

CUANTIFICACIÓN DEL CARBÓN MINERAL EN LAS PLAYAS DEL CARIBE COLOMBIANO (DEPARTAMENTO DEL MAGDALENA)

Quantification of Coal on Colombian Caribbean Beaches (Department of Magdalena)

JULIÁN ANDRÉS GARCÍA MURCIA¹, Biólogo Marino; MICHAEL J. AHRENS¹, Ph. D.

¹ Fundación Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano, Bogotá, Colombia. juliana.garciam@utadeo.edu.co, michael.ahrens@utadeo.edu.co
Autor de correspondencia: Julián Andrés García Murcia, julianbiomar@gmail.com

Presentado el 11 de mayo de 2013, aceptado el 8 de agosto de 2013, fecha de reenvío el 21 de noviembre de 2013.

Citation/ Citar este artículo como: GARCÍA JA, AHRENS M. Cuantificación del carbón mineral en las playas del Caribe colombiano (Departamento del Magdalena). Acta biol. Colomb. 2014. 19(1):101-112.

RESUMEN

Con el fin de cuantificar el porcentaje de carbón mineral en playas del departamento del Magdalena, (Colombia) se llevó a cabo un procedimiento sencillo para separar el sedimento en fracciones sedimentológicas de acuerdo a su densidad. Se utilizaron sedimentos provenientes de seis playas del departamento colectadas de dos nivelesmareales en noviembre de 2012 y febrero de 2013, antes y después de un derrame de una barcaza de carbón, que ocurrió el 12 de enero de 2013. Los sedimentos fueron secados, suspendidos en una solución de sodio politungstato (densidad: 2,0 g·cm⁻³) y centrifugados. Ya que el carbón tiene una densidad menor (1,2-1,9 g·cm⁻³) que otros minerales inorgánicos, cualquier partícula de carbón presente en una muestra se concentró en la fracción ligera, mientras que las partículas más densas se sedimentaron. Para eliminar materia orgánica no correspondiente a carbón mineral, se sometió la fracción ligera después a una oxidación leve con peróxido de hidrógeno. Adicionalmente, para estimar un límite máximo del contenido de carbón mineral, se determinó la pérdida de peso de sedimentos enteros a partir de combustión a 550 °C. En las seis playas evaluadas, la pérdida máxima de peso por combustión fue de 2,4 % y el porcentaje máximo de la fracción ligera (densidad < 2 g·cm⁻³) y resistente a oxidación por H₂O₂ fue de 0,07 % para noviembre 2012 y el 0,02 % para febrero 2013. No se observaron diferencias significativas en el porcentaje de carbón mineral entre los dos muestreos, sugiriendo que el derrame de carbón que ocurrió en el área en enero 2013 no resultó en un aumento del carbón en las playas, muy probablemente debido a la baja densidad que caracteriza al carbón. Se concluye que el porcentaje de carbón en todas las playas examinadas es menor al 0,1 % y que el aspecto negro en los sedimentos se debe a minerales inorgánicos, poco combustibles a 550 °C, con densidad >3 g·cm⁻³ y que constituyen entre 10 y 70 % del peso seco total de las muestras.

Palabras clave: carbón mineral, contaminación, densidad, departamento del Magdalena, sedimentos.

ABSTRACT

To quantify the percentage of unburnt coal in beach sediments from the department of Magdalena (Colombia) a simple procedure was devised to separate the sediment mineral phases according to their density. Sediments were collected from six beaches, at two tidal heights, in November 2012 and February 2013, before and after a spill from a coal barge that occurred on 12 January 2013. Sediments were dried, suspended in an aqueous solution of sodium polytungstate (density: 2.0 g·cm⁻³) and centrifuged. Because coal has a lower density (1.2-1.9 g·cm⁻³) than other inorganic minerals and rocks, any coal particle present in a sample concentrated in the suspended fraction, whereas more dense particles settled. To remove organic matter not corresponding to coal, the light fraction was subsequently subjected to a weak oxidation with hydrogen peroxide. To estimate an upper limit for

any coal present, weight loss on ignition at 550 °C was determined for whole sediments. For the six beaches examined, the maximum weight loss on ignition was 2.4 % and the weight percentage of the light fraction (with a density $<2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) and resistant to oxidation by H_2O_2 was 0.07 % in November 2012 and 0.02 % in February 2013. No significant differences in coal content were found between the two sampling events, suggesting that the coal spill that occurred in January 2013 did not result in an increase in coal accumulation on the beaches, probably due to coal's characteristic low density. We conclude that the weight percentage of carbon in the six beaches investigated is less than 0.1 % and that sediments owe their black appearance to inorganic minerals, poorly-combustible at 550 °C, with a density $> 3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, which comprise between 10-70 % of the total sediment dry weight.

Keywords: coal, contamination, density, Department of Magdalena, sediments.

INTRODUCCIÓN

El carbón mineral es el combustible fósil más abundante del planeta con más de 860000 Mt en reservas mundiales medidas a finales del 2010 (BP, 2011). Además, de acuerdo a sus niveles de producción y consumo, y ya que provee a las mayores reservas mundiales, será suficiente para satisfacer la demanda durante los próximos 200 años (UPME, 2005). Por esta razón, se debe considerar como un material de gran importancia para el futuro energético del mundo. Para el 2010, los mayores exportadores fueron: China, USA, Australia e India, aportando el 92 % de la producción total (UPME, 2012). Colombia es uno de los principales exportadores de carbón entre los países sudamericanos, con reservas que sobrepasan los 7000 Mt y llegando a producir 8,45 Mt para el 2011, provenientes particularmente de los departamentos de la costa Caribe. Por lo tanto, este recurso es una fuente promisoria en términos económicos. No obstante, la explotación, acopio y transporte son actividades que pueden generar contaminación del ambiente, la cual históricamente se ha presentado debido al manejo inadecuado que realizan las empresas explotadoras. Los impactos ambientales se manifiestan en la disminución de la calidad del aire y contaminación en los cuerpos de agua, que puede afectar a los organismos de varias maneras, como disminución de la capacidad fotosintética, muerte en huevos y larvas de peces e invertebrados y disminución de sustrato blando para el asentamiento de algunos individuos. Otro impacto potencial del carbón, es liberar hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs), aunque hasta la fecha no se han documentado impactos químicos negativos por el carbón no quemado en el medio marino (Ahrens y Morrisey, 2005). Por otro lado, también ha causado malestar en el sector turístico por su aparente presencia en las playas del departamento del Magdalena (Franco-Herrera *et al.*, 2011). En esta región del país, el carbón explotado es comúnmente bituminoso, también conocido como coquizable (UPME,

2005). Este es transportado desde el puerto hacia buques de aguas profundas, a partir de barcazas carboníferas movidas por remolcadores. Debido a que el carbón se transporta sin protección del viento, el polvillo de carbón puede estar libre y acumulando a lo largo de la costa con efectos desconocidos en los seres humanos y otros, pero con un impacto negativo sobre el turismo como se mencionó anteriormente (Olivero, 2011).

Debido a la presencia de numerosos puertos carboníferos en la región, es de intuir que los ecosistemas adyacentes se vean afectados, por lo tanto, se cree que el aspecto oscuro de las playas del departamento se debe a la contaminación por polvillo de carbón. En este sentido, Franco-Herrera *et al.* (2011) realizaron un estudio en el cual determinaron el porcentaje de carbón en los sedimentos de playa a partir de separaciones de sedimento de acuerdo a su tamaño, color, entre otras características ópticas. Se reportó que el carbón se presentaba en porcentajes entre 38 y 80 % del peso seco total, encontrando diferencias de acuerdo a la ubicación de la playa, pero no con respecto a la época climática. De acuerdo a estos datos, los autores concluyeron que las playas del Magdalena se encuentran bajo una fuerte contaminación debido al polvillo de carbón. Sin embargo, estos altos porcentajes reportados parecen ser inusuales con respecto a valores reportados en otros lugares del mundo en donde se llevan a cabo actividades carboníferas cercanas a zonas costeras, los cuales varían entre 2-27 % (Johnson y Bustin, 2006; Hyslop *et al.*, 1997; Hainly *et al.*, 1995; Goldberget *et al.*, 1977). Además, en las playas del departamento Magdalena también hay presencia de otros minerales no carboníferos y de coloración oscura, que pueden llegar a ser confundidos con el carbón, no obstante, son parte de la geología de la región (Bustamante *et al.*, 2009). Como consecuencia, un color oscuro de los sedimentos no se considera criterio suficientemente estricto para concluir contaminación por carbón. A pesar de los esfuerzos de Franco-Herrera *et al.* (2011) por llevar a cabo una cuantificación del carbón presente en playas, existe entonces incertidumbre acerca de la identificación óptica correcta de millones de partículas. Por lo tanto, la ejecución de un método más discriminativo que el criterio de apariencia para la cuantificación de carbón puede ser justificado. Como característica complementaria, el carbón puede separarse relativamente fácil de otros minerales, pues presenta una baja densidad $<2,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, que es considerablemente menor a la de otros sedimentos presentes en playa, que tienden a tener densidades mayores de $3,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (Luppens y Wilson, 1992; Honaker, 2010; Seidle, 2011; Ahmed y Mehan, 2011). Además, el carbón es altamente combustible, al contrario a otros minerales inorgánicos. Como consecuencia, si existe contaminación por polvillo de carbón en las playas, se espera que esta fracción de polvillo de carbón se pueda separar de otras partículas por su baja densidad y su alta combustibilidad, características mucho más ideales y, además, fáciles a aplicar a sedimentos gruesos.

Para el presente estudio se desarrolló un método sencillo para separar el polvillo de carbón a partir de su densidad por flotación en un líquido denso, para así cuantificar el porcentaje de carbón mineral en diferentes playas del departamento del Magdalena, y evaluar la magnitud del impacto de las operaciones carboníferas sobre las playas de la región.

MATERIALES Y MÉTODOS

Este estudio se llevó a cabo en siete playas turísticas en la zona centro y sur del departamento del Magdalena en los meses de noviembre del 2013 y febrero del 2013 (Fig. 1).

Fase de campo

Las muestras se tomaron en cada una de las estaciones a partir de una grilla intermareal para obtener un gradiente en el contenido de carbón a lo largo de las playas. Se ubicó un transecto de 100 m en la playa sobre la línea promedio de marea. Este se subdividió en secciones de un metro y se seleccionaron aleatoriamente tres puntos dentro del mismo. En cada punto se tomaron dos muestras, una 0,5 m por de-

bajo y otra 0,5 m por encima de la línea promedio de marea. Cada muestra se recolectó con un coronador de 5 cm de diámetro, el cual penetró en el sedimento a 10 cm de profundidad, obteniendo aproximadamente 200 cm³ del sustrato por cada muestra. Los sedimentos se almacenaron en bolsas ziploc rotuladas y se almacenaron en un congelador conservando una temperatura aproximada de -18 °C.

Aunque el estudio fue diseñado originalmente para constar de solamente un muestreo (en noviembre 2012) se llevó a cabo un muestreo adicional en febrero del 2013, respondiendo a un derrame de una barcaza ocurrido el 12 de enero de 2013 en el área del muelle de Drummond muy cercano a la playa Costa Azul, con el fin de averiguar si esta liberación de carbón resultó en un aumento medible en el porcentaje de carbón en sedimentos de playa. Se agregó una estación más (playa del pueblo de Ciénaga, ubicada a pocos kilómetros al sur de Costa Azul) con el fin evaluar un rango mayor en la dispersión potencial del carbón hacia el sur. Este muestreo se realizó el 8 de febrero de 2013, 27 días después de ocurrido el derrame.



Figura 1. Ubicación de las estaciones de muestreo (estrellas) y principales puertos carboníferos (globos) dentro de la zona centro y sur del departamento del Magdalena (Modificado de Google Earth, 2012).

Fase de laboratorio

Para separar rápidamente el carbón mineral de otros minerales y rocas más densas, se utilizó un procedimiento de flotación en un líquido denso, análogo a lo empleado por Ahrens y Depree (2004). Para este fin, se usó una solución de sodio politungstato ($3\text{Na}_2^*(\text{WO}_4^*9\text{WO}_3)^*\text{H}_2\text{O}$) (Torresan, 1987; Munsterman *et al.*, 2000). Con el fin de determinar la densidad adecuada del medio para separar el carbón de otras fracciones de sedimento, se realizó una prueba con una muestra de referencia, polvillo de carbón mineral crudo, proveniente de la mina de la Jagua de Ibirico (Cesar). En un micro tubo se combinó la muestra de carbón con 2 mL de una solución acuosa de sodio politungstato (*TC Tungsten Compounds, Grub am Forst*, Alemania) en donde se pretendía establecer la densidad en que todas las partículas de carbón se suspendieran y ninguna partícula se sedimentara, usando valores de densidad de $1,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y $2,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Para verificar el rendimiento del método en recuperar el carbón, se realizó una curva de estandarización usando concentraciones de polvillo de carbón conocidas mezcladas con arena cruda de playa, utilizando el principio de adición controlada, que resulta en una pendiente que no se ve afectada por cualquier impureza potencialmente presente. La curva se basó en siete concentraciones de acuerdo al porcentaje de carbón presente en cada muestra (0,1, 1, 20, 40, 60, 80 y 100 %), la cual constó de 10 g y de los cuales fueron separadas las partículas de carbón, obteniendo así el porcentaje de carbón mineral recuperable en cada una.

Manejo del sedimento

De cada muestra de sedimento de playa, se pesaron 150 g en una balanza analítica marca OHAUS® con una precisión de 0,01 mg. Luego se colocaron en bandejas de aluminio para dejar secar a una temperatura no mayor a 60°C por 36 h y evitar así la pérdida de los componentes más volátiles (Garay *et al.*, 1993).

Material combustible

Como prueba ortogonal de la fracción de carbón, se realizó una cuantificación del porcentaje de material combustible de las muestras enteras de sedimento previamente secado, para así restringir el valor máximo de la fracción de carbón mineral. Previamente se realizó una verificación utilizando carbón mineral comercial (proveniente de la mina de la Jagua Ibirico, Cesar) y carbonato cálcico triturado de conchas de ectinídos (principalmente compuestas por calcita y aragonita) para verificar la temperatura a la cual debía ser incinerado cada mineral. Este procedimiento se efectuó a partir del método de “*loss-on-ignition*” (LOI). Se utilizaron 3 g de cada muestra depositados en crisoles anteriormente secados a 100°C , y se llevaron a una mufla a una temperatura inicial de 100°C por 2 h con el fin de eliminar la humedad presente. A continuación se aumentó la temperatura a 550°C durante 13 h para incinerar materia orgánica en la muestra

tal como carbón mineral, hojarasca, trozos de madera entre otros, emitiendo CO_2 y ceniza. Finalmente la temperatura fue aumentada a 950°C por 2 h para facilitar la quema de cualquier carbón restante y el carbonato de calcio con la emisión de CO_2 y la formación de óxidos (EPA, 2005)

Cuantificación del carbón mineral

Del sedimento seco se extrajeron 30 g, los cuales fueron suspendidos en 25 mL de sodio politungstato, con una densidad de $2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ en frascos plásticos de 50 mL y agitados fuertemente, seguido por una centrifugación ($480 \times g$, 5 min). Se obtuvieron dos fracciones: (1) suspendida, donde se encontraron las partículas “ligeras”, las cuales presentaban una densidad $<2,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y (2) sedimentada, donde se presentaron las partículas “pesadas”, las cuales tenían una densidad $>2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

A continuación, las partículas de la fracción ligera fueron retiradas usando una micropipeta de 1 mL, con el fin de aislar el carbón en micro tubos de 2 mL (Ahrens y Depree, 2004). Estos fueron lavados cinco veces utilizando 1 mL de agua destilada para quitar residuos del sodio politungstato y secados a 60°C por 24 h. Posteriormente se llevó a cabo la adición de 1 mL de peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , 4 %) en cada tubo y se dejó secar a 60°C por 24 h, para retirar los restos de materia orgánica tales como carbón vegetal u hojarasca que puedan interferir en la cuantificación del carbón mineral, y por último, se realizó una identificación óptica de la fracción restante. Se pesó la fracción ligera así obtenida y se estimó el porcentaje de carbón en el sedimento de acuerdo al peso inicial de la muestra seca, a partir de la siguiente fórmula:

$$\%CM = \left(\frac{gCM}{gS} \right) * 100$$

donde, CM es el peso de la fracción ligera obtenido luego de la separación con el sodio politungstato y después del tratamiento con H_2O_2 , y S es el peso seco de sedimento inicial (Franco-Herrera *et al.*, 2011).

Por otro lado, a la fracción pesada del sedimento se le realizó una decantación del politungstato, un lavado tres veces con agua destilada y secado de la misma manera que la fracción ligera. Para algunas muestras así secadas, se procedió a realizar la cuantificación de la fracción de masa de las partículas negras utilizando 3 g de sedimento y sometiéndolos a separación en una solución de sodio politungstato con una densidad de $3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, para así estimar su contribución al aspecto oscuro de los sedimentos. Por razones de un suministro limitado de sodio politungstato, este procedimiento se realizó solamente para la muestra que presentó mayor coloración oscura de cada una de las 6 playas utilizando el protocolo anteriormente descrito.

Fase de gabinete

Se llevaron a cabo pruebas estadísticas para determinar si había diferencias significativas de acuerdo al porcentaje de carbón entre las estaciones y los dos nivelesmareales. Inicialmente se estableció si los datos cumplían el requisito de homocedasticidad de varianza. Debido a que no lo cumplieron, se realizaron transformaciones (e.g. arcoseno), con el fin de normalizar los datos. Al no conseguirse, se trabajaron los datos originales, utilizando la prueba no-paramétrica Kruskal-Wallis, para determinar si habían diferencias significativas entre el porcentaje de carbón entre las estaciones. Se realizó una comparación por cada nivel mareal. Por otro lado, se ejecutó la prueba no-paramétrica Mann-Whitney con los datos combinados de todas las playas para determinar diferencia entre los dos nivelesmareales. Adicionalmente se llevó a cabo una prueba t para muestras emparejadas con el fin de determinar si existían diferencias entre los porcentajes de carbón en cada una de las 6 playas antes y luego del derrame de carbón. Para este caso, se utilizaron promedios de los tres porcentajes de cada estación en cada zona mareal (para noviembre y febrero), comparando así los datos en cada zona y cada muestreo.

RESULTADOS

Determinación del material combustible

Para determinar el porcentaje de material combustible de los sedimentos, como indicador del límite máximo de carbón en las muestras, se realizó un análisis de combustión secuencial a 550 °C y 950 °C (“loss-on-ignition”, LOI). Los resultados correspondientes a las muestras de referencia evidenciaron que a una temperatura de 550 °C se llevó a cabo la pérdida del 98 % del peso del carbón mineral crudo y luego de elevar la temperatura a 950 °C se perdió 0,095 % del peso total. Con respecto al carbonato cálcico de conchas, se observó que el 6 % de una muestra de conchas de bivalvos triturados se incineró a 550 °C, mientras se quemó un 40 % del peso total después de exponerlo a 950 °C. Con estos resultados se concluyó que una temperatura de 550 °C fue adecuada para quemar casi completamente cualquier carbón mineral sin incinerar fracciones significativas de carbonato (la pérdida de hasta 6 % de peso para conchas quemadas a 550 °C se adscribe principalmente a la destrucción de la matriz orgánica de la concha, como el periostraco, la conchiolina y otro material proteico (Grégoire, 1972; Torita *et al.*, 2011).

En el análisis de las muestras de sedimento de playa, se observó que las estaciones en las cuales hubo mayor combustión a 550 °C fueron Taganga con un $2,39 \pm 2,22$ % (zona mareal superior = ZMS) y Santa Marta $2,37 \pm 2,06$ % (zona mareal inferior = ZMI). Las demás estaciones (incluidas las anteriores en las zonas mareales no nombradas) presentaron valores de LOI a 550 °C por debajo de 1,1 %. Por lo tanto se puede suponer que el porcentaje de carbón mineral máximo que se puede separar por densidad no puede ser mayor al 2,4 % quemado en este método.

Separación por densidad

Se observó al realizar la verificación del método con diferentes densidades, que el fluido con densidad de $2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ era el apropiado para hacer la separación del carbón mineral, puesto que la muestra de referencia se acumuló completamente en la superficie de la solución. Por otro lado, ya en las muestras, la separación por densidad resultó ser exitosa al observarse la formación de dos fracciones. En la fracción suspendida, se observaron partículas de carbón, trozos de madera, hojarasca y otras partículas no identificadas. Este procedimiento permitió realizar una separación rápida y sencilla del carbón, para identificarlo y cuantificarlo posteriormente en una cantidad menor de material. Por otra parte, en la fracción sedimentada, se observaron partículas inorgánicas tales como cuarzo, arcilla, pizarra, ferromagnesianos (hornblenda, mica, biotita), arenisca, y en algunos casos pequeñas partículas de vidrio.

Con respecto a la curva de calibración de la fracción recuperable, usando polvillo de carbón mineral mezclado con sedimentos de playa comunes (Fig. 2), se obtuvo una correlación de $r = 0,994$ con una pendiente de 0,97, lo cual indica que la metodología de separación mediante densidad fue muy completa y confiable, demostrado en la alta correspondencia del porcentaje recuperable con el porcentaje nominal (Fig. 2).

Porcentaje de carbón en sedimentos

Al realizar la separación de los sedimentos colectados de las 7 playas utilizando la solución de sodio politungstato con densidad de $2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, se observó que solamente una cantidad muy pequeña del sedimento flotó en forma de un anillo oscuro, mientras la gran mayoría se sedimentó. De esta observación cualitativa se concluyó que la cantidad de carbón mineral debe ser muy baja. Además, se observó que no todo el material flotante parecía carbón mineral, sino que incluyó también material vegetal. Para delimitar con mayor exactitud la fracción de carbón mineral dentro de la fracción ligera, con densidad $< 2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, luego de la separación por densidad se realizó una oxidación suave con peróxido de hidrógeno, para eliminar cualquier materia orgánica labil. El material ligero que se quedó después de este paso fue clasificado operativamente como “carbón”. Al terminar la flotación por densidad y la oxidación suave por H_2O_2 se observó que la estación que mayor porcentaje de carbón presentó fue Playa Salguero con $0,071 \pm 0,05$ % (ZMI), seguida por Aeropuerto con un $0,016 \pm 0,018$ % (Fig. 3). En algunas muestras no se encontró ninguna partícula de carbón. No se observaron diferencias en el porcentaje de carbón entre estaciones con respecto a la zona mareal superior (prueba Mann-Whitney, $p = 0,346$), aunque se observaron pequeñas diferencias entre las estaciones en la ZMI (prueba Mann-Whitney, $p = 0,014$). Asimismo, se comprobaron diferencias estadísticas para el porcentaje de carbón entre los dos nivelesmareales (valor $p = 0,029$) existiendo una mayor concentración en la ZMS.

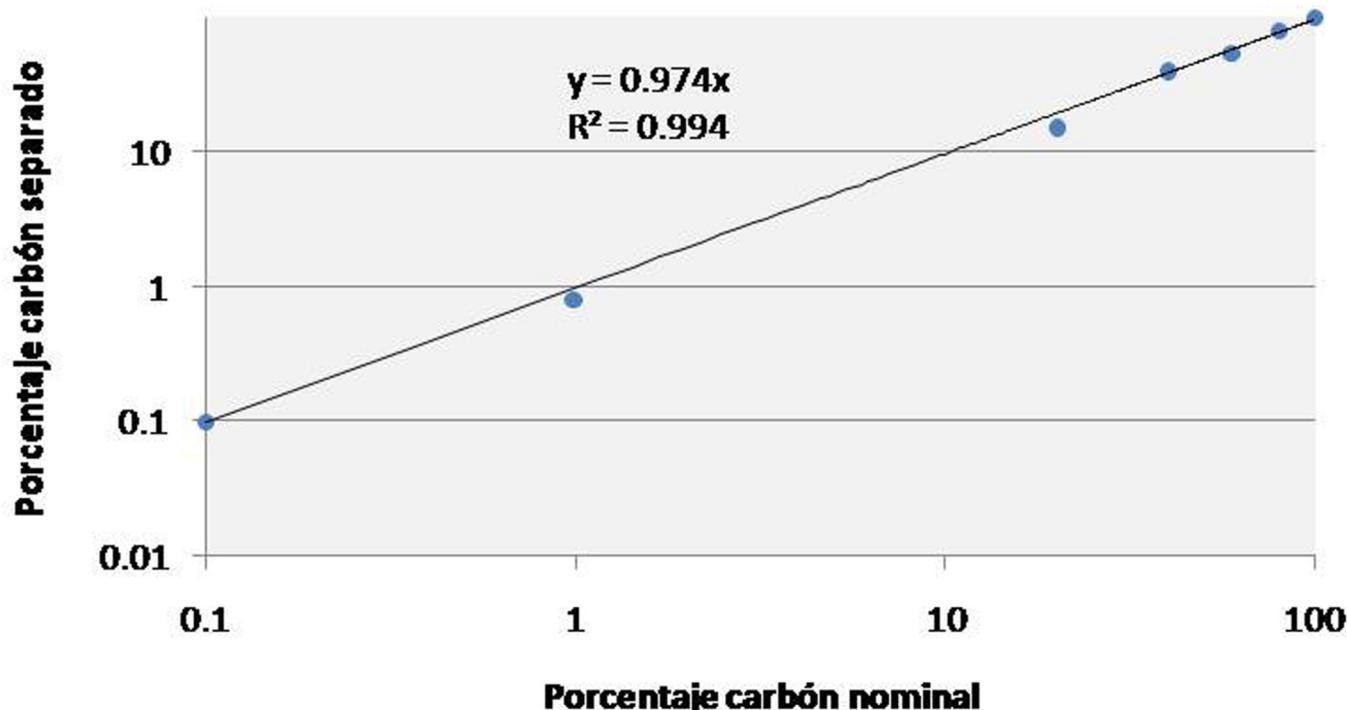


Figura 2. Correlación entre el carbón mineral nominal adicionado (eje x) y el obtenido al realizar la separación por densidad (escala logarítmica). El coeficiente de correlación ($r = 0,997$, $n = 7$) fue altamente significante, $p = 0,00000095$.

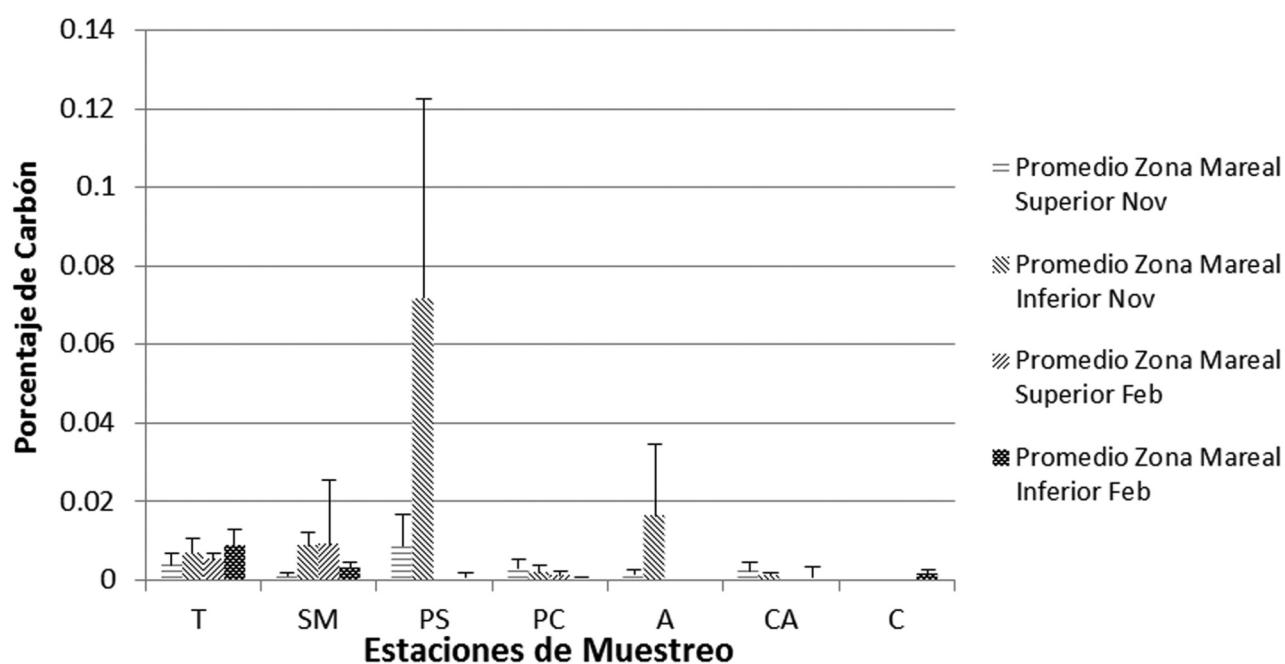


Figura 3. Porcentaje de carbón presente en sedimentos de las playas del Magdalena para el mes de noviembre de 2012 y febrero de 2013. Barras de error significan ± 1 desviación estándar ($n = 3$). (T: Taganga; SM: Santa Marta; PS: Playa Salguero; PC: Pozos Colorados; A: Aeropuerto; CA: Costa Azul; C: Ciénaga).

Sin embargo los porcentajes en ambas zonas eran muy bajos (menor de 0,071 %). Comparando los resultados de noviembre 2012 y febrero 2013, no se encontró una diferencia significativa en los porcentajes de carbón mineral en las playas antes y después del derrame del 12 de enero 2013. En ambos muestreos el porcentaje de carbón estuvo por debajo de 0,02 % para todas las estaciones y los dos nivelesmareales, salvo Playa Salguero (noviembre 2013, 0,071 %). Con base en lo anterior, se puede concluir entonces, que el porcentaje de carbón mineral en las playas muestreadas del departamento Magdalena no puede ser mayor que 0,071 %, porque este es el valor máximo de material ligero y resistente a oxidación suave por H_2O_2 . Vale mencionar que para los sedimentos de Playa Salguero y Pozos Colorados se observaron partículas correspondientes principalmente a madera y hojarasca, y pocas partículas de carbón de acuerdo a su densidad, color, entre otras características fisicoquímicas respectivamente (Fig. 4).

Sedimento oscuro en las playas del Magdalena

Respecto a la naturaleza de los minerales con aspecto oscuro, se evidenció que gran parte del sedimento de algunas playas deben su color a minerales no carboníferos y principalmente inorgánicos, debido al bajo porcentaje de pérdida de peso al ser incinerado a 550 °C. Además presentaron una densidad $>3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, permitiendo su separación de otros minerales como cuarzo, entre otros, que flotaban a esta densidad. La estación que presentó el mayor porcentaje de material negro (respecto al peso total) fue Santa Marta con un 71,8 %, seguido por Ciénaga con 63,2 %. Las demás estaciones presentaron una contribución menor que 32 % (Fig. 5). Aunque la identificación mineralógica de la fracción inor-

gánica no fue el objetivo original de este estudio, una inspección cualitativa indicó una composición dominada por minerales oscuros como anfíboles (hornblenda), piroxenos y mica, y pedazos de roca oscura muy parecida a la pizarra.

DISCUSIÓN

El protocolo desarrollado en el presente estudio para cuantificar la fracción de carbón en sedimentos utilizando la separación por densidad resultó ser un método de alta confiabilidad, puesto que como se demostró anteriormente, el carbón mineral que pueda estar presente en una muestra, es separado cuantitativamente de otras fracciones del sedimento con densidad diferente. Además, es posible llevar a cabo la manipulación de varias muestras en poco tiempo (30 muestras en 15 h), con poca mano de obra y presentando una alta reproducibilidad. Por otro lado, la solución de sodio politungstato es un limitante, puesto que su valor económico es considerablemente alto, no obstante es posible reciclarla y lleva a cabo múltiples pasos de separación. Asimismo, al ser una solución acuosa, se puede manipular fácilmente su densidad por dilución y/o evaporación.

Es recomendable realizar una centrifugación al suspender el sedimento en el sodio politungstato, para lograr una separación cuantitativa de las fracciones y que todas las partículas ligera se encuentren en la superficie. Asimismo, es necesario llevar a cabo un buen lavado de cada fracción del sedimento separada, para eliminar residuos de sodio politungstato para que no se vea alterado el peso. Por otro lado, el método solo permite la separación por densidad, pero no asegura la caracterización del material separado con respecto a su composición química. Para esto es necesario llevar a cabo otro tipo de identificación que no se realizó en este trabajo.

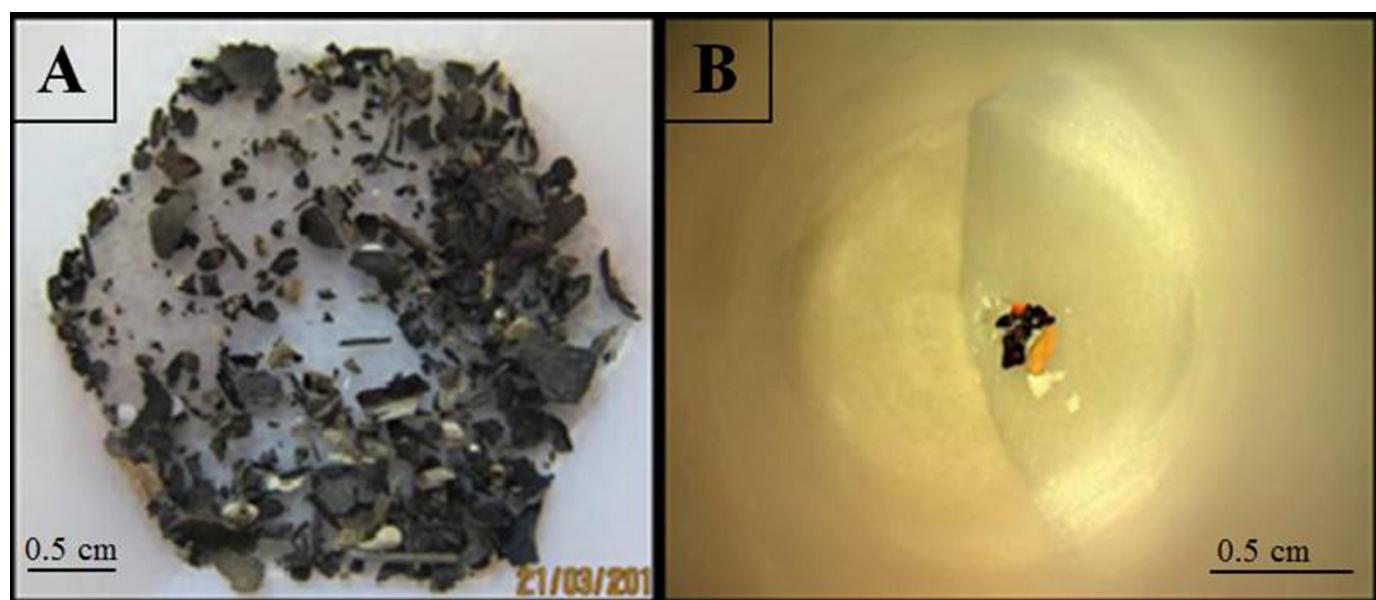


Figura 4. Partículas ligeras separadas por densidad. A. Playa Salguero, B. Pozos Colorados.

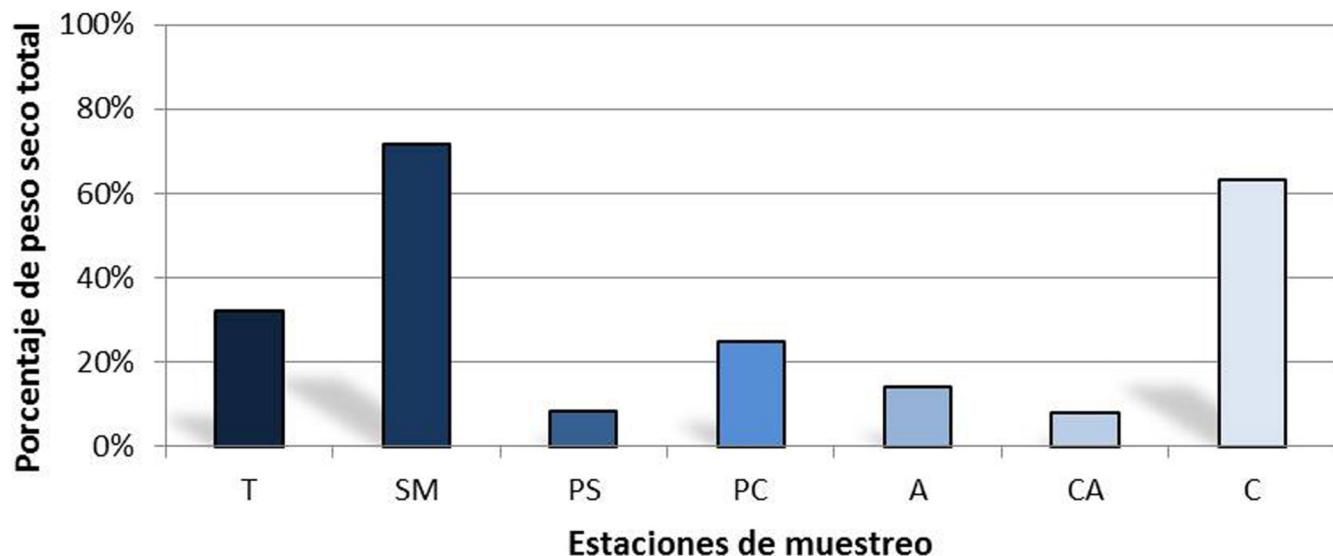


Figura 5. Porcentaje del peso seco total de minerales no carboníferos con aspecto oscuro y de densidad $>3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ en los sedimentos en las playas del Magdalena en noviembre de 2012 (estaciones T, SM, PS, PC, A, CA) y febrero de 2013 (estación C). Solamente se analizó una muestra de cada playa. (T: Taganga; SM: Santa Marta; PS: Playa Salguero; PC: Pozos Colorados; A: Aeropuerto; CA: Costa Azul; C: Ciénaga).

Por otra parte, para realizar una mejor caracterización de la fracción ligera, se desarrolló un procedimiento adicional con el fin de eliminar la “materia orgánica lábil”, como hojarasca y detritus, y dejar el “carbón” por oxidación ligera con una solución de peróxido de hidrógeno al 4 %. La ventaja del peróxido es que al entrar en contacto con materia orgánica, actúa como un agente oxidante potente que puede producir combustión espontánea (ATSDR, 2002). Además es barato, descompone rápidamente y completamente hasta H_2O , y por lo tanto, no altera el peso de la muestra después del secado. Así, es posible realizar una oxidación rápida del material no carbonífero como por ejemplo hojarasca, lo que permite una cuantificación más confiable de la fracción restante como carbón, que consiste de material que no puede ser oxidado, el cual puede hacer parte de lo que finalmente se considera como carbón mineral.

Composición del material combustible

De acuerdo a los valores obtenidos con respecto al porcentaje material combustible en los sedimentos a partir de LOI a temperatura de $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$, se demostró que el máximo porcentaje de pérdida fue de 2,39 %, siendo un límite máximo para la fracción de carbón mineral a separar. Sin embargo, existen ciertos factores bien conocidos que condicionan los resultados de LOI 550 a ser una sobreestimación del material orgánico. Un factor clave es el tiempo de exposición, puesto que al pasar más de 2,5 h a $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$, se puede seguir experimentando diminución de peso en los sedimentos. Esto puede ser provocado por pérdida de agua estructural (hasta un 20 % en arcillas) (Ball, 1964), sales volátiles y carbono inorgánico (Heiri *et al.*, 2001; Luque, 2003). Por otro lado, algunas

formas de carbono inorgánico pueden perderse a temperaturas entre $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $520 \text{ }^{\circ}\text{C}$ en minerales como siderita, magnesita, rodocrosita, entre otros (Weliky *et al.*, 1983), que son menos termoestables que los presentes en las muestras de referencia (calcita y aragonita) y por lo tanto es posible que parte del material incinerado no fuera completamente material orgánico.

Cuantificación de carbón mineral en playas

Hay que resaltar que el método densimétrico utilizado, seguido por una oxidación leve a H_2O_2 , no es una técnica específica para la identificación de carbón mineral, sino una manera rápida de separar partículas que demuestran las características fisicoquímicas obligatorias del carbón (i.e. tener una densidad menor de 2 g cm^{-3} y ser resistentes a la oxidación por H_2O_2). En otras palabras, aunque el método permite fraccionar cualquier material compuesto por carbón mineral de materia más densa, no todas las partículas de esta fracción necesariamente son carbón. Como consecuencia, el método permite estimar un porcentaje máximo de carbón para una muestra, pero no da información sobre el mínimo porcentaje presente. Para esto se necesitaría una identificación más discriminante.

De acuerdo con los datos obtenidos en la separación por densidad en el presente estudio, es evidente que el porcentaje máximo de carbón mineral en las playas del Magdalena es muy bajo (menor de 0,1% por peso) y después de llevar a cabo identificaciones ópticas del material residual, se evidenció que en la mayoría de las muestras las partículas de esta fracción no correspondieron a carbón. Es posible aclarar que de acuerdo con los resultados, el porcentaje máximo de

carbón mineral en todas las siete playas investigadas fue 0,071 %, teniendo en cuenta que hay una incertidumbre para las muestras con los más bajos porcentajes si realmente corresponden a carbón mineral o si son otro material de color negro, baja densidad y con resistencia a la oxidación por H_2O_2 . Cabe resaltar que no se encontraron diferencias significativas en los porcentajes del carbón mineral en las playas antes y después del derrame de carbón cerca del muelle de Drummond el 12 de enero 2013. En el segundo muestreo realizado en el mes de febrero de 2013, los porcentajes de carbón mineral se quedaron por debajo de 0,02 %, estadísticamente indistinguible de los resultados de noviembre 2012. El hallazgo que los porcentajes de carbón mineral en las playas de Santa Marta están por debajo del 0,1 %, fue un resultado no esperado, colocando en duda los hallazgos del estudio anterior de Franco-Herrera *et al.* (2011), quienes reportaron porcentajes de carbón hasta un 80 % para las mismas playas utilizando solamente criterios ópticos cualitativos para la clasificación de partículas como carbón u otro material. Existen varias posibilidades para explicar los bajos porcentajes en las playas y lo que sucede con el polvillo de carbón que es liberado en la manipulación del mismo. En primer lugar se ha demostrado que este puede ser transportado grandes distancias debido a su pequeño tamaño de partículas y baja densidad, y dependiendo de las condiciones meteorológicas locales (Valdés *et al.*, 2004), que en este caso son regidas por dos épocas climáticas (seca y lluviosa), en las cuales los vientos predominantes son diferentes y por lo tanto su dirección y velocidad (Franco-Herrera, 2005). Además, debido a que las partículas están compuestas por carbono elemental, son muy resistentes a la degradación mientras son trasportadas (Valdés *et al.*, 2004). En este sentido, las partículas de carbón podrían terminar acumulándose en regiones alejadas de su procedencia.

Aunque no hay dudas de que ocurren escapes de polvillo de carbón durante su transporte y almacenamiento en la región de Santa Marta, y de acuerdo a los anteriores resultados, surge la siguiente pregunta: ¿por qué tan poco carbón se acumula en playas cercanas a los puertos carboníferos, lo que es contrario a la percepción pública prevalente y a los hallazgos reportados por Franco-Herrera *et al.* (2011). La explicación más probable es, que al ser zonas de alta turbulencia y fuerzas hidrodinámicas, no se sedimentan partículas ligeras como es el carbón. Por ser más ligero que otros minerales típicos de playas como es el cuarzo y los ferromagnesianos (e.g. anfíboles y piroxenos), se puede esperar que la velocidad del hundimiento de las partículas de carbón sea mucho más lenta, cumpliendo la Ley de Stokes, que dice que la velocidad es proporcional al tamaño de los fragmentos y su diferencia de densidad con el agua, dividido por la viscosidad del medio. Debido a que una partícula de carbón, con una densidad $<2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ presenta una diferencia en densidad con el agua mucho más pequeña que una partícula de, por ejemplo, cuarzo o hornblenda, es mucho más probable que se man-

tenga en la columna de agua a disposición de las corrientes locales o que paulatinamente se esté sedimentando en el fondo en aguas más profundas. En otras palabras, una partícula de carbón, con una densidad baja, se comportaría hidrodinámicamente más parecido a una partícula propia del sedimento (con densidad alrededor de $3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) con diámetro mucho más pequeño, como una arcilla que no se sedimenta tampoco en una playa debido a las altas fuerzas hidrodinámicas. En este orden de ideas, una partícula de carbón, con densidad ligera, puede ser resuspendida mucho más fácilmente por las altas fuerzas hidrodinámicas que actúan en la zona de oleaje, que una partícula más densa del mismo tamaño, resultando en una muy baja tasa de acumulación neta en las playas. Con base en lo anterior, no sorprende entonces el hallazgo de no encontrar un aumento del porcentaje de polvillo de carbón en las playas como consecuencia del derrame cercano que ocurrió en enero 2013.

Separación del sedimento oscuro

Este trabajo demostró que la coloración oscura de las playas en el departamento del Magdalena no se debe a carbón mineral, sino a partículas con alta densidad ($>3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) y poco combustibles (LOI 550 $<3 \%$). Vale la pena mencionar que los altos porcentajes del material oscuro, pesado e inorgánico encontrado (hasta un 73 % del peso total) parecen conspicuamente similares a los porcentajes del 38-80 % reportados por Franco-Herrera *et al.* (2011) para la fracción compuesta de “carbón mineral”. Si se asume que no han ocurrido cambios extremos recientes en la sedimentología de las playas del departamento, la discrepancia entre los dos estudios puede ser debido a que la metodología usada por Franco-Herrera *et al.* (2011) se basó principalmente en criterios ópticos para identificar las partículas de carbón, resultando en un porcentaje de carbón mineral muy alto. Con relación a la composición de las partículas de coloración oscura con poca combustibilidad, no fue posible analizar en detalle la mineralogía ni composición elemental de estos. Sin embargo, por inspección cualitativa parecen estar compuestas por minerales oscuros, como mica, anfíboles (e.g. hornblenda) y piroxenos o fragmentos de rocas metamórficas oscuras como gneiss y pizarra, que son comunes en la región. Se pueden especular dos posibilidades sobre el origen de este material oscuro: la primera es que provienen de la meteorización de rocas metamórficas y magmáticas de la Sierra Nevada de Santa Marta, en donde se presentan minerales como hornblenda y actinolita, los cuales generan esta apariencia oscura (Bustamante *et al.*, 2009). Por procesos erosivos, estos minerales, junto con fragmentos de rocas oscuras, llegan a la costa por medio de las escorrentías y los ríos que desembocan cerca a estas playas, puesto que también se ha observado esta coloración en playas considerablemente alejadas de puertos. La segunda explicación podría ser que, aunque no corresponde a carbón mineral, el material oscuro si proviene de la actividad carbonífera de la región debido a que existen diversos materiales que acompañan al carbón desde el

momento de la extracción, transporte y exportación, y que además presentan una densidad mucho mayor, lo que les permite sedimentarse mucho más rápido y contribuir fuertemente a la coloración oscura de los sedimentos en las playas cercanas a puertos, tales como la bahía de Santa Marta, en donde la mayor parte de los sedimentos presentan esta coloración. Sin embargo en este trabajo no es posible dar una respuesta conclusa para el origen de la fracción inorgánica oscura y se recomiendan futuros estudios. En conclusión, se resalta que los altos porcentajes de partículas oscuras y densas que caracterizan las playas de la región de Santa Marta no corresponden a carbón mineral sino a partículas inorgánicas, densas y poco combustibles, poniendo en duda los altos porcentajes de carbón anteriormente reportadas para estas playas.

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto fue financiado con recursos privados de los autores y se desarrolló como tesis de pregrado con la colaboración de la Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano en el préstamo de materiales de campo y laboratorio. No existe ningún conflicto de interés en el mismo.

BIBLIOGRAFÍA

- ATSDR. Peróxido de hidrógeno. División de toxicología. Atlanta, USA. 2002. Citado 16 de abril de 2013. Disponible en: http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts174.html
- Ahmed T, Mehan N. Advanced Reservoir Management and Engineering. GGP. 2011. p. 712.
- Ahrens MJ, Depree C. Inhomogeneous distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in different size and density fractions of contaminated sediment from Auckland Harbour, New Zealand: an opportunity for mitigation. *Mar Pollut Bull.* 2004;48(3-4):341-350. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2003.08.013>
- Ahrens MJ, Morrisey D. Biological effects of unburnt coal in the marine environment. *Oceanogra Mar Biol.* 2005;43: 69-122. DOI: 10.1201/9781420037449.ch3
- Ball DF. Loss-on-ignition as an estimate of organic matter and organic matter organic carbon in non-calcareous soils. *J Soil Sci.* 1964;15(1):84-92.
- BP. Statistical review of world energy. 2011. Citado el 24 de enero de 2013. Disponible en: <http://www.bp.com/worldenergy>
- Bustamante C, Cardona A, Saldarriaga M, García-Casco A, Valencia V, Weber M. Metabolismo de los esquistos verdes y anfibolitas pertenecientes a los esquistos de Santa Marta, Sierra Nevada de Santa Marta (Colombia): ¿Registro de la colisión entre el arco Caribe y la margen Suramericana?. *Bol. cienc.tierra.* 2009;25:7-26.
- EPA. Standard Operating Procedure for Analysis of Total Organic Carbon in Sediments (Dry Combustion, IR Detection). 2005. Citado el 18 de febrero de 2013. Disponible en: http://www.epa.gov/greatlakes/monitoring/sop/chapter_6/LG601.pdf.
- Franco-Herrera A. Oceanografía de la ensenada de Gaira: El Rodadero, más que un centro turístico en el Caribe colombiano. Fundación Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano. 2005. p. 56.
- Franco-Herrera A, Grijalba-Bendeck LM, Ibañez J, Daza J. Carbón, clima, playas y peces: el caso de la zona costera del departamento del Magdalena. Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano. 2011. p. 176.
- Garay J, Panizzo L, Ramírez G, Sánchez J. Manual de técnicas analíticas de parámetros fisicoquímicos y contaminantes marinos. CIOH. Cartagena, Colombia. 1993. p. 81.
- Grégoire C. Structure of the Molluscan Shell. In: Florkin M, Scheer BT (eds) *Chemical Zoology. Mollusca*. Academic Press, New York. 1972;7:45-102.
- Goldberg E, Gamble E, Griffin JJ, Koide M. Pollution History of Narragansett Bay as Recorded in its Sediments. *Estuar Coast Mar Sci.* 1977;5(4):549-561.
- Hainly RA, Reed LA, Flippo HN, Barton GJ. Deposition and Simulation of Sediment Transport in the Lower Susquehanna River Reservoir System. WRI. 1995. p. 45.
- Heiri O, Lotter AF, Lemcke G. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *J Paleolimnol.* 2001;25(1):101-110.
- Honaker R. International Coal Preparation Congress 2010 Conference Proceedings. SME. 2010. p. 978.
- Hyslop BT, Davies MS, Arthur W, Gazey NJ, Holroyd S. Effects of Colliery Waste on Littoral Communities in North-East England. *Environ Pollut.* 1997;96(3):383-400.
- Johnson R, Bustin RM. Coal dust dispersal around a marine coal terminal (1977-1999), British Columbia: The fate of coal dust in the marine environment. *Int J Coal Geol.* 2006;68(1-2):57-69.
- Luppens JA, Wilson SE. Manual on Drilling, Sampling, and Analysis of Coal. ASTM International. 1992. p. 61.
- Luque JA. El Lago de Sanabria: un sensor de las oscilaciones climáticas del Atlántico Norte durante los últimos 6.000 años. Tesis de doctorado. Barcelona: Facultad de Geología, Universidad de Barcelona, España. 2003. p. 384.
- Munsterman D, Kerstholt S. Sodium polytungstate, a new non-toxic alternative to bromoform in heavy liquid separation. *RevPalaeobotPalynol.* 2000;91(1-4):417-422.
- Olivero J. Impacto de la contaminación sobre la fauna en el Caribe colombiano. Biodiversidad y Turismo para un Desarrollo Sostenible. Universidad de Cartagena, Cartagena, Colombia. 2011. p. 11-19. Citada el 25 de marzo de 2013. Disponible en: http://www.aecid.es/galerias/noticias/descargas/2012/2012-05/MAQUETA_INDIVIDUAL_-_ULTIMA_VERSIxN.pdf
- Seidle J. Fundamentals of Coalbed Methane Reservoir Engineering. Business & Economics. PennWell Books. 2011. p. 470.
- Torita A, Miyamoto A, Ishiguro K, Yamamoto S, Hasegawa Y. Organic components from scallop shell increase

- expression of keratinocyte growth factor in human skin fibroblast. *Fish Sci.* 2011;77(2):263-269. DOI 10.1007/s12562-010-0319-2.
- Torresan M. The use of sodium polytungstate in heavy mineral separation. United States Department of the Interior. 1987. p. 87-590.
- UPME. La cadena del carbón. Ministerio de Minas y Energía. Bogotá D. C. 2005. p. 52.
- UPME. Cadena del carbón. Ministerio de Minas y Energía. Bogotá D. C. 2012. p. 77.
- Valdés J, Sifeddine A, Mariano C, Ortlieb L. Partículas de carbón en sedimentos marinos de la bahía Mejillones del Sur (23°S). Implicancias ambientales en un contexto histórico. *Invest. Mar.* 2004;32(1):93-99.
- Weliky K, Suess E, Ungerer CA, Müller PJ y Fischer K. Problems with accurate carbon measurements in marine sediments and particulate matter in seawater: a new approach. *Limnol Oceanogr.* 1983;28(1):1252-1259.

