un elemento químico con número atómico 70. Fue descubierto en 1878. Este elemento se utiliza para la fabricación de algunos aceros, aleaciones para odontología y en máquinas de rayos X.
- **Lutencio:** El Lutencio es un elemento químico con número atómico 71. Fue descubierto en 1907. Es el elemento más difícil de aislar, además de ser el más pesado y duro del grupo de las tierras raras. Este elemento tiene aplicaciones en la fabricación de catalizadores para la industria del petróleo y diversas industrias químicas; adicionalmente es utilizado en terapias en medicina.
- **Escandio:** El Escandio es un elemento químico con número atómico 21. Fue descubierto en 1879. A diferencia de los elementos anteriores este no hace parte de los Lantánidos, sin embargo sus características son muy similares a las de este grupo. Este elemento tiene aplicaciones en la fabricación de luces de alta intensidad, aleaciones de baja densidad con fines aeroespaciales, adicionalmente se emplea como trazador en el craqueo del petróleo.
- **Itrio:** El Itrio es un elemento químico con número atómico 39. Fue descubierto en 1794 y fue el primer elemento de tierras raras aislado exitosamente. Este elemento tiene aplicaciones en la fabricación de aleaciones, turbinas, catalizadores, filtros de microondas, baterías y sustancias fosforescentes.

1.3 Planteamiento del problema

A raíz de las investigaciones desarrolladas entorno a la caracterización de depósitos carboníferos, se ha encontrado que en este tipo de depósitos existen elementos de tierras raras en cantidades iguales o superiores a las presentes en yacimientos convencionales, lo cual convierte al carbón en una fuente importante de REE (Dai et al., 2011; Hatch & Swanson, 1977; Zhang et al., 2015).

En investigaciones previas, se ha encontrado la presencia de REE en cantidades significativas en las cenizas, respaldos y materia orgánica del carbón, a su vez se han dado diferentes explicaciones a estos enriquecimientos dependiendo de la geología y la edad de los depósitos. También se ha estudiado la extracción de estos elementos, donde han sido exitosos los procesos de separación gravimétrica, magnética y por tamaño. La conclusión común de varias investigaciones es que la presencia de elementos de tierras

raras en los carbones incrementaría significativamente el valor de los depósitos, y a su vez proporcionaría nuevas oportunidades al mercado mundial, contribuyendo a suplir la creciente demanda de dichos elementos (Adachi et al., 2010; Dai et al., 2011; Dai & Finkelman, 2017; Hatch & Swanson, 1977; Seredin & Dai, 2012; Seredin et al., 2013; Zhang et al., 2015).

Otro factor importante que se debe considerar es el potencial carbonífero colombiano, ya que el país cuenta con unas reservas de 6251 millones de toneladas de carbón (Enrique et al., 2017) y el cual es el principal productor de Iberoamérica (Bp, 2018). Sin embargo, a pesar de la importante producción y del gran potencial ya conocido que tienen los depósitos carboníferos para contener elementos de tierras raras, no se han encontrado investigaciones donde se caractericen los carbones colombianos con el objetivo de determinar la existencia de este tipo de elementos.

Por lo tanto, teniendo en cuenta que los elementos de tierras raras presentan una gran importancia en el mercado mundial, que los carbones son una fuente potencial de este tipo de elementos, que el país cuenta con una cantidad significativa de carbón y que los carbones colombianos aún no ha sido caracterizados en búsqueda de REE, surge la pregunta de investigación: ¿Es posible evidenciar la presencia de REE en los carbones colombianos dadas las condiciones propias de las cuencas carboníferas nacionales?

2 Desarrollo experimental

2.1 Origen de las muestras

Colombia, como ha sido mencionado anteriormente es uno de los grandes productores de carbón en el mundo, y dicha producción ha venido en aumento en los últimos años, pasando de producir 8.9 millones de toneladas en el año de 1985 a 89.44 millones de toneladas en el año 2017(Manrique & Carvajal, 2017).

En el país se han definido 12 zonas carboníferas las cuales son las siguientes y se detallan en la Figura 1 (MINERCOL - INGEOMINAS, 2004):

1. Zona carbonífera de la Guajira
2. Zona carbonífera del Cesar
3. Zona carbonífera Córdoba – Norte de Antioquia
4. Zona carbonífera de Antioquia
5. Zona carbonífera del Valle del Cauca – Cauca
6. Zona carbonífera de Huila – Tolima
7. Zona carbonífera de Cundinamarca
8. Zona carbonífera de Boyacá
9. Zona carbonífera de Santander
10. Zona carbonífera de Norte de Santander
11. Zona carbonífera del pie de monte llanero
12. Zona carbonífera de la llanura amazónica

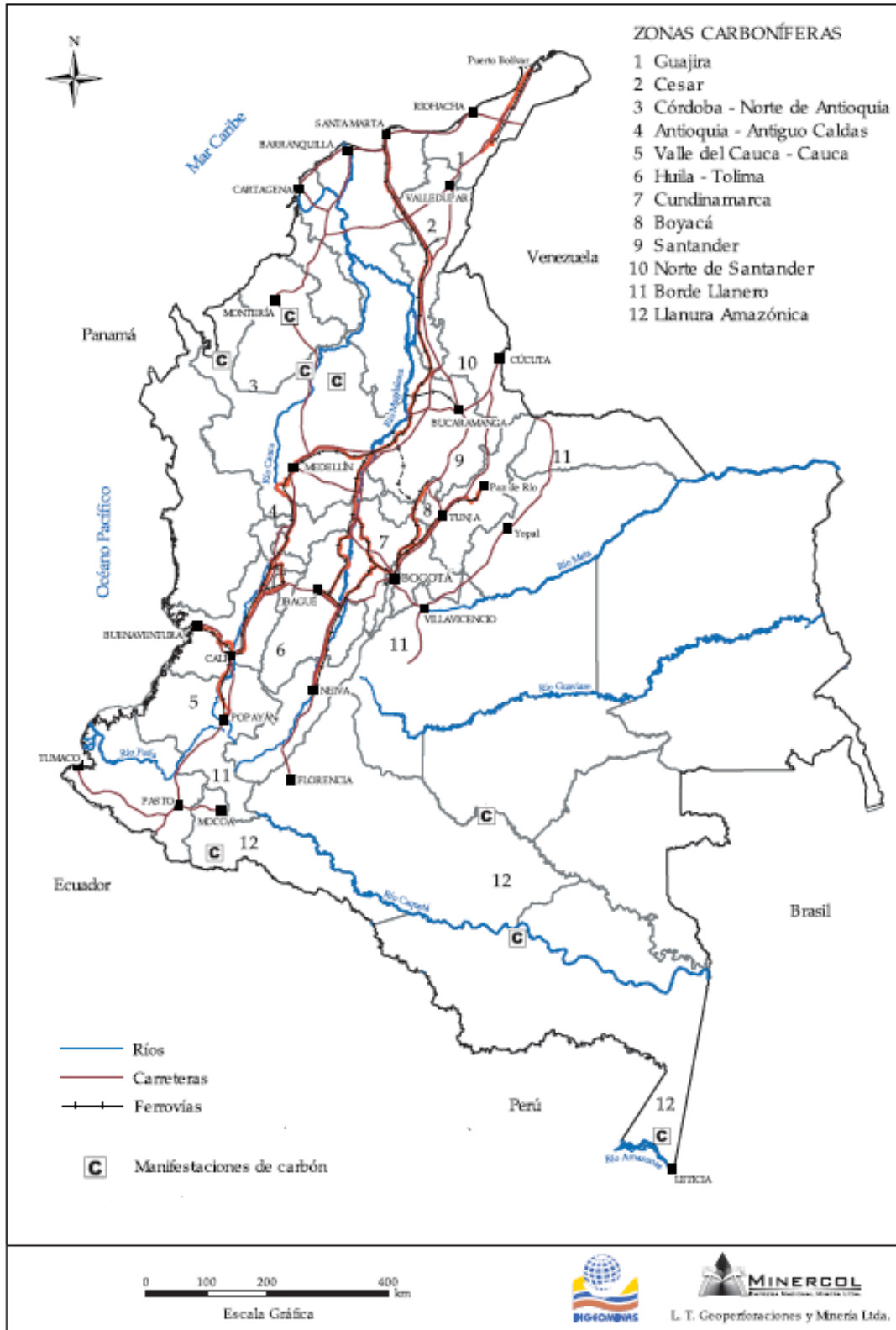


Figura 1. Zonas carboníferas en Colombia. Tomado de (MINERCOL - INGEOMINAS, 2004).

Estas zonas carboníferas están distribuidas a todo lo largo de la geografía colombiana, sin embargo, todos estos depósitos no tienen la misma importancia, siendo los yacimientos más importantes del país los ubicados en la zona norte de Colombia: Guajira y Cesar, donde se realizan operaciones de minería a cielo abierto y donde la mayoría del carbón que allí se produce se exporta. (Manrique & Carvajal, 2017). Sin embargo, a pesar de que la producción de carbón en el interior del país, se considera mínima en comparación con la producción de las zonas del Cesar y la Guajira, esta es la principal materia prima para la industria colombiana y a la vez se compone de un número mucho mayor de minas a pequeña y mediana escala, lo que convierte a la minería de carbón del interior en una buena fuente de empleo y un sector que también requiere ser estudiado a fondo (MINERCOL - INGEOMINAS, 2004).

Los carbones colombianos adicionalmente están asociados a un corto intervalo cronoestratigráfico, donde las principales manifestaciones de carbón están asociadas al intervalo Maastrichtiano – Oligoceno superior aunque también existen manifestaciones en el Albiano – Cenomaniano y en el Cretáceo Inferior (MINERCOL - INGEOMINAS, 2004).

Para este estudio, se tomaron 24 muestras provenientes de 7 diferentes zonas carboníferas de las 12 existentes en Colombia. Estas se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Muestras recolectadas

	Zona	Área	Muestra	Tipo de muestra	Tipo de muestreo
CESAR RANCHERÍA	Cesar	La Jagua de Ibirico	E	Carbón	Producción
	Guajira	Cerrejón Norte	B	Carbón	Producción
			K		Núcleo de perforación
			L		
M					
CORDILLERA CENTRAL	Córdoba – Norte de Antioquia	Alto San Jorge	T	Carbón	Canal en frente de explotación
	Antioquia	Amagá - Angelópolis	D	Carbón	Canal en frente de explotación
			U		
			V	Lutita Carbonosa	
			W	Lodolita Carbonosa	
			X	Carbón	
			F	Lutita Carbonosa	
			I	Carbón	
			R		
			S		
			J	Carbón	
	O				
	P				
	Titiribí	Q	Carbón		
CORDILLERA ORIENTAL	Boyacá	Mezcla áreas	A	Carbón	Producción
	Cundinamarca	Checua Lenguazaque	G	Carbón	Canal en frente de explotación
		Tabio - Río frío - Carmen de Carupa	H		
			N		
Huila-Tolima	Mezcla áreas	C	Carbón	Afloramiento	

El muestreo es la fase más importante de la investigación, ya que desde allí se deben obtener las muestras representativas para poder realizar los ensayos de laboratorio y los análisis correspondientes. Este procedimiento para este trabajo se realizó de cuatro diferentes formas: Muestras de canal, muestras de producción, núcleos de perforación y en afloramiento.

Las muestras de canal fueron tomadas en frentes de explotación, esto con el objetivo de tener un carbón fresco que no se haya expuesto a la oxidación. Las muestras solo fueron tomadas en un punto de los mantos debido a cuestiones económicas, por lo que para este estudio no se puede considerar la variación latitudinal en los mantos (UPME, 1995)

Las muestras de producción no fueron tomadas directamente, sino que fueron enviadas por las empresas mineras al Laboratorio de Carbones de la Facultad de Minas Universidad Nacional de Colombia, donde usando la técnica del cuarteo, se pudo obtener una muestra representativa de estos sitios.

Las muestras de núcleo de perforación se obtuvieron tomando parte de los testigos de perforaciones hechas a mantos específicos, mientras que las muestras en afloramientos se tomaron igual que las de canal, pero en sitios donde el carbón podía estar más expuesto a las condiciones atmosféricas.

2.1.1 Zona carbonífera de Boyacá

La muestra A, obtenida de este sitio, es una mezcla de muestras de producción de varias minas pertenecientes a esta zona carbonífera.

La zona carbonífera de Boyacá comprende todas las ocurrencias de carbón presentes en el departamento de Boyacá, las cuales, aunque son muy similares entre sí, pertenecen a sucesiones litoestratigráficas diferentes; estas van en el sentido sur-norte desde el valle de Tenza hasta el río Arauca, y en el sentido este-oeste desde el sector de Labrazagrande hasta el Territorio de Vásquez (MINERCOL - INGEOMINAS, 2004).

Los carbones en esta zona son de tres tipos principalmente, Bituminoso alto en volátiles A, bituminoso medio en volátiles y bituminoso medio a bajo en volátiles. Adicionalmente, presentan características aglomerantes o comúnmente aglomerantes, lo que los hace aptos para la producción de coque.

Dentro de los análisis próximos realizados a la muestra A, en el Laboratorio de Carbones de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín acreditado por la ONAC con acreditación código 14-LAB-026, se encontró lo siguiente:

Tabla 2. Análisis próximos muestra A

Humedad Residual	Cenizas	Materias Volátiles	Carbono Fijo	Azufre Total
1.74%	8.74%	28.45%	61.07%	0.73%

Humedad total: 2.14%

Poder calorífico bruto: 7597 cal/g

Adicionalmente, de acuerdo a la literatura, en la tabla 3 se muestran las composiciones mineralógicas en porcentaje de los carbones de esta zona:

Tabla 3. Análisis mineralógico de cenizas muestra A. Adaptado de (MINERCOL - INGEOMINAS, 2004)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅
62.88	24.75	1.28	5.54	0.77	0.54	1.12	0.56	0.22	0.54

2.1.2 Zona carbonífera de La Guajira

De esta zona carbonífera, fueron tomadas las muestras: B, K, L y M. De las cuales, B es una muestra de producción, mientras que las otras tres fueron obtenidas mediante un núcleo de perforación. La muestra M, fue tomada del pozo de perforación WRV – 04752 en el manto 110 de Cerrejón, mientras que las muestras K y L se tomaron del pozo de perforación WRV – 04774 en el manto 45 de Cerrejón.

La zona carbonífera de La Guajira es una de las principales zonas productivas de carbón de Colombia, en ella está localizado el proyecto Cerrejón, el cual es uno de los proyectos de mayor importancia para el país. Esta zona carbonífera abarca el departamento de La Guajira, limitando por el occidente con la Sierra Nevada de Santa Marta, por el oriente con la Serranía de Perijá, por el norte con la falla de Oca y al sur con la falla Santa Marta Bucaramanga. (Arango Arias, 2006; Ecopetrol, 1989; MINERCOL - INGEOMINAS, 2004; Tewalt, Finkelman, Torres, & Simoni, 2006).

La zona carbonífera de la Guajira, se divide en tres áreas carboníferas, Cerrejón Norte, Cerrejón Central y Cerrejón Sur y las cuatro muestras obtenidas de dicha zona, provienen del área de Cerrejón Norte. (MINERCOL - INGEOMINAS, 2004)

Las rocas presentes en esta zona, son de origen deltaico, las cuales consisten en secuencias intercaladas de carbón, areniscas, limolitas y arcillolitas-lutitas. Los rangos del carbón allí minado van desde lignitos hasta bituminoso, sin embargo los más comunes son los bituminosos altos en volátiles tipo B y tipo C y en menor abundancia los tipo A (MINERCOL - INGEOMINAS, 2004; Tewalt et al., 2006).

En esta zona carbonífera, los contenidos mineralógicos de las cenizas del carbón se muestran en porcentajes en la tabla 4 según Minercol (MINERCOL - INGEOMINAS, 2004).

Tabla 4. Análisis mineralógico de cenizas muestras Guajira. Adaptado de (MINERCOL - INGEOMINAS, 2004)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅
55.7	18.39	0.77	8.63	3.13	2.51	1.77	2.69	4.99	0.19

Los análisis próximos que le se realizaron a las muestras provenientes de esta zona se presentan en porcentajes en la tabla 5; estos se realizaron en el Laboratorio de

Carbones de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín acreditado por la ONAC con acreditación código 14-LAB-026, se encontró lo siguiente:

Tabla 5. Análisis próximos en porcentaje muestras Guajira.

Muestra	Humedad Residual	Cenizas	Materias Volátiles	Carbono Fijo	Azufre Total
B	5.45	10.76	34.09	49.7	1.18
K	3.6	0.4	36.6	59.4	0.41
L	3.1	0.8	37.2	58.9	0.37
M	7.1	0.9	36.2	55.8	0.22

2.1.3 Zona carbonífera de Huila-Tolima

La muestra C, obtenida de este sitio, es una mezcla de muestras de varios afloramientos pertenecientes a esta zona carbonífera.

En esta zona carbonífera, no existe como tal una producción oficializada de carbón (Manrique & Carvajal, 2017), sin embargo a lo largo de este territorio, existe una gran variedad de afloramientos aislados en mantos de espesores variables, lo cual podría constituir una fuente de energía a nivel local (MINERCOL - INGEOMINAS, 2004).

La zona carbonífera del Huila-Tolima se encuentra localizada entre las cordilleras central y oriental y se extiende desde Elías Huila, hasta Guataquí Cundinamarca. Los mantos de carbón, se encuentran intercalados con estratos areníticos de cuarzo, arcillolitas y capas calcáreas que varían el espesor dependiendo de su localización (MINERCOL - INGEOMINAS, 2004).

De esta zona no existe mucha información, sin embargo se considera una zona de importancia en un futuro para producción interna.

Los análisis próximos de la muestra C tomada en esta zona se reportan en porcentaje en la tabla 6; estos se realizaron en el Laboratorio de Carbones de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín acreditado por la ONAC con acreditación código 14-LAB-026, se encontró lo siguiente:

Tabla 6. Análisis próximos muestra C.

Humedad Residual	Cenizas	Materias Volátiles	Carbono Fijo	Azufre Total
3.58	17.32	35.29	43.81	1.35

2.1.4 Zona carbonífera de Antioquia

Esta zona, debido a su cercanía a la ciudad de Medellín, lugar donde se encuentra la Facultad de Minas de la Universidad Nacional de Colombia, permitió que fuera posible obtener un mayor número de muestras. De este lugar provienen las muestras D, F, I, J, O, P, Q, R, S, U, V, W y X.

La zona carbonífera de Antioquia, comprende el departamento de Antioquia y está dividida en cuatro áreas, las cuales son (MINERCOL - INGEOMINAS, 2004):

1. Área carbonífera de Venecia – Fredonia
2. Área carbonífera de Amagá - Angelópolis
3. Área carbonífera de Venecia - Bolombolo
4. Área carbonífera de Titiribí

La muestra Q, proviene del área de Titiribí; las muestras J, O y P del área de Venecia – Fredonia; mientras el resto de muestras tomadas en esta zona proviene del área de Amagá – Angelópolis; específicamente en esta última área, las muestras U, V, R y S provienen de la mina el Bloque, las muestras W, X y F provienen de la mina el Pontón y la muestras I y D provienen de la mina Nechí.

El carbón existente en esta zona carbonífera está contenido en el miembro medio de la Formación Amagá, la cual es una secuencia carbonífera y siliciclástica de edad Oligoceno Superior a Mioceno Inferior que se encuentra sobre rocas del grupo Cajamarca y sobre la Diorita de Pueblito (MINERCOL - INGEOMINAS, 2004).

Los mantos de carbón de la Formación Amagá, constan principalmente secuencias intercaladas de carbón, arcillolitas, lutitas, limolitas y areniscas. Los carbones de esta zona presentan alta variabilidad, tanto vertical como lateral, sin embargo el principal tipo de carbones encontrados en este lugar son sub-bituminosos (Gorin & Blandon, 2006).

Las características mineralógicas de los carbones de esta zona, se presentan en la tabla 7 en porcentaje según Minercol: (MINERCOL - INGEOMINAS, 2004)

Tabla 7. Análisis mineralógico de cenizas de las muestras de la zona de Antioquia. Adaptado de (MINERCOL - INGEOMINAS, 2004)

Área	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅
Amagá - Angelópolis	46.87	26.55	1.14	5.25	5.77	2.16	1.28	1.95	4.45	0.06
Venecia – Fredonia	38.63	22.49	1	7.24	9.26	5.98	1.08	1.94	7.32	0.07
Titiribí	40.77	24.41	1.08	8.97	6.88	4.73	1.02	0.36	7.13	0.11

Los análisis próximos de las muestras de esta zona se reportan en porcentaje en la tabla 8; estos se realizaron en el Laboratorio de Carbones de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín acreditado por la ONAC con acreditación código 14-LAB-026, se encontró lo siguiente:

Tabla 8. Análisis próximos de las muestras obtenidas en la zona carbonífera Antioquia

Muestra	Humedad Residual	Cenizas	Materias Volátiles	Carbono Fijo	Azufre Total
D	10.1	4.6	40.0	45.3	0.3
U	8.9	8.0	40.2	42.9	1.8
V	4.1	68.3	20.2	7.4	0.2
W	2.3	69.5	22.7	5.5	2.6
X	6.9	21.5	36.6	35.0	6.8
F	2.5	81.8	14.2	1.5	0.5
I	4.4	59.6	21.3	14.7	1.1
R	10.7	4.2	39.4	45.7	0.3
S	9.3	3.9	40.3	46.5	0.3
J	6.5	26.2	31.5	35.9	1.6
O	11.5	10.1	38.2	40.2	0.4
P	9.3	7.4	38.7	44.6	1.5
Q	9.0	5.7	42.8	42.5	1.2

2.1.5 Zona carbonífera de Cesar

La muestra E, obtenida en esta zona, es una muestra de producción que fue extraída del manto 35 de la mina la Jagua.

Esta zona carbonífera es una de las principales zonas productivas de carbón en Colombia, se encuentra ubicada en el departamento del Cesar y el carbón existente allí, proviene de la formación los Cuervos, la cual es de edad Paleoceno – Eoceno temprano. Esta zona se divide en dos áreas carboníferas, las cuales son el área de la Loma y el área de la Jagua de Ibirico de la cual provienen la muestra obtenida (Manrique & Carvajal, 2017; MINERCOL - INGEOMINAS, 2004).

La zona carbonífera, se conforma de intercalaciones de carbón, areniscas, limolitas y arcillolitas. Y la mayoría de carbones allí encontrados son bituminosos de muy alta calidad para la producción de energía (Morales Y & Carmona L, 2007).

Las características mineralógicas de los carbones de esta zona, son presentados en la tabla 9 en porcentaje según Minercol: (MINERCOL - INGEOMINAS, 2004)

Tabla 9. Análisis mineralógico de cenizas de la muestra de la zona de Cesar. Normalizado de (MINERCOL - INGEOMINAS, 2004)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅
55.19	28.464	1.526	7.959	0.785	1.078	2.32	0.65	0.62	0.41

Los análisis próximos que se le realizaron a las muestras provenientes de esta zona se presentan en porcentajes en la tabla 10; estos fueron realizados en el Laboratorio de Carbones de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín acreditado por la ONAC con acreditación código 14-LAB-026, se encontró lo siguiente:

Tabla 10. Análisis próximos de las muestras obtenidas en la zona carbonífera Cesar.

Humedad Residual	Cenizas	Materias Volátiles	Carbono Fijo	Azufre Total
4.88	2.17	36.45	56.5	0.91

2.1.6 Zona carbonífera de Cundinamarca

De esta zona se obtuvieron las muestras G, H y N; las cuales son muestras de canal en frente de explotación, donde la muestra G proviene del área de Checua – Lenguaque, de la mina Los Pinos y las muestras H y N del área de Tabio - Río Frío - Carmen de Carupa, de la empresa Coocarbón en el municipio de Ubaté.

Esta zona carbonífera está ubicada en el departamento de Cundinamarca, definida por los afloramientos de la formación Guaduas, en la cual está contenido el carbón. La zona carbonífera se divide en 11 áreas (MINERCOL - INGEOMINAS, 2004):

- Área carbonífera Guaduas – Caparrapí
- Área carbonífera Jerusalén – Guataquí
- Área carbonífera San Francisco – Subchoque – La pradera
- Área carbonífera Guatavita – Sesquilé – Chocontá
- Área carbonífera Tabio – Río Frío – Carmen de Carupa

- Área carbonífera Checua – Lenguazaque
- Área carbonífera Suesca – Albarracín
- Área carbonífera Zipaquirá – Neusa
- Área carbonífera Salto – Granada – Usme
- Área carbonífera Páramo de la Bolsa – Machetá
- Área carbonífera Chaguaní – Córdoba – Guayabales

En la zona carbonífera, el carbón se encuentra en secuencias estratigráficas acompañado de intercalaciones de lutitas, limolitas, arcillolitas y lodolitas. Los carbones de las áreas donde se obtuvieron las muestras varían en rangos desde bituminosos bajo en volátil, medio, alto en volátiles tipo A y hasta semiantracíticos, además presentan características para producir coque de excelente calidad (Guerrero & Sarmiento, 1996; Hubach, 1957; MINERCOL - INGEOMINAS, 2004).

Las características mineralógicas de los carbones de esta zona, son presentados en la tabla 11 en porcentaje según Minercol: (MINERCOL - INGEOMINAS, 2004)

Tabla 11. Análisis mineralógico de cenizas de la muestra de la zona de Cundinamarca. Tomado de (MINERCOL - INGEOMINAS, 2004).

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅
G	61.09	25.17	1.2	3.19	0.97	0.43	1.08	0.56	0.14	0.66
H	58.39	26.9	1.2	6.75	0.97	0.48	1.04	1.16	0.2	0.88
N	58.39	26.9	1.2	6.75	0.97	0.48	1.04	1.16	0.2	0.88

Los análisis próximos realizados a las muestras provenientes de esta zona se presentan en porcentajes en la tabla 12; estos se realizaron en el Laboratorio de Carbones de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín acreditado por la ONAC con acreditación código 14-LAB-026, se encontró lo siguiente:

Tabla 12. Análisis próximos de las muestras obtenidas en la zona carbonífera Cundinamarca.

Muestra	Humedad Residual	Cenizas	Materias Volátiles	Carbono Fijo	Azufre Total
G	2.28	20.9	31.5	45.27	1.09
H	2	18.9	31.9	47.16	1.1
N	2.97	17.3	35.3	44.39	1.23

2.1.7 Zona carbonífera de Córdoba – Norte de Antioquia

La muestra T, obtenida de este sitio, es una muestra de canal perteneciente al área del Alto San Jorge.

Esta zona carbonífera comprende los departamentos de Córdoba y el Norte de Antioquia y está dividida en 5 áreas, Urabá, Ciénaga de Oro, Alto San Jorge, Tarazá – Rio Man y Purí – Caserí. En específico, en el área de Alto San Jorge de donde proviene la única muestra tomada, el carbón se encuentra en intercalaciones con areniscas, limolitas y lodolitas en la Formación Ciénaga de Oro, en la cual se encuentra todo el carbón de esta área. Dicho carbón varía en rangos desde bituminoso alto en volátiles C a sub-bituminosos A, B y C, siendo el sub-bituminoso B el más abundante (MINERCOL - INGEOMINAS, 2004).

Los análisis próximos realizados a la muestra T proveniente de esta zona se presentan en porcentajes en la tabla 13; estos se realizaron en el Laboratorio de Carbones de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín acreditado por la ONAC con acreditación código 14-LAB-026, se encontró lo siguiente:

Tabla 13. Análisis próximos de la muestra de la zona carbonífera Córdoba – Norte de Antioquia.

Humedad Residual	Cenizas	Materias Volátiles	Carbono Fijo	Azufre Total
14.09	10.1	39.6	36.26	2.23

Finalmente, en la Figura 2 se observa en el mapa de Colombia las muestras que se recolectaron para este estudio.

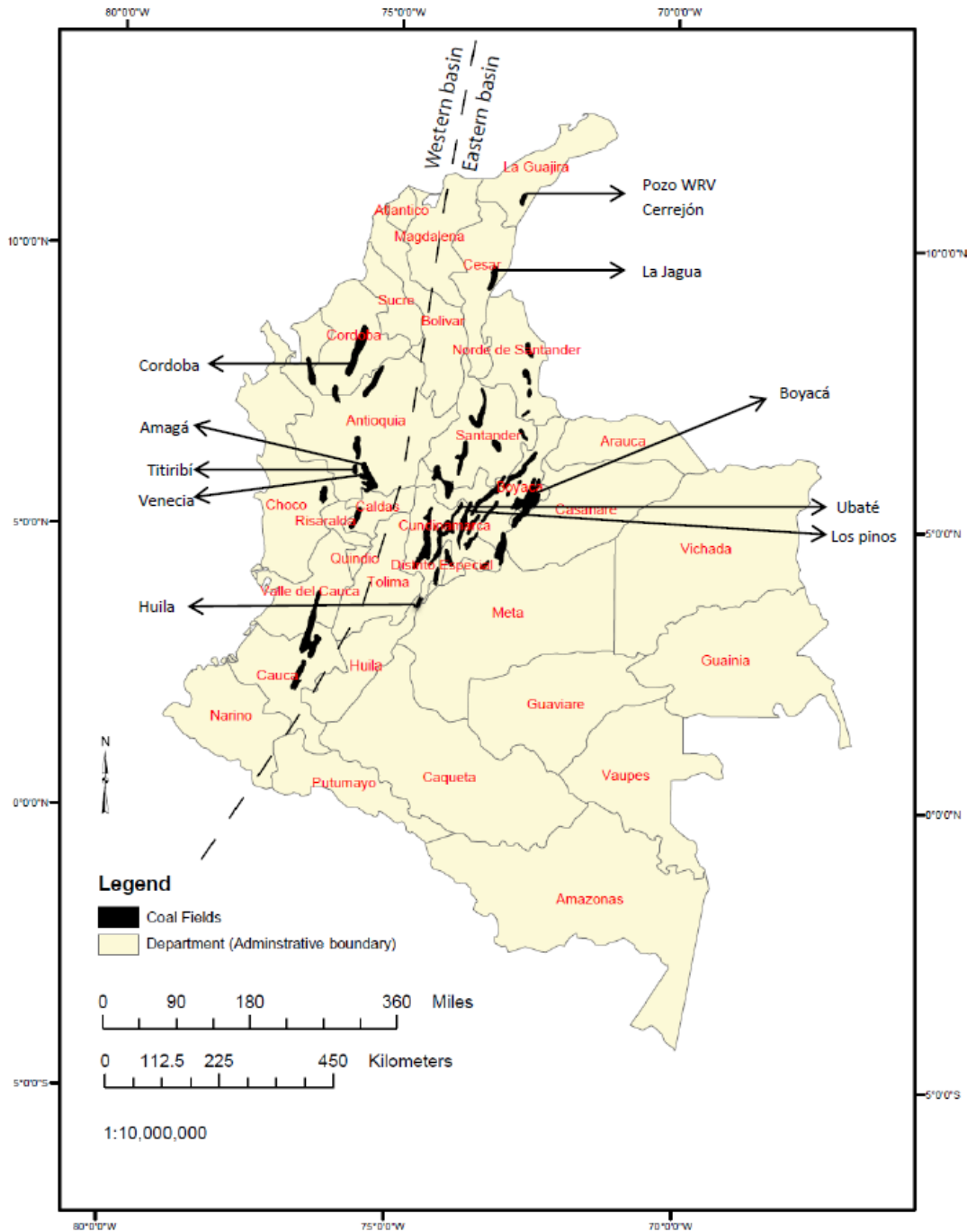


Figura 2. Muestras de carbón recolectadas. Adaptado de (Tewalt et al., 2006) (Huang, et al., 2019)

A las 24 muestras que se tomaron, en primer lugar se les removió la humedad superficial, y posteriormente fueron trituradas y molidas. Luego se les realizó los análisis próximos en el Laboratorio de Carbones de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín acreditado por la ONAC con acreditación código 14-LAB-026.

Como el fin de este trabajo es el identificar posibles existencias de elementos de tierras en los carbones, se hace necesario saber en específico a que fracción del carbón podrían estar asociados estos elementos; para ello se hacía necesario el separar la materia orgánica de la inorgánica para posteriormente analizar individualmente dichas fracciones. Para la separación de estas fracciones se realizaron dos tipos de ensayos diferentes, el primero es una separación por medios densos y el segundo es una modificación de un ensayo de flotación conocido como Release test.

Debido a que por cuestiones económicas, se contaba con una mayor cantidad de material de las muestras A, B, C, D y E, y que estas poseían una granulometría más gruesa, estas se utilizaron para el ensayo de separación por medios densos, mientras que las muestras F, G, H, I y J se eligieron para el ensayo de flotación debido a su alto contenido de cenizas. Al resto de las muestras, al igual que a estas 10 se les realizó un análisis de ICP-MS con el objetivo de conocer las concentraciones de tierras raras presentes en ellas.

2.2 Ensayo de separación en medios densos

El objetivo de este ensayo es separar la materia orgánica (carbón) de la inorgánica (minerales) valiéndose de las diferencias de densidades existentes y así, obtener diferentes fracciones de material que van desde una fracción muy enriquecida en materia orgánica hasta otra que debería de tener un mayor porcentaje en material inorgánico.

Este ensayo fue a realizado en la Universidad de West Virginia a las muestras A, B, C, D y E, de las cuales se contaba con una mayor cantidad. Para ello se utilizó material con una granulometría que se encontraba entre 1mm y 150 μ m, con el fin de garantizar esto, fue utilizada la malla 16 de forma tal que todas las partículas pasarán esta malla mediante un proceso previo de trituración y molienda; posteriormente se utilizó una malla 100 para retener el material y extraer los ultrafinos que podrían alterar este ensayo (estos ultrafinos de igual forma, se analizaron posteriormente con la ICP-MS para conocer la fracción de tierras raras que podría estar contenida en este tipo de material). Obteniendo así un material pasante malla 16 y retenido malla 100 que garantizara las condiciones necesarias para proceder a realizar el ensayo de separación.

Adicionalmente, para este ensayo se prepararon diferentes soluciones, en las cuales se variaba la densidad desde 1.2g/ml hasta 1.8g/ml. Para ello se utilizó un líquido orgánico denso llamado LMT (Metatungsteno de Litio) que posee una gravedad específica de

2.95; dicho líquido, siendo mezclándolo con el agua y midiendo la gravedad específica de la mezcla con un densímetro hizo posible el obtener los diferentes medios densos requeridos para poder llevar a cabo el ensayo.

Una vez se prepararon la soluciones, se tomaron 700ml de la mezcla de menor densidad en un beaker de un litro en donde se introdujo la muestra, se garantizó que quedara completamente mojada, estuviera en contacto con la solución y se homogenizó el material en el medio denso agitándolo. Luego se procedió a esperar entre 30 min y 24 horas hasta que claramente se evidenciaran dos fases: Un precipitado y un material que flotara, tal como se muestra en la Figura 3.

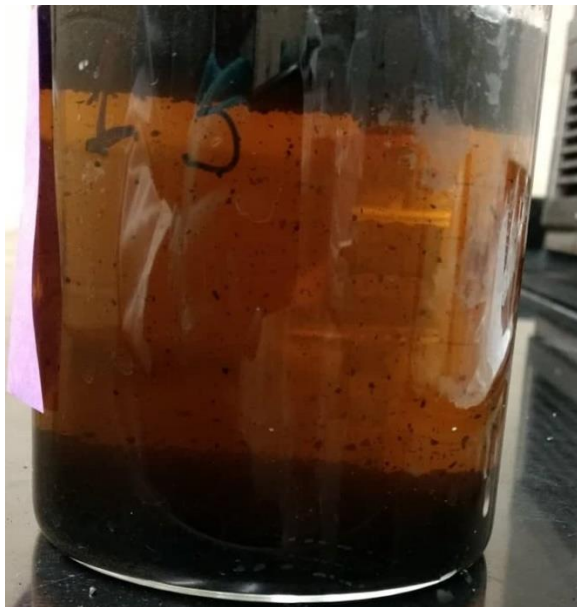


Figura 3. Ensayo de medios densos

Cuando se forman las dos fases se procede a retirar el material flotado utilizando un cedazo y el precipitado se retira mediante una filtración. Posteriormente se procede a lavar y filtrar el material sólido con abundante agua caliente, ya que esta ayuda a eliminar el LMT, y finalmente se seca el material en una estufa.

A continuación el material proveniente del precipitado de la primera separación se vierte en el próximo medio denso y se repite el mismo procedimiento. Esto continúa y el material se pasa por diferentes medios hasta llegar a las densidades más altas, terminando el ensayo cuando se llegue a un medio denso donde la mayoría del material permanezca en la parte que flota y el precipitado no permita un ensayo posterior. Tal como se muestra en la Figura 4.

Para la prueba se utilizaron granulometrías entre 1mm y 150 μ m

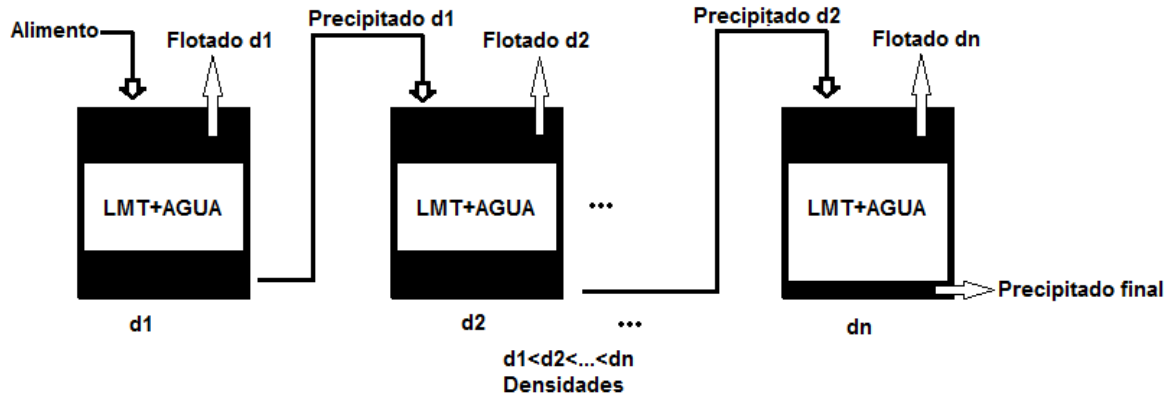


Figura 4. Procedimiento de la separación en medios densos

2.3 Release test modificado

El objetivo de este ensayo es separar la materia orgánica (carbón) de la inorgánica (minerales) valiéndose de las técnicas de flotación de minerales y de la hidrofobicidad del carbón y así, obtener diferentes fracciones de material que van desde una fracción muy enriquecida en materia orgánica hasta otra que debería de tener un mayor porcentaje en material inorgánico.

La prueba fue realizada en la Universidad de West Virginia, a las muestras F, G, H, I y J, las cuales presentaban según los análisis próximos altos contenidos de cenizas, las cuales suelen estar más asociadas a las tierras raras que la materia orgánica según investigaciones previas (Huang et al., 2018; Zhang et al., 2018).

Este ensayo consiste en realizar una flotación de carbón, obteniendo un concentrado de materia orgánica (carbón) y unas colas con la materia inorgánica (minerales); posteriormente este concentrado se flota nuevamente en otra celda obteniendo así un concentrado más puro, siendo este a su vez el alimento de una tercera celda donde se podrá obtener un concentrado bajo en minerales y tres colas con diferentes concentraciones de las mismas, como se muestra en la Figura 5.

La principal diferencia de este método con el anterior, es el tamaño de granulometría que se utiliza, ya que el release test utiliza tamaños de muestra inferiores a 150 μ m.

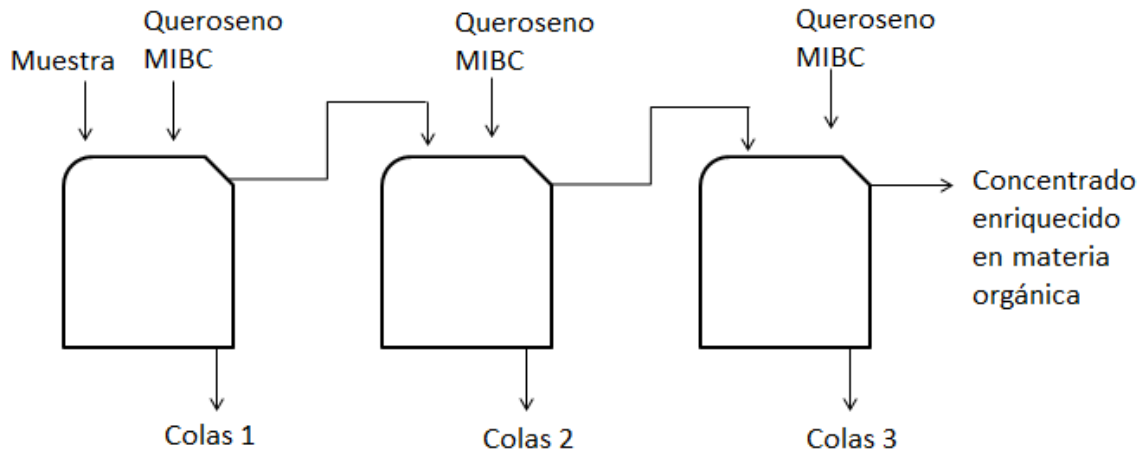


Figura 5. Release test modificado

El procedimiento de flotación fue realizado en una celda Denver de un litro operando con un agitador que giraba a 1200 RPM. La cantidad de sólidos a flotar variaba entre 60 y 100gr de acuerdo a la disponibilidad de material. El pH fue ajustado en 7 utilizando hidróxido de sodio y ácido clorhídrico para regularlo. El material permanecía cinco minutos en acondicionamiento con el objetivo de lograr una mezcla homogénea; a continuación se adicionaban el colector (queroseno), y el espumante (MIBC Metil-Isobutil-Carbinol) y se esperaba un minuto más antes de abrir el aire de la celda y comenzar a recolectar el carbón; el procedimiento se repite continuamente tal como lo indica la norma ASTM D5114 y se siguen adicionando incrementalmente el colector y el espumante hasta que toda la materia orgánica sea flotada. Posteriormente el producto recolectado en esta etapa es sometido a otros dos procesos con las mismas características con el objetivo de garantizar la pureza del concentrado final, obteniendo así un concentrado enriquecido en materia orgánica y tres colas que van incrementando su cantidad de minerales. Finalmente estos 4 productos se secaron y sometidos a ICP-MS para analizar su contenido de tierras raras.

2.4 Espectrometría de masas con plasma acoplado por inducción (ICP-MS)

El objetivo de este ensayo era conocer la composición elemental de todas las muestras recolectadas. Para ello las 24 muestras obtenidas en un principio y todos los productos obtenidos resultantes de los ensayos de medios densos y de flotación, se enviaron al laboratorio de SGS Canadá Inc. para un análisis de tierras raras. Las muestras enviadas fueron asimiladas utilizando una fusión con peróxido de sodio de acuerdo a la norma ASTM C1463-13, lo cual permite al equipo poder leer allí la composición elemental de las muestras con un bajo límite de detección, y lo convierte en el ensayo óptimo para leer elementos traza como las tierras raras.

3 Resultados

A la hora de analizar los resultados obtenidos sobre los elementos de tierras raras presentes en los carbones colombianos, es necesario tener presente lo anteriormente mencionado sobre los promedios mundiales. Es decir, los carbones del mundo contienen en promedio 68.5 ppm de elementos de tierras raras y para que estas puedan ser económicamente extraídas del carbón el contenido debe ser superior a 115-130ppm (Lin, Howard, et al., 2017). Adicionalmente, también se consideran los estudios de Ketris y Yudovich en los cuales se hace un análisis estadístico que calcula la concentración promedio mundial de tierras raras en carbones en 70.74ppm (Ketris & Yudovich, 2009).

Según la espectrometría de masas con plasma acoplado por inducción que le fue realizada a las 24 muestras tomadas, se obtuvo que en promedio esas muestras contienen 72.45 ppm de elementos de tierras raras, dato que si se compara con el promedio mundial arroja una concentración ligeramente superior. Cinco de esas muestras (F, I, J, V y W) presentaron concentraciones de tierras raras por encima de 115 ppm, lo cual según Lin y Howard podría hacerlas económicamente explotables; adicionalmente 3 de estas (I, F y W) presentan concentraciones que exceden las 200 ppm lo cual implica un valor mucho más elevado del promedio y con ciertas posibilidades económicas.

Las 5 muestras que presentaron valores significativos provienen de la zona carbonífera Antioquia y en especial las muestras con mayores concentraciones son lutitas y lodolitas carbonosas, esto implica que estas muestras tienen una gran cantidad de materia inorgánica, lo cual es acorde con lo que se ha encontrado previamente en la literatura, donde generalmente el contenido en tierras raras de una muestra de carbón aumenta a medida que aumentan las cenizas (Huang et al., 2018; Zhang et al., 2018). Esto se puede confirmar, en la Figura 6 donde se grafica el contenido de tierras raras de cada muestra vs. el contenido en cenizas de las mismas y se logra apreciar que hay una relación lineal entre ambas.

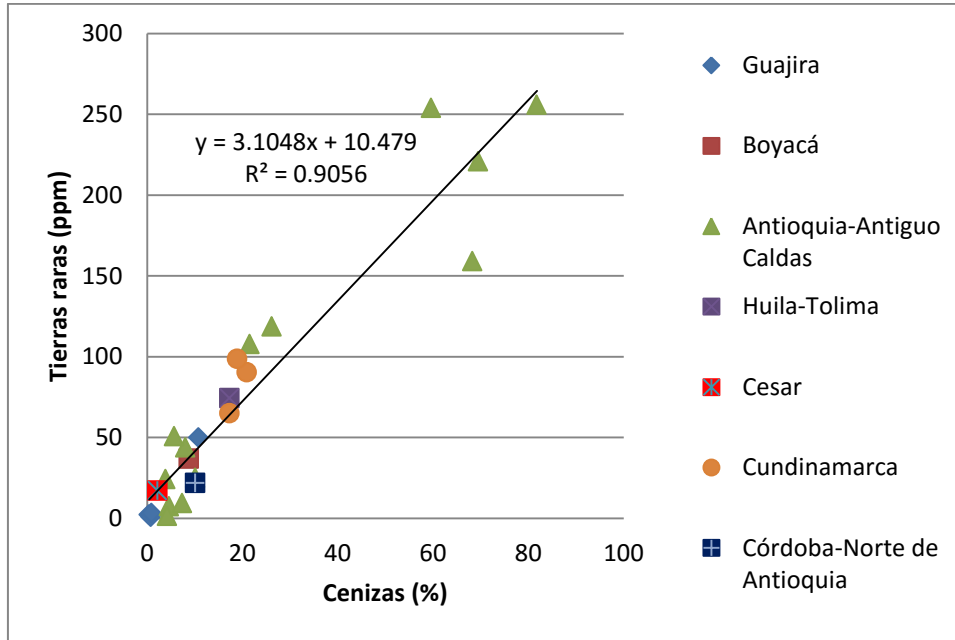


Figura 6. Contenido de tierras raras vs cenizas de las 24 muestras analizadas.

Con el objetivo de analizar más fácilmente la importancia desde el punto de vista económico de un concentrado de tierras raras, se ha planteado una división de acuerdo a su número atómico, entre tierras raras pesadas (HREE) y tierras raras livianas (LREE), donde las HREE son mucho más valiosas que las LREE. Esta división en este estudio, y de acuerdo a estudios previos fue realizada de la siguiente forma (Bp, 2018; Dai et al., 2011, 2012; Du, Zhuang, Querol, & Izquierdo, 2009; García Muñoz et al., 1995; Huang et al., 2018):

- HREE: Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y. (Se incluyen el Escandio y el Itrio en esta lista a pesar de tener números atómicos más bajos debido a su importancia económica)
- LREE: La, Ce, Pr, Nd, Sm. (No se incluye el Prometio debido a que no se encuentra en la corteza terrestre)

Si se estudia la relación existente entre HREE/LREE para las 24 muestras tomadas, se logra evidenciar que aquellas 5 muestras con concentraciones significativas de tierras raras presentan bajos valores de HREE/LREE. Si se compara adicionalmente esta relación entre tierras raras pesadas sobre tierras raras livianas con las cenizas presentes en las muestras, se puede evidenciar que aquellas muestras que tienen relaciones altas de HREE/LREE, generalmente presentan porcentajes de cenizas inferiores al 10% por lo que se podría intuir que el contenido de tierras raras pesadas está más ligada a la materia orgánica, mientras que el de las livianas está más ligada a las cenizas. Estos resultados son acordes con trabajos similares que se han realizado en otras partes del mundo: (Bp, 2018; Dai et al., 2011, 2012; Du et al., 2009; García Muñoz et al., 1995;

Huang et al., 2018). La relación HREE/LREE vs cenizas se puede evidenciar en la Figura 7.

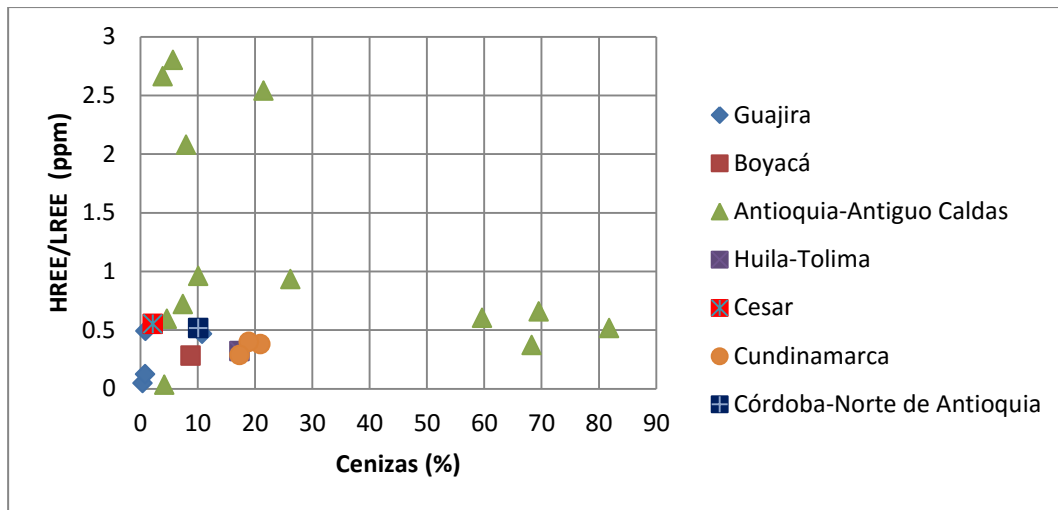


Figura 7. HREE/LREE vs Cenizas para las 24 muestras obtenidas.

En la tabla 14 se muestran los totales de tierras raras, cenizas y la relación HREE/LREE para cada una de las muestras analizadas, adicionalmente en la tabla 15 se muestra el contenido en las muestras de cada uno de los elementos de tierras raras individualmente.

Tabla 14. Total tierras raras, relación HREE/LREE y cenizas para muestras recolectadas

	Zona	Muestra	Total REE	HREE/LREE	Cenizas
			ppm		%
Cesar Ranchería	Cesar	E	17.20	0.55	2.17
	Guajira	B	49.97	0.47	10.76
		K	2.19	0.05	0.40
		L	0.90	0.13	0.80
		M	3.31	0.49	0.90
Cordillera Central	Córdoba	T	21.94	0.52	10.10
	Antioquia	D	7.39	0.60	4.60
		U	43.82	2.08	8.00
		V	159.11	0.37	68.30
		W	220.81	0.66	69.50
		X	107.70	2.54	21.50
		F	255.84	0.52	81.80
		I	253.84	0.60	59.60
		R	1.53	0.03	4.20
		S	24.21	2.66	3.90

	Zona	Muestra	Total REE	HREE/LREE	Cenizas
		J	118.71	0.93	26.15
		O	24.95	0.96	10.09
		P	9.31	0.72	7.39
		Q	50.83	2.80	5.70
Cordillera Oriental	Boyacá	A	36.87	0.28	8.74
	Huila	C	74.25	0.32	17.32
	Cundinamarca	G	90.38	0.38	20.90
		H	98.73	0.40	18.90
		N	64.97	0.29	17.30

Tabla 15. Contenido de elementos de tierras raras para las muestras recolectadas.

Muestra	Sc	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Y	Yb
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
A	0.39	13.75	0.80	0.44	0.19	0.84	0.15	7.28	0.11	5.25	1.55	0.95	0.13	0.05	4.50	0.47
B	3.86	15.52	1.29	0.68	0.35	1.37	0.24	7.95	0.14	7.15	1.94	1.47	0.21	0.10	7.01	0.70
K	<5	1.20	0.05	<0.05	<0.05	0.05	<0.05	0.40	<0.05	0.40	0.09	<0.1	<0.05	<0.05	<0.5	<0.1
L	<5	0.40	0.05	<0.05	<0.05	0.05	<0.05	0.20	<0.05	0.20	<0.05	<0.1	<0.05	<0.05	<0.5	<0.1
M	<5	1.00	0.11	0.07	<0.05	0.11	<0.05	0.50	<0.05	0.50	0.12	0.10	<0.05	<0.05	0.80	<0.1
C	3.41	26.99	1.55	0.86	0.37	1.66	0.29	13.77	0.18	10.49	3.09	1.86	0.25	0.14	8.46	0.88
D	0.24	2.11	0.25	0.15	0.06	0.25	0.05	1.03	0.04	1.01	0.26	0.23	0.00	0.00	1.57	0.14
U	9.00	6.40	1.83	1.29	0.29	1.34	0.42	2.70	0.25	3.40	0.84	0.90	0.24	0.22	13.40	1.30
V	19.00	52.70	2.96	1.38	1.01	3.65	0.50	28.20	0.27	23.80	6.69	4.50	0.52	0.23	12.30	1.40
W	34.00	58.00	6.25	3.22	1.69	6.76	1.16	30.00	0.54	30.40	8.05	6.70	1.02	0.52	29.40	3.10
X	39.00	13.30	4.02	2.80	0.59	2.73	0.89	5.90	0.55	7.40	1.84	2.00	0.51	0.47	22.50	3.20
F	29.00	73.40	7.25	3.22	2.29	8.32	1.23	37.60	0.49	38.60	10.10	9.00	1.24	0.50	30.60	3.00
I	29.00	71.30	7.72	3.99	2.11	8.10	1.42	33.00	0.60	36.60	9.42	8.10	1.24	0.64	36.90	3.70
R	<5	0.70	0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.40	<0.05	0.30	0.08	<0.1	<0.05	<0.05	<0.5	<0.1
S	7.00	2.80	1.01	0.67	0.14	0.71	0.21	1.30	0.13	1.60	0.41	0.50	0.12	0.11	6.80	0.70
E	0.00	4.89	0.69	0.34	0.17	0.78	0.12	2.31	0.07	2.60	0.64	0.63	0.12	0.02	3.54	0.28
G	6.00	30.90	2.22	1.10	0.46	2.23	0.39	15.40	0.22	13.10	3.65	2.40	0.34	0.17	10.70	1.10
H	7.00	33.20	2.41	1.23	0.57	2.68	0.43	16.10	0.24	14.40	3.98	2.90	0.40	0.19	11.80	1.20
N	<5	23.90	1.61	0.82	0.37	1.69	0.29	11.90	0.17	9.80	2.82	2.00	0.26	0.14	8.30	0.90
J	22.00	25.40	4.32	2.14	1.14	4.45	0.78	12.20	0.34	16.00	3.84	4.00	0.67	0.33	19.10	2.00
O	<5	5.70	1.01	0.70	0.16	0.85	0.23	2.70	0.13	2.90	0.73	0.70	0.13	0.11	8.20	0.70
P	<5	2.20	0.43	0.21	0.10	0.46	0.08	1.10	0.06	1.40	0.31	0.40	0.06	<0.05	2.30	0.20
Q	14.00	4.90	2.38	1.47	0.39	1.79	0.50	2.10	0.27	4.20	0.87	1.30	0.31	0.25	14.60	1.50
T	<5	6.10	0.82	0.41	0.22	0.92	0.14	3.00	0.08	3.70	0.87	0.80	0.12	0.06	4.30	0.40

De los anteriores análisis de masas se pueden obtener promedios de cada zona carbonífera muestreada, obteniendo que las muestras más enriquecidas en concentraciones de elementos de tierras raras provienen de la zona de Antioquia con un promedio de 98.31ppm; le siguen las zonas de Cundinamarca y Huila-Tolima, las cuales presentan concentraciones al promedio mundial de tierras raras en carbones (68.5ppm); finalmente le siguen en concentraciones las otras zonas muestreadas pero dichas zonas ya presentan concentraciones muy bajas. Esto se muestra en la tabla 16.

Tabla 16. Concentraciones promedio de tierras raras por zona carbonífera.

Promedio REE (ppm)	Zona carbonífera
98.31	Antioquia
84.69	Cundinamarca
74.25	Huila-Tolima
36.87	Boyacá
21.94	Córdoba-Norte de Antioquia
17.20	Cesar
14.09	La Guajira
72.45	Colombia

Cabe resaltar que estos promedios se obtuvieron en los resultados de las 24 muestras que se analizaron y no se pueden comparar directamente con los promedios mundiales donde se han tomado miles de muestras para llegar a esos resultados. Sin embargo este es un estudio preliminar que hasta al momento ha arrojado resultados prometedores.

3.1 Resultados medios densos

Este ensayo le fue realizado a las muestras A, B, C, D y E debido a su granulometría, ya que el ensayo utiliza requiere muestras con tamaños entre 1mm y 150µm.

Para la muestra A, proveniente de Boyacá, se utilizaron 100gr de muestra y se sumergieron en 4 diferentes gravedades específicas las cuales fueron: 1.2, 1.3, 1.4 y 1.6, obteniendo así 5 productos que posteriormente fueron analizados en el ICP-MS para conocer su contenido de tierras raras.

Los resultados de este ensayo se muestran en la tabla 17.

Tabla 17. Ensayo de medios densos muestra A fracción 16x100

Test muestra A (Pasante malla 16 retenido malla 100)					
Fracción		Peso (%)	Cenizas (%)	Contenido de tierras raras (ppm)	HREE/LREE (ppm)
Flotado	Precipitado				
1.20		9.82	5.54	30.52	0.34
1.30	1.20	59.28	2.56	21.86	0.33
1.40	1.30	20.92	5.00	29.01	0.29
1.60	1.40	5.49	18.11	69.85	0.25
	1.60	4.48	62.45	239.03	0.23
Total		100 g	6.90 %	36.58	0.28

De igual forma el material ultra fino, pasante malla 100 que no había sido tenido en cuenta para este ensayo, fue analizado con el ICP-MS para poder reconstruir la totalidad de la muestra. Lo cual se muestra en la tabla 18.

Tabla 18. Reconstrucción de la muestra A

Test muestra A (total)				
Tamaño	Peso (%)	Cenizas (%)	REE (ppm)	HREE/LREE (ppm)
16x100 Malla	79.37	6.90	36.58	0.28
-100 Malla	20.63	8.36	37.98	0.27
Total	100.00	7.20	36.87	0.28

De igual forma se realizaron los ensayos de medios densos para las muestras B (Guajira), C (Huila), D (Antioquia) y E (Cesar). Las fracciones utilizadas y los resultados obtenidos se muestran en las tablas a continuación:

Tabla 19. Ensayo de medios densos muestra B fracción 16x100

Test muestra B (Pasante malla 16 retenido malla 100)					
Fracción		Peso (%)	Cenizas (%)	Contenido de tierras raras (ppm)	HREE/LREE (ppm)
Flotado	Precipitado				
1.30		28.70	0.37	10.95	2.70
1.40	1.30	49.43	1.88	14.27	1.54
1.60	1.40	3.47	9.51	38.42	0.70
1.80	1.60	5.27	32.09	98.02	0.46
	1.80	13.12	78.44	182.24	0.43
Total		100 g	13.35 %	40.61	0.64

Tabla 20. Reconstrucción de la muestra B.

Test muestra B (total)				
Tamaño	Peso (%)	Cenizas (%)	REE (ppm)	HREE/LREE (ppm)
16x100 Malla	74.49	13.35	40.61	0.64
-100 Malla	25.51	7.26	88.75	0.45
Total	100.00	11.80	52.89	0.55

Tabla 21. Ensayo de medios densos muestra C fracción 16x100

Test muestra C (Pasante malla 16 retenido malla 100)					
Fracción		Peso (%)	Cenizas (%)	Contenido de tierras raras (ppm)	HREE/LREE (ppm)
Flotado	Precipitado				
1.20		7.54	6.35	40.89	0.36
1.30	1.20	46.60	2.81	29.80	0.38
1.40	1.30	13.84	6.60	39.02	0.36
1.60	1.40	15.43	18.75	74.29	0.42
1.80	1.60	4.65	44.17	158.99	0.30
	1.80	11.94	72.53	230.28	0.25
Total		100 g	16.31%	68.73	0.32

Tabla 22. Reconstrucción de la muestra C

Test muestra C (total)				
Tamaño	Peso (%)	Cenizas (%)	REE (ppm)	HREE/LREE (ppm)
16x100 Malla	83.51	16.31	68.73	0.32
-100 Malla	16.49	26.36	102.23	0.32
Total	100.00	17.97	74.25	0.32

Tabla 23. Ensayo de medios densos muestra D fracción 16x100

Test muestra D (Pasante malla 16 retenido malla 100)					
Fracción		Peso (%)	Cenizas (%)	Contenido de tierras raras (ppm)	HREE/LREE (ppm)
Flotado	Precipitado				
1.20		14.33	4.10	7.52	0.52
1.30	1.20	7.63	3.06	9.36	0.53
1.40	1.30	75.28	2.70	5.80	0.61
	1.40	2.77	48.75	47.02	0.69
Total		100 g	4.20 %	7.46	0.60

Tabla 24. Reconstrucción muestra D

Test muestra D (total)				
Tamaño	Peso (%)	Cenizas (%)	REE (ppm)	HREE/LREE (ppm)
16x100 Malla	87.19	4.20	7.46	0.60
-100 Malla	12.81	6.66	6.89	0.55
Total	100.00	4.52	7.39	0.60

Tabla 25. Ensayo de medios densos muestra E fracción 16x100

Test muestra E (Pasante malla 16 retenido malla 100)					
Fracción		Peso (%)	Cenizas (%)	Contenido de tierras raras (ppm)	HREE/LREE (ppm)
Flotado	Precipitado				
1.30		67.82	0.64	8.37	1.12
1.40	1.30	27.83	1.49	17.22	0.57
1.60	1.40	2.43	12.63	110.22	0.28
	1.60	1.91	49.62	121.74	0.25
Total		100 g	2.11 %	15.48	0.60

Tabla 26. Reconstrucción muestra E

Test muestra D (total)				
Tamaño	Peso (%)	Cenizas (%)	REE (ppm)	HREE/LREE (ppm)
16x100 Malla	71.11	2.11	15.48	0.60
-100 Malla	28.89	3.68	21.42	0.48
Total	100.00	2.56	17.20	0.55

Como el objetivo de todos estos ensayos era el analizar cómo son las asociaciones de los elementos de tierras raras, se procedió a graficar la concentración de REE vs cenizas en estos 5 ensayos para compararlos:

Muestra A Boyacá 37ppm

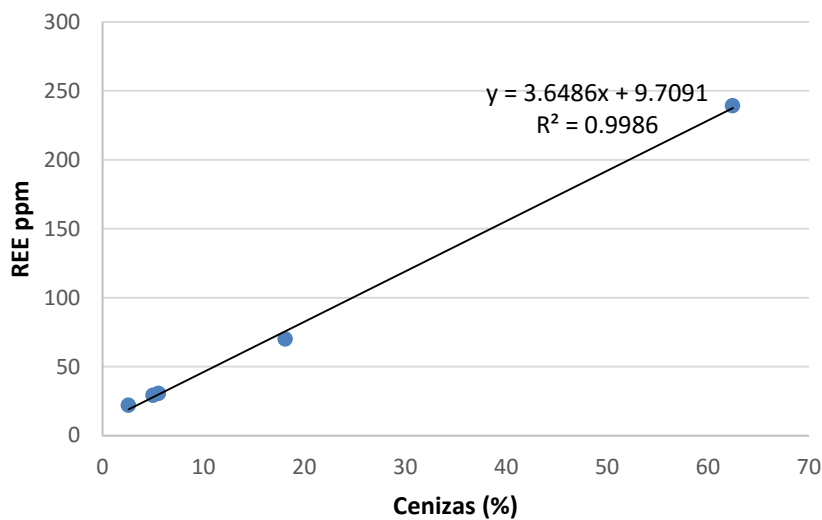


Figura 8. Ensayo medios densos muestra A

Muestra B Guajira 53ppm

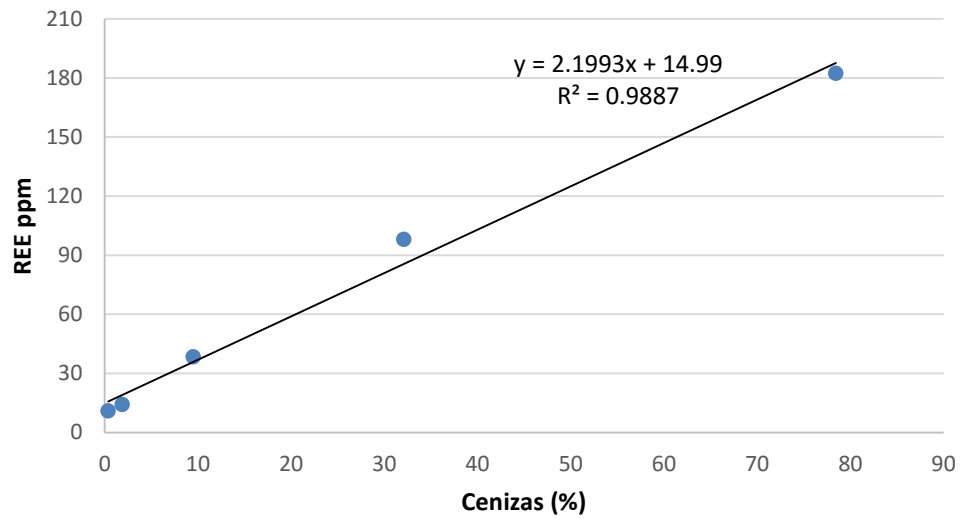


Figura 9. Ensayo medios densos muestra B

Muestra C Huila 74ppm

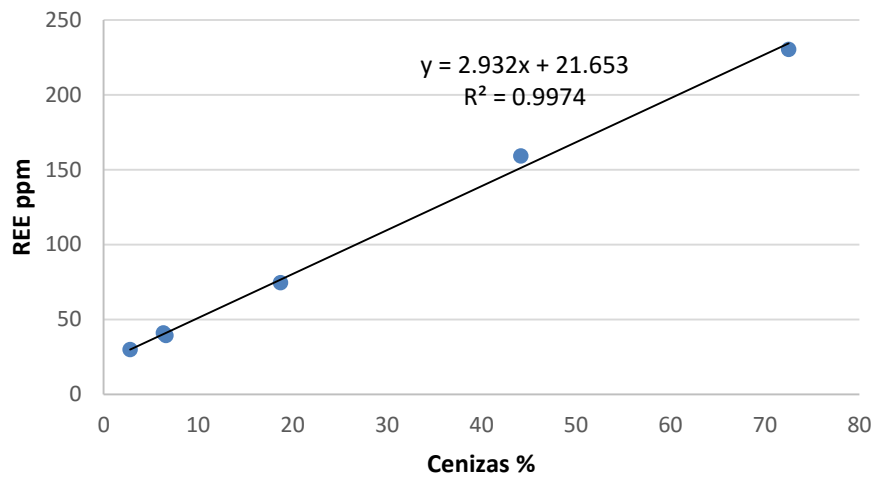


Figura 10. Ensayo medios densos muestra C

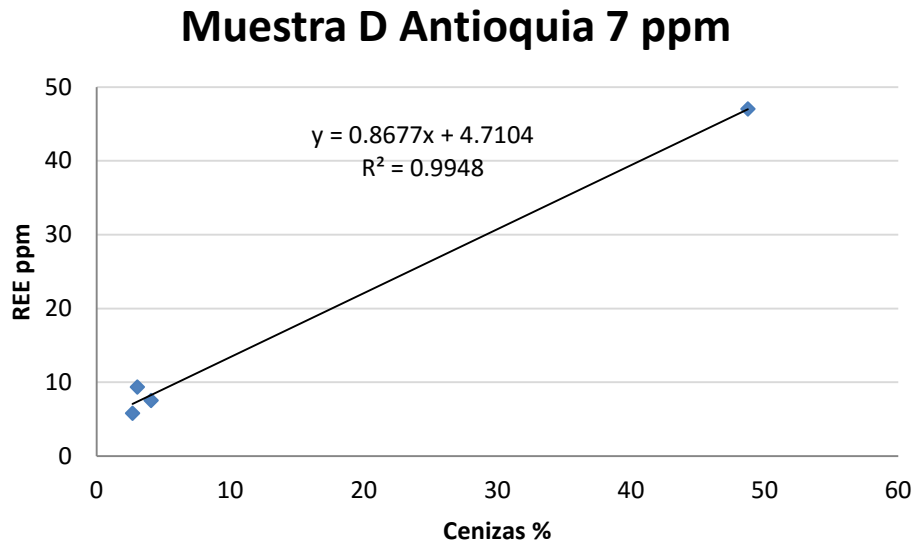


Figura 11. Ensayo medios densos muestra D

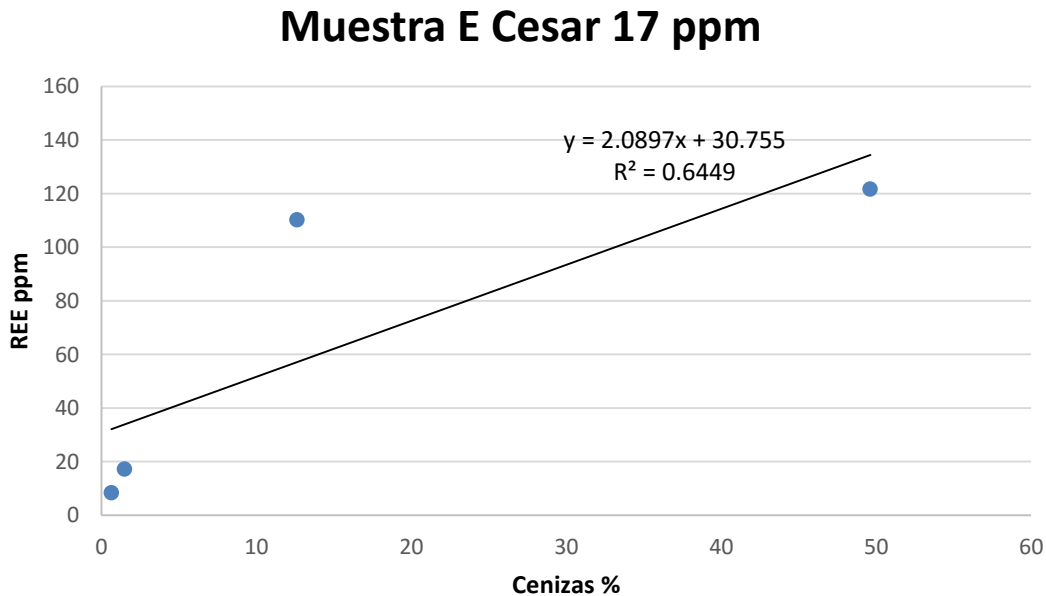


Figura 12. Ensayo medios densos muestra E

De acuerdo a los gráficos anteriores, se puede observar la estrecha correlación que existe entre las cenizas y las tierras raras para la mayoría de las muestras. En el caso de la muestra D proveniente de Antioquia, no se podría establecer con claridad esta relación debido a la ausencia de valores intermedios, esto se podría explicar desde la tensión superficial de las muestras que hizo que la mayoría del material flotar a bajas densidades, obteniendo muy poca masa en gravedades específicas intermedias lo que dificultaría el análisis ceniza vs REE. En el caso de la muestra E no existe una relación

muy clara entre estas variables, sin embargo se logra apreciar que a bajos contenidos de cenizas la cantidad de tierras raras es muy baja también lo que implicaría que dichos elementos no están tan ligados a la materia orgánica o que posiblemente, debido al bajo contenido de minerales en la muestra no se logró apreciar una clara relación.

La relación existente entre tierras raras pesadas y tierras raras livianas también fue estudiada, obteniendo como resultados que la fracción de las HREE está ligeramente ligada a las fracciones de bajas cenizas, tal como se ha identificado en estudios previos en otros lugares del mundo y como fue mencionado anteriormente.

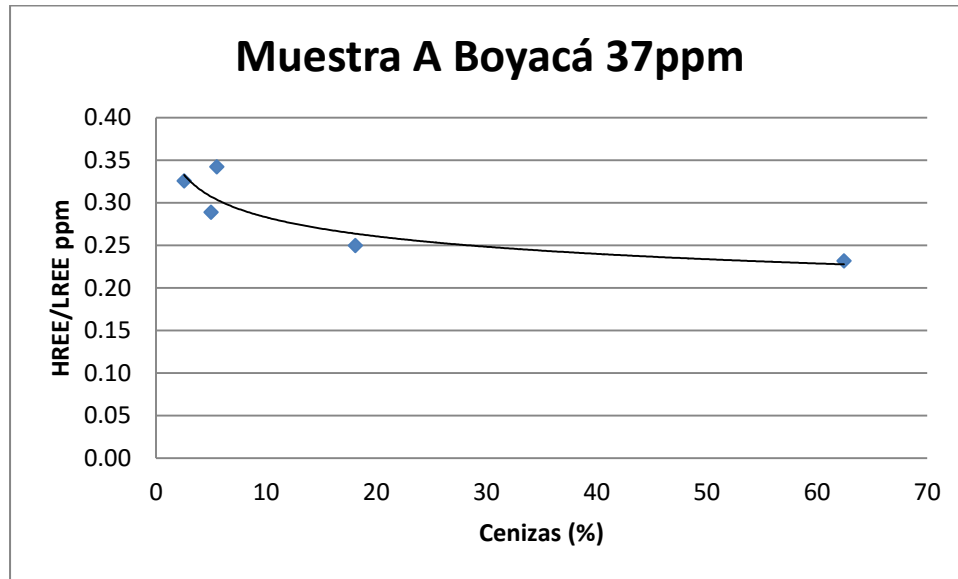


Figura 13. Ensayo medios densos muestra A

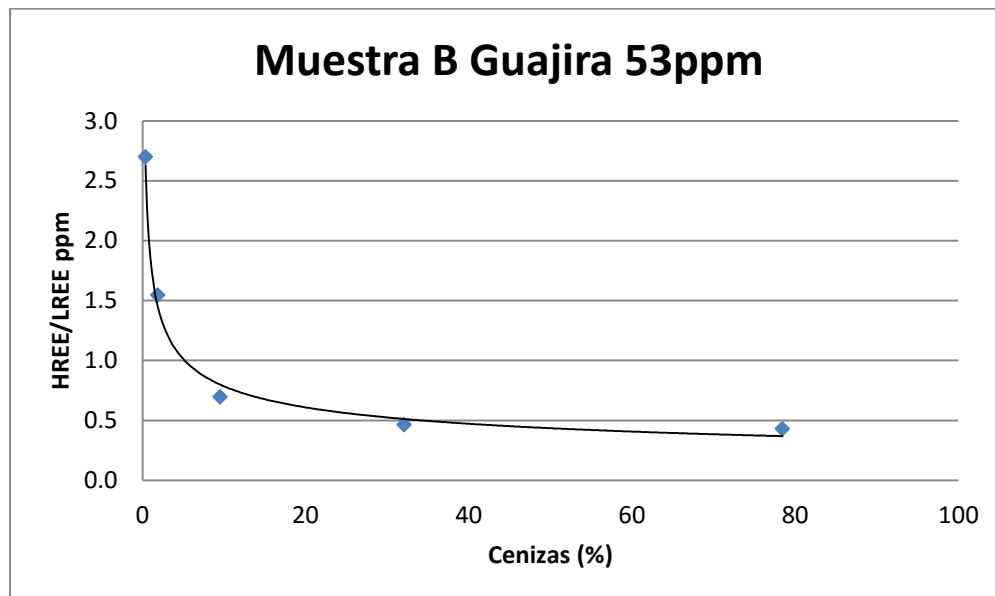


Figura 14. Ensayo medios densos muestra B

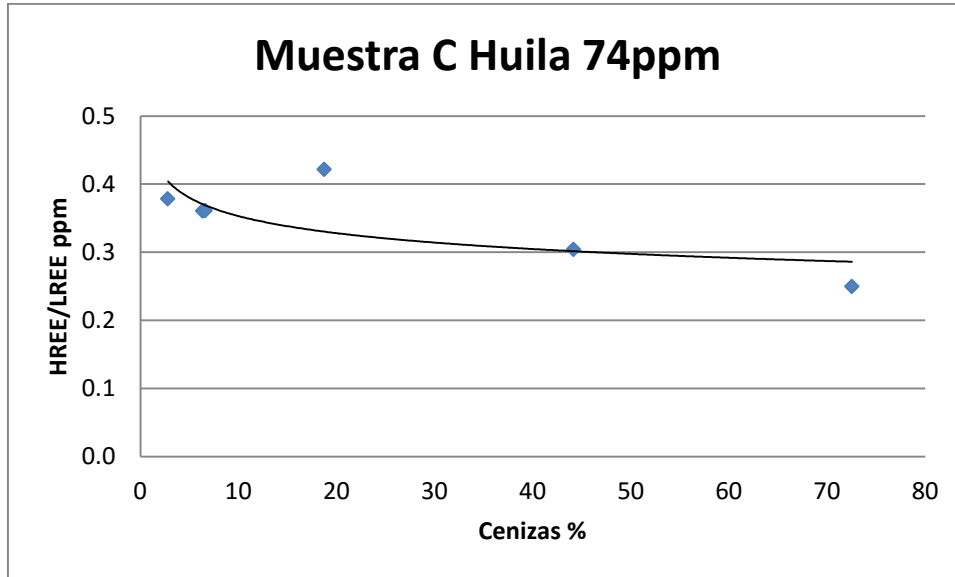


Figura 15. Ensayo medios densos muestra C

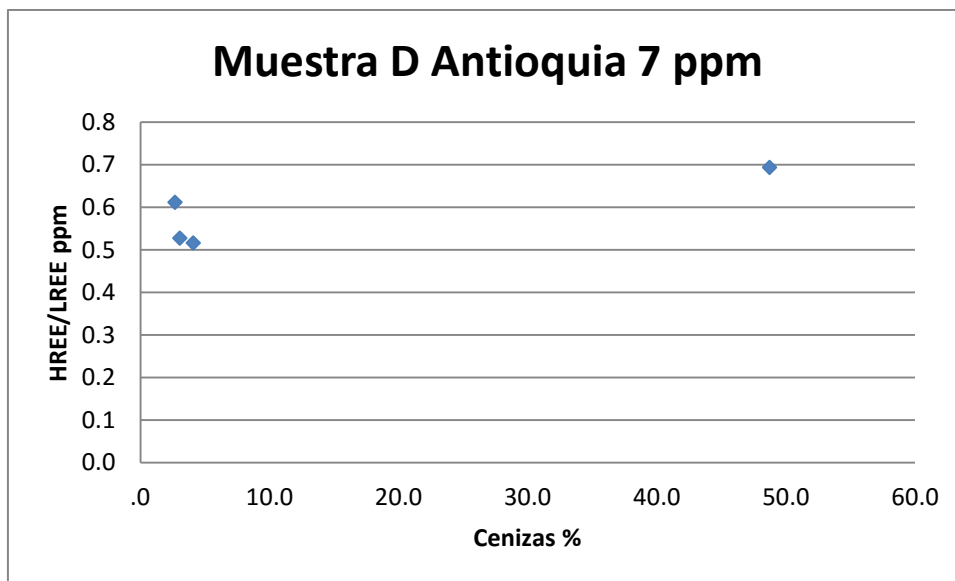


Figura 16. Ensayo medios densos muestra D

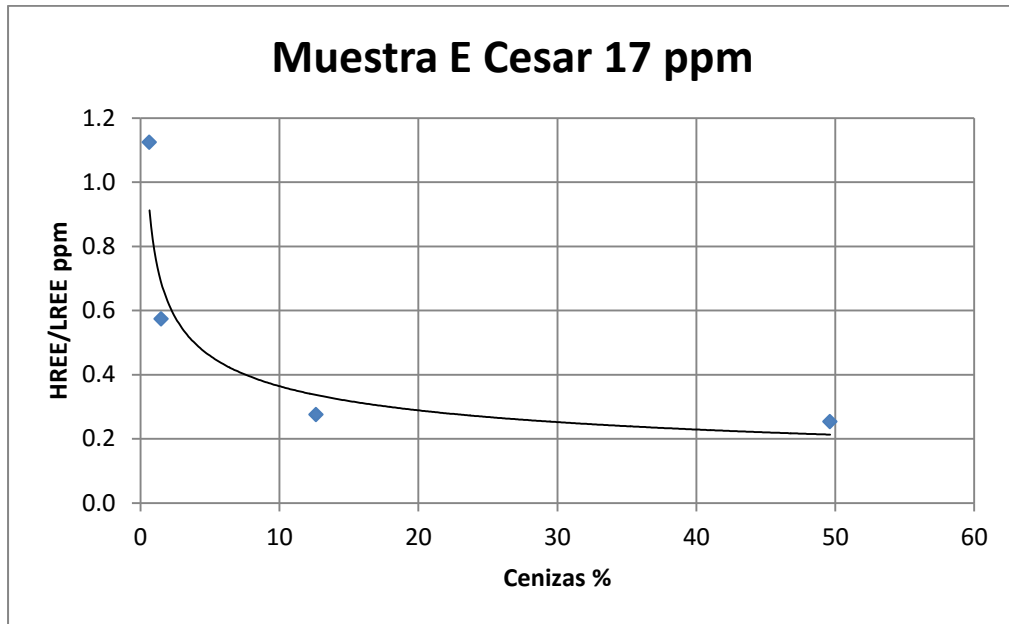


Figura 17. Ensayo medios densos muestra E

3.2 Resultados Release test modificado

Para este test se utilizaron muestras F, G, H, I, y J las cuales presentaban contenidos de cenizas y de tierras raras mucho más altas que las muestras del ensayo de medios densos. Una vez realizado el ensayo con cada una de las muestras, se obtuvieron 4 productos a los que posteriormente se les midió su contenido de tierras raras y el porcentaje de cenizas. Estos resultados se presentan a continuación:

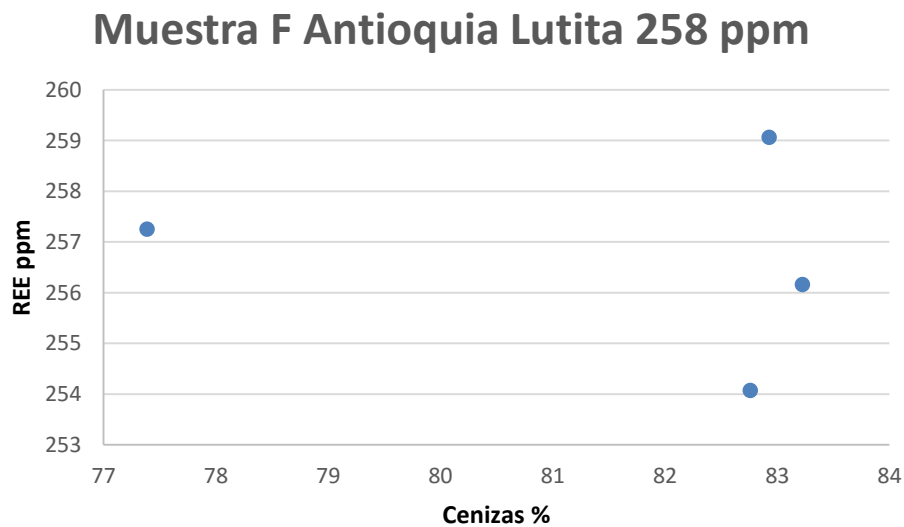


Figura 18. Muestra F Release test

Muestra G Cundinamarca 89 ppm

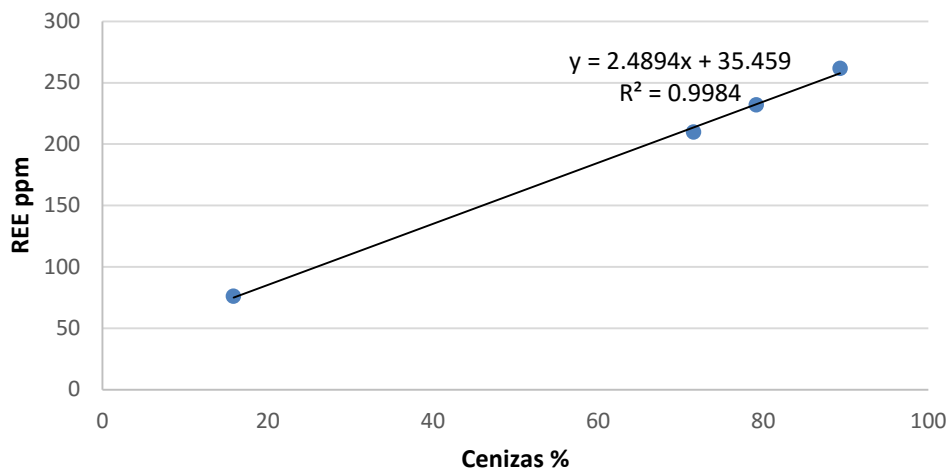


Figura 19. Muestra G release test

Muestra H Cundinamarca 99 ppm

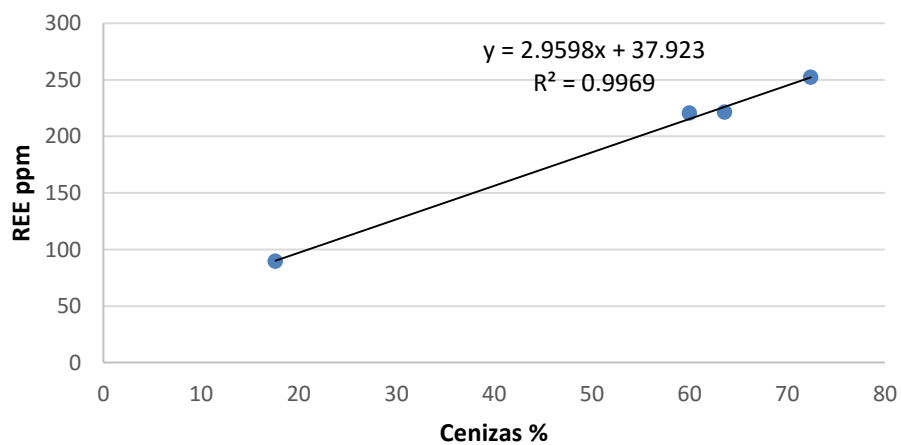


Figura 20. Muestra H Release test

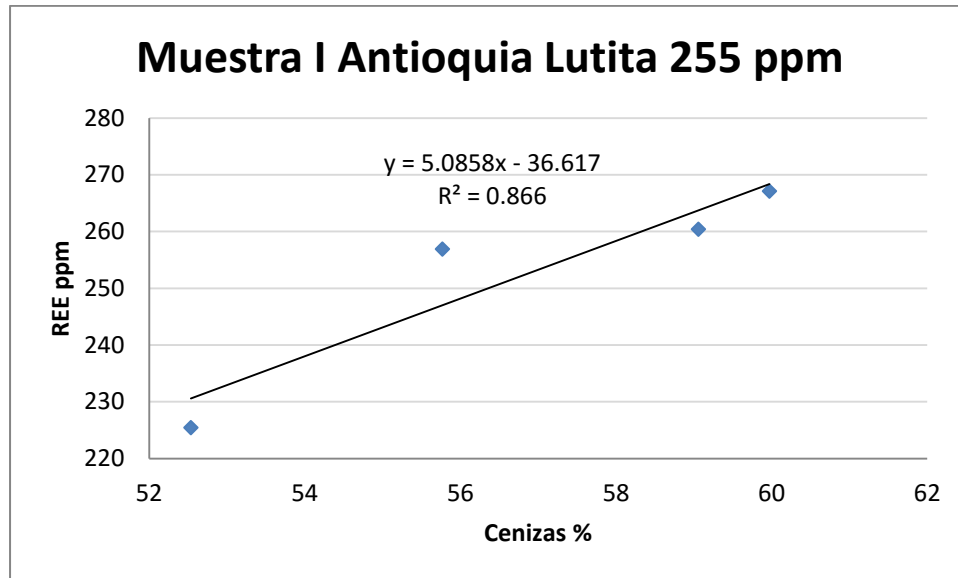


Figura 21. Muestra I Release test

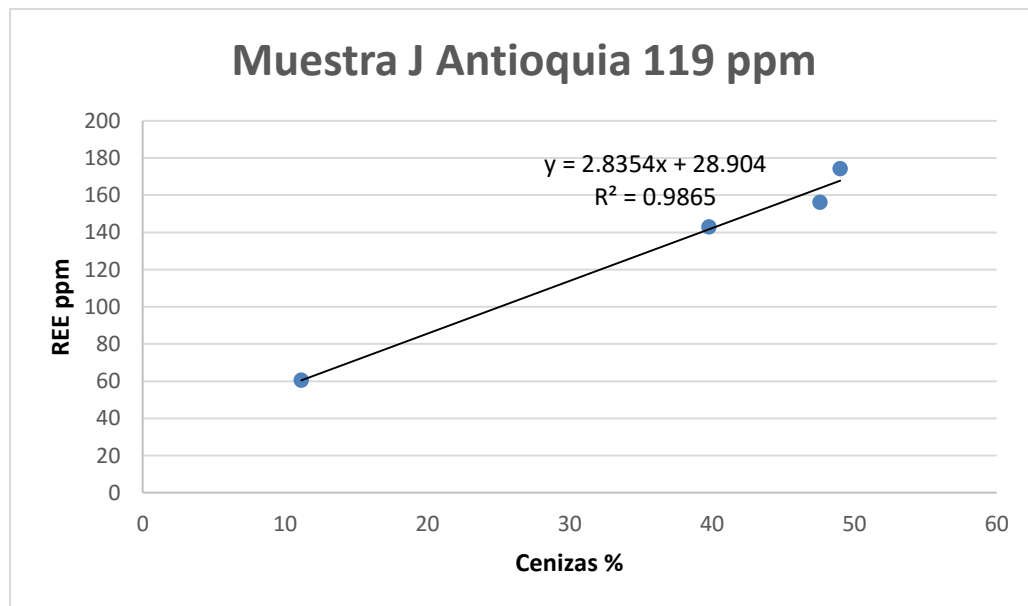


Figura 22. Muestra J Release test

Al igual que con el ensayo de separación en medios densos se sigue mostrando una estrecha correlación para la mayoría de las muestras entre tierras raras y cenizas; esto no sucedió así para la muestra F, la cual era una Lutita Carbonosa que posiblemente no estaba bien segregada, esto se pudo evidenciar en el concentrado de la flotación que aún contaba con una gran cantidad de cenizas, lo que posiblemente se puede interpretar como que las condiciones de esta muestra no permitieron una adecuada flotación, lo que interfirió con los análisis, aunque también como el contenido de minerales es tan alto

sería normal esperar una fuerte relación entre la materia orgánica e inorgánica, y por lo tanto que el flotado tenga un alto contenido de minerales.

En el caso de la muestra I, se logra apreciar que el intercepto de la gráfica es negativo, lo cual arroja un indicio de que no existen asociaciones orgánicas con las tierras raras para esta muestra.

Cuando se analiza HREE/LREE según la Figura 23, se sigue evidenciando la tendencia general de obtener los valores más altos de HREE cuando menos concentraciones de cenizas existen, lo que podría indicar que estos elementos tienen asociaciones un poco más orgánicas, mientras que los LREE están más asociados a las cenizas.

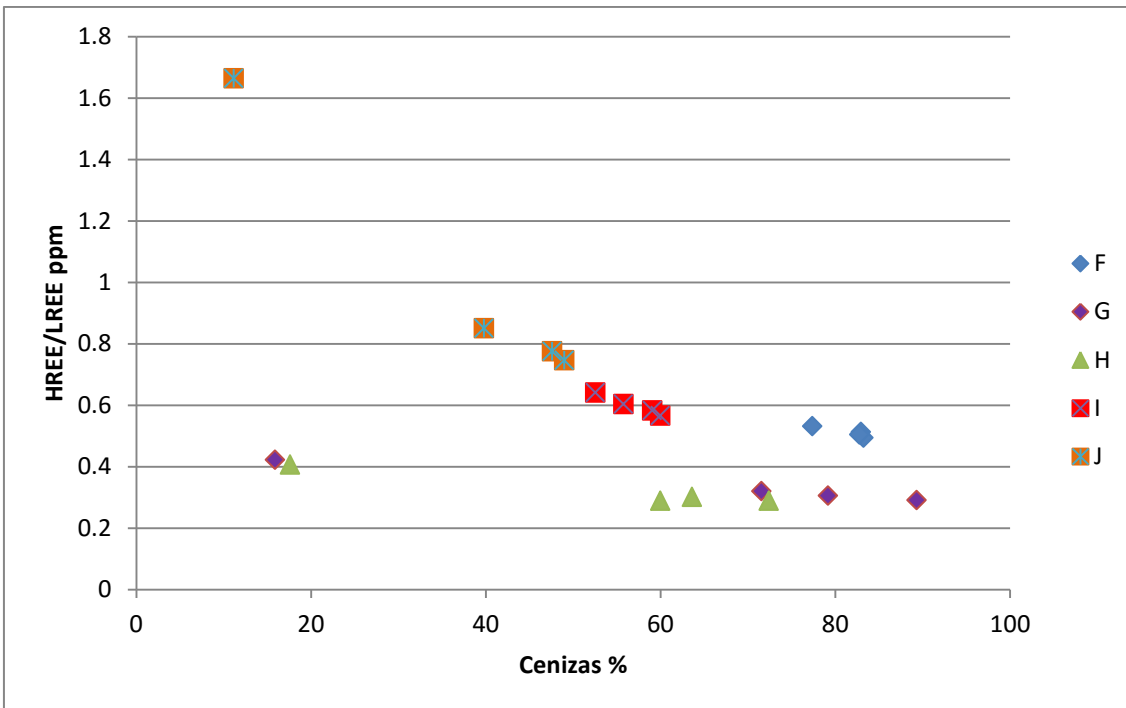


Figura 23. HREE/LREE vs Cenizas para muestras del release test

3.3 Análisis estadístico

Con el objetivo de definir asociaciones minerales y elementales en carbones colombianos, que puedan estar relacionadas con elementos de tierras raras y de establecer las relaciones entre las características de estos carbones y el enriquecimiento en REE que posean, se llevó a cabo un análisis estadístico, en el cual se calculó un coeficiente de correlación R^2 para la relación existente entre los elementos de tierras raras y demás características de los carbones que pudieran estar ligadas a estos, tales como diversos elementos, análisis próximos de los carbones y componentes mineralógicos de las cenizas.

Dicho análisis se presenta en el Anexo A

En la tabla 27 se muestra una parte del análisis estadístico, donde se compara el contenido total de elementos de tierras raras de las muestras de carbón con diferentes características de dichos carbones.

Tabla 27. Coeficientes de correlación (R^2) entre el contenido total de tierras raras en el carbón y características de los carbones

	Contenido de REE			Contenido de REE			Contenido de REE	
	Comparación	Coefficiente de correlación		Comparación	Coefficiente de correlación		Comparación	Coefficiente de correlación
Elementos actualmente extraídos del carbón	Si	0.88	Elementos prometedores	Fe	0.13	Muestra contaminada LMT	Li	0.00
	Al	0.89		Be	0.43		W	0.08
	Ga	0.91		Cs	0.89	Análisis próximos	Humedad Residual	0.22
	Ge	0.01		Cr	0.90		Cenizas	0.91
	Mg	0.42		Sb	0.31		Materias Volátiles	0.77
	V	0.84		Ta	0.81		Carbono Fijo	0.78
Elementos altamente prometedores a extraer	Zr	0.80	Elementos contaminantes	As	0.92	Análisis mineralógico	Humedad Residual	0.04
	Mo	0.16		Cd	0.37		SiO ₂	0.89
	Nb	0.66		Pb	0.79	Al ₂ O ₃	0.04	
Elementos de tierras raras	Sc	0.63	Elementos no prometedores	U	0.79	TiO ₂	0.11	
	Ce	0.94		Ba	0.35	Fe ₂ O ₃	0.03	
	Dy	0.94		Mn	0.04	CaO	0.16	
	Er	0.85		Sr	0.03	MgO	0.03	
	Eu	0.95		Zn	0.40	K ₂ O	0.01	
	Gd	0.97		Ca	0.15	Na ₂ O	0.03	
	Ho	0.88		K	0.82	SO ₃	0.01	
	La	0.92		P	0.02	P ₂ O ₅	0.00	
	Lu	0.78		Ti	0.87			
	Nd	0.97		Cu	0.77			
	Pr	0.96		Ni	0.63			
	Sm	0.97		Co	0.20			
	Tb	0.96		Bi	0.62			
	Tm	0.81		Rb	0.85			
	Y	0.86		Sn	0.57			
Yb	0.79	Th	0.92					
		Tl	0.11					

En la tabla anterior, están señalados en un color rojizo aquellos valores de R^2 superiores 0.8, los cuales indican una muy buena correlación, por lo tanto se puede interpretar que las tierras raras en las muestras de carbón colombiano seleccionadas, se encuentran fuertemente asociadas a:

- Elementos como: Silicio, Aluminio, Galio, Vanadio, Cesio, Cromo, Tántalo, Arsénico, Potasio, Titanio, Rubidio y Torio.
- Minerales formados a partir del óxido de silicio, sin embargo en el tema de los minerales, al tener solo información de la zona carbonífera y no haber realizado DRX individuales por cuestiones económicas, implica no se logren evidenciar asociaciones significativas.
- Características de la muestra como las cenizas.

Las tres muestras con concentraciones más altas de tierras raras, que superan las 200ppm, provienen de la zona carbonífera de Antioquia, específicamente del área de Amagá-Angelópolis. Estas muestras, son litologías enriquecidas en cenizas y están muy por encima que promedios mundiales en carbón, incluso más altos que el promedio de los carbones Chinos y Estadounidenses (Dai et al., 2016). Esto se podría explicar por algún tipo de evento magmático específico en la zona (Huang et al., 2018), aunque los mecanismos de enriquecimiento aún no son han sido del todo estudiados (Lin, Howard, et al., 2017).

Por estos motivos, podría decirse que la zona de Amagá es una posible anomalía con respecto a tierras raras en carbones ya que supera por mucho el contenido promedio en la corteza, adicionalmente, esto es más específico al miembro sabaletas de la formación amaga donde provienen estas muestras de las minas El Pontón, El Bloque y Nechí, sin embargo, debido al poco número de muestras tomadas y al no considerarse la variación horizontal de los mantos, se deberían tomar más muestras en un futuro para poder afirmar con certeza estos hechos.

3.4 Contaminantes y elementos prometedores

Gracias a este estudio en tierras raras y al haber realizado el análisis de los carbones con un espectrómetro de masas con plasma acoplado por inducción, se pudo obtener una gran cantidad de información adicional sobre elementos de posible interés económico y de elementos contaminantes en el carbón.

Para poder conocer cuáles de los elementos analizados son importantes, se partió de un estudio realizado por Ketrís y Yudovich en el 2009 donde se estiman estadísticamente las concentraciones promedio en carbones del mundo, de varios metales que tienen factibilidad de ser extraídos de este combustible (Ketrís & Yudovich, 2009).

Comparando estos promedios con los valores de los elementos encontrados, se quería buscar si los carbones eran metalíferos, es decir, que su concentración de cierto elemento fuera 10 veces superior a la concentración promedio en carbones en la corteza.

Esta comparación aparece en el Anexo B; y de allí V, W, X, F, I, todas del área de Amagá Angelópolis son carbones metalíferos en vanadio, al contener entre 10 y 15 veces el promedio mundial de Vanadio en carbones.

De igual forma sucede con las muestras V, W, X, F, I, G, H, N; muestras del área de Amagá Angelópolis y de la zona de Cundinamarca que son carbones metalíferos en Cesio.

Sin embargo, a la hora de estudiar los elementos contaminantes, también se encuentra la evidencia de que las mismas muestras de Amagá (V, W, X, F, I) contienen altos contenidos en Arsénico y Cadmio. Siendo especialmente las muestras I y F metalíferas en arsénico. Muestras que a su vez eran las que más alto contenido de tierras raras poseían.

En el Anexo C, también se observa como todos estos metales importantes se concentran con la materia inorgánica de forma similar a como ocurre con los REE.

4 Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

Este es un trabajo preliminar y de sondeo; los resultados obtenidos aquí no pueden interpretarse como una verdad absoluta debido principalmente al número de muestras tomadas el cual no es del todo representativo para la extensión tan grande que se desea estudiar, aunque si son un buen indicio.

Sin embargo se hizo un gran esfuerzo y se pudo obtener un buen primer acercamiento ya que se contó con 24 muestras provenientes de 7 de las principales zonas carboníferas de las 12 zonas con las que cuenta el país.

Del análisis y los ensayos que les fueron realizados a estas 24 muestras se puede sacar la siguiente información:

1. En promedio, estos carbones colombianos presentan un contenido de elementos de tierras raras de 72.45ppm, lo que lo hace ligeramente superior a los promedios mundiales (68.5ppm). Encontrándose que las zonas del país con mayores concentraciones de este tipo de elementos son en su orden Antioquia, Cundinamarca y Huila-Tolima, donde se superan con excelentes resultados los promedios mundiales.
2. Existe una fuerte correlación lineal entre el contenido de tierras raras de un carbón y el contenido de cenizas que este posee. Este contenido de tierras raras, generalmente se incrementa si se concentran las cenizas del carbón, lo que explica que en Colombia, al igual que en otras partes del mundo, el contenido total de tierras raras está fuertemente ligado a la materia inorgánica.

3. En general, la relación existente entre las tierras raras pesadas y las tierras raras livianas, va decreciendo a medida que aumentan las cenizas, lo que implicaría que posiblemente las tierras raras pesadas, las cuales son de mayor valor económico, presentan afinidad con la materia orgánica o con posibles materias inorgánicas que se encuentran dispersas dentro de la materia orgánica.
4. Las principales asociaciones elementales ligadas al incremento de los elementos de tierras raras son, Silicio, Aluminio, Galio, Vanadio, Cesio, Cromo, Tántalo, Arsénico, Potasio, Titanio, Rubidio y Torio. Siendo importantes el Aluminio y el Silicio ya que indican que dichos materiales están ligados a aluminosilicatos como se ha encontrado en estudios previos; además metales como el galio y el vanadio son muy importantes ya que actualmente se extraen de carbones alrededor del mundo, mientras que el cesio el Cromo y el Tántalo se consideran como elementos prometedores que podrían extraerse de carbones. Finalmente se presenta preocupación con que se aumente el contenido de arsénico ya que es considerado un elemento contaminante en los carbones.
5. El mineral principalmente ligado al incremento de las concentraciones de tierras raras es el óxido de silicio, lo cual claramente concuerda con que también se encuentren ligados al incremento de los porcentajes de ceniza en los carbones, ya que dicho mineral es el principal constituyente de la materia inorgánica.
6. Las tres muestras más prometedoras de todo el trabajo fueron lutitas carbonosas y presentaron contenidos de tierras raras superiores a 200ppm. Todas ellas provenían de la misma área, Amagá-Angelópolis en la zona carbonífera de Antioquia y al superar tan ampliamente los promedios mundiales podría considerarse este lugar como una anomalía geoquímica positiva, sin embargo debido al limitado número de muestras, tendría que realizarse un trabajo mucho más extenso en muestreo con el objetivo de confirmar dicha afirmación.

4.2 Recomendaciones

Este estudio puede entenderse como un sondeo preliminar, el cual arrojó grandes resultados a pesar del factor económico. Para estudios futuros necesariamente se hace necesario el recolectar una mayor cantidad de muestras estadísticamente distribuidas que tengan en cuenta variaciones horizontales y verticales de los mantos de carbón. Dicho muestreo debería incluir las zonas carboníferas faltantes y hacer especial énfasis en aquellas zonas que presentaron buenos resultados en este estudio como lo fue el caso de Antioquia. Adicionalmente para conocer mejor las asociaciones se recomendaría hacer análisis de DRX a las muestras obtenidas ya que en este caso las asociaciones mineralógicas eran muy similares para todas las muestras.

A. Anexo: Tabla de Excel con el análisis Estadístico

B. Anexo: Tabla de Excel con Promedios corteza

C. Anexo: Tabla de Excel con espectrometrías de masas

Bibliografía

- Adachi, G., Imanaka, N., & Tamura, S. (2010). Research trends in rare earths : A preliminary analysis. *Journal of Rare Earths*, 28(6), 843–846. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60207-6](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60207-6)
- Arango Arias, F. (2006). Petrografía y geoquímica orgánica de los carbones en el contexto del potencial de generación de hidrocarburos: Caso Cerrejón.
- ASTM. ASTM D121 – 99. Terminology of Coal and Coke.
- B. H. Ortiz, F. Blanco, D. Padilla, R. Cabanzo, E. Mejía-OSPINO, O. A.-R. (2006). Análisis de carbones por espectroscopia de plasma inducido por laser (libs) y plasma generado por acoplamiento inductivo (la-icp-aes). *Laboratorio de Espectroscopia Atómico Molecular (LEAM), Escuela de Física, Universidad Industrial de Santander- Bucaramanga. Colombia*, 38(4), 1359–1362.
- Barakos, G., Mischo, H., & Gutzmer, J. (2016). An outlook on the rare earth elements mining industry. *AusIMM Bulletin*. Retrieved from <https://www.ausimmbulletin.com/feature/an-outlook-on-the-rare-earth-elements-mining-industry/>
- Bissig, T., Mantilla Figueroa, L. C., & Hart, C. J. R. (2014). Petrochemistry of igneous rocks of the California-Vetas mining district, Santander, Colombia: Implications for northern Andean tectonics and porphyry Cu (-Mo, Au) metallogeny. *Lithos*, 200–201(1), 355–367. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2014.05.003>
- Blandon, A. (2009a). Caracterización de Carbones.
- Blandon, A. (2009b). Petrografía de Carbones.
- Bp. (2018). BP Statistical review of world energy, 67th.
- 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, 63, 247–275. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2005.03.021>
- Bustamante, C., Archanjo, C. J., Cardona, A., & Vervoort, J. D. (2016). Late Jurassic to Early Cretaceous plutonism in the Colombian Andes: A record of long-term arc maturity. *Bulletin of the Geological Society of America*, 128(11–12), 1762–1779. <https://doi.org/10.1130/B31307.1>
- Dai, S., & Finkelman, R. B. (2017). Coal as a promising source of critical elements : Progress and future prospects. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, (June), 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.06.005>
- Dai, S., Graham, I. T., & Ward, C. R. (2016). A review of anomalous rare earth elements and yttrium in coal. *International Journal of Coal Geology*, 159, 82–95. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.04.005>
- Dai, S., Jiang, Y., Ward, C. R., Gu, L., Seredin, V. V, Liu, H., ... Ren, D. (2012). Mineralogical and geochemical compositions of the coal in the Guanbanwusu Mine , Inner Mongolia , China : Further evidence for the existence of an Al (Ga and REE) ore deposit in the Jungar Coal field. *International Journal of Coal Geology*, 98, 10–40. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2012.03.003>
- Dai, S., Ren, D., Chou, C.-L., Finkelman, R. B., Seredin, V. V, & Zhou, Y. (2011). Geochemistry of trace elements in Chinese coals : A review of abundances , genetic types , impacts on human health , and industrial utilization. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 94, 3–21. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.02.003>
- Du, G., Zhuang, X., Querol, X., & Izquierdo, M. (2009). Ge distribution in the Wulantuga high-germanium coal deposit in the Shengli coalfield, Inner Mongolia, northeastern China. *International Journal of Coal Geology*, 78(1), 16–26. <https://doi.org/10.1016/J.COAL.2008.10.004>
- Ecopetrol. (1989). Estudio de la cuenca sedimentaria Cesar-Ranchería. *Informe*

- Interno*, 51.
- Elementos.org. (2018). Web de los elementos. Retrieved from <https://elementos.org.es/>
- Enrique, P., Carvajal, P., Energía, M. D. E. M. Y., Empresarial, D. D. E. M., Calidad, R. Y., & Por, D. E. C. (2017). PRODUCCIÓN Y EXPORTACIONES DE CARBÓN EN COLOMBIA.
- Fdez-Ortiz de Vallejuelo, S., Madariaga, J. M., Gredilla, A., da Boit, K., Sampaio, C. H., Teixeira, E. C., ... Silva, L. F. O. (2017). Nanominerals and potentially hazardous elements from coal cleaning rejects of abandoned mines: Environmental impact and risk assessment. *Chemosphere*, 169(2016), 725–733. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.125>
- Folgueras, M. B., Alonso, M., & Fernández, F. J. (2017). Coal and sewage sludge ashes as sources of rare earth elements. *Fuel*, 192, 128–139. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.019>
- García Muñoz, M. N., Bohórquez Torres, M. T., Rubiano, M., & Mendoza, J. (1995). Caracterización mineralógica y geoquímica de los carbonatos de tierras rara. Retrieved October 19, 2017, from <http://eds.a.ebscohost.com.ezproxy.unal.edu.co/eds/detail/detail?vid=4&sid=f132dd85-676c-4b1a-a607-21d8db906d03%40sessionmgr4010&bdata=Jmxhbmc9ZXMMmc2l0ZT1lZHMtbGl2ZQ%3D%3D#AN=unc.000034519&db=cat02704a>
- Gorin, G., & Blandon, A. (2006). *Contribution of Sedimentary Organic Matter to the Determination of Palaeoenvironment and Hydrocarbon Generation Potential of Coals in the Amagá Formation (Colombia)*.
- Guerrero, J., & Sarmiento, G. (1996). Estratigrafía Física, Palinológica, Sedimentológica y Secuencial del Cretácico Superior y Paleoceno del Piedemonte Llanero. Implicaciones en Exploración Petrolera. *Geología Colombiana*, 20.
- Habashi, F. (1997). *Handbook of extractive metallurgy*.
- Hatch, J. R., & Swanson, V. E. (1977). Trace elements in Rocky mountain coals.

- Murray, D.K. (Ed.), 1976 *Symposium on the Geology of Rocky Mountain Coal*, Colorado Geological Survey, Resource Series, 1, 143–163.
- Honaker, R., Zhang, W., Yang, X., & Rezaee, M. (2018). Conception of an integrated flowsheet for rare earth elements recovery from coal coarse refuse. *Minerals Engineering*, (122), 233–240.
- Hower, J. C., Ward, C. R., Kostova, I., Kliment, S., Maroto-valer, M., Hower, J. C., ... Dai, S. (2017). Coal-derived unburned carbons in fly ash : A review Coal-derived unburned carbons in fl y ash : A review. *International Journal of Coal Geology*, 179(May), 11–27. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.05.007>
- Huang, Q., Noble, A., Herbst, J., & Honaker, R. (2018). Liberation and release of rare earth minerals from Middle Kittanning, Fire Clay, and West Kentucky No. 13 coal sources. *Powder Technology*, 332(13), 242–252. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.03.063>
- Huang, Q., Talan, D., Henao, J., Jaime, O., Baena, R., Kecojevic, V., & Noble, A. (2019). Characterization study of rare earths , yttrium , and scandium from various Colombian coal samples and non-coal lithologies. *International Journal of Coal Geology*, 209(September 2018), 14–26. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.04.008>
- Hubach, E. (1957). Contribución a las unidades estratigráficas de Colombia. *Informe No. 785 Servicio Geológico Nacional*.
- Humphries, M. (2010). *Rare Earth Elements : The Global Supply Chain*.
- Inguaggiato, C., Burbano, V., Rouwet, D., & Garzón, G. (2017). Geochemical processes assessed by Rare Earth Elements fractionation at “Laguna Verde” acidic-sulphate crater lake (Azufral volcano, Colombia). *Applied Geochemistry*, 79, 65–74. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.02.013>
- Inguaggiato, C., Censi, P., Zuddas, P., Londoño, J. M., Chacón, Z., Alzate, D., ... D’Alessandro, W. (2015). Geochemistry of REE, Zr and Hf in a wide range of pH and water composition: The Nevado del Ruiz volcano-hydrothermal system (Colombia). *Chemical Geology*, 417, 125–133. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.09.025>

- 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*.
<https://doi.org/10.1016/j.coal.2009.01.002>
- Klinger, J. M. (2015). A historical geography of rare earth elements: From discovery to the atomic age. *Extractive Industries and Society*, 2(3), 572–580.
<https://doi.org/10.1016/j.exis.2015.05.006>
- Klyucharev, D. S., Volkova, N. M., & Comyn, M. F. (2013). The problems associated with using non-conventional rare-earth minerals. *Journal of Geochemical Exploration*, (133), 138–148.
- Lin, R., Bank, T. L., Roth, E. A., Granite, E. J., & Soong, Y. (2017). Organic and inorganic associations of rare earth elements in central Appalachian coal. *International Journal of Coal Geology*, 179(June), 295–301.
<https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.07.002>
- Lin, R., Howard, B. H., Roth, E. A., Bank, T. L., Granite, E. J., & Soong, Y. (2017). Enrichment of rare earth elements from coal and coal by-products by physical separations. *Fuel*, 200, 506–520. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.096>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.04.034>
- Manrique, J. J., & Carvajal, P. E. (2017). Análisis y Consolidación de cifras, 1–32.
- MINERCOL - INGEOMINAS. (2004). El Carbón Colombiano Recursos, Reservas y Calidad. *Ministerio de Minas y Energía, Instituto Colombiano de Geología y Minería* - *INGEOMINAS.*, 27–31.
<https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- MINMINAS, M. de M. y E. (2017). ANÁLISIS DELCOMPORTAMIENTO DEL PIB MINERO SEGUNDO TRIMESTRE DE 2017, 1–11.
- Morales Y, W., & Carmona L, I. (2007). Estudio de algunos elementos traza en carbones de la cuenca Cesar-Rancheria, Colombia. *Boletín de Ciencias de La Tierra*, 20(0120-3630), 73–88.

- ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. (2018). Periodic table. Retrieved from <http://www.rsc.org/>
- Semana. (2013). La selva herida por la minería. Retrieved from <http://www.semana.com/nacion/articulo/la-selva-herida-mineria/338157-3>
- Seredin, V. V., & Dai, S. (2012). Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium. *International Journal of Coal Geology*, *94*, 67–93. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.11.001>
- 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. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, *31*, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.01.009>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.07.016>
- Taggard, R. K., Hower, J. C., Dwyer, G. S., & Hsu-Kim, H. (2016). Trends in the rare earth element content of US-based coal combustion fly ashes. *Environmental Science & Technology*.
- Tewalt, S. J., Finkelman, R. B., Torres, I. E., & Simoni, F. (2006). World Coal Quality Inventory: Colombia.
- U.S. Geological Survey. (2018). Mineral commodity summaries 2018. *US Geological Survey*.
- UPME. (1995). Normas generales sobre muestreo y análisis de carbones.
- UPME, M. de minas y energía. (2012). *Cadena del Carbón*.
- USGS, M. R. P. (2014). The Rare-Earth Elements -Vital to Modern Technologies and Lifestyles.
- Zhang, W., Rezaee, M., Bhagavatula, A., Yonggai Li, John Groppo, & Honaker, R. (2015). A Review of the Occurrence and Promising Recovery Methods of Rare Earth Elements from Coal and Coal By-Products. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, *35*(6).
- Zhang, W., Yang, X., & Honaker, R. Q. (2018). Association characteristic study

and preliminary recovery investigation of rare earth elements from Fire Clay seam coal middlings. *Fuel*, 215(September 2017), 551–560.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.075>

Zhou, B., Li, Z., & Chen, C. (2017). Global Potential of Rare Earth Resources and Rare Earth Demand from Clean Technologies. *Minerals*, 7(11), 203.
<https://doi.org/10.3390/min7110203>