

## EFFECTO DEL CONTENIDO DE AZUFRE SOBRE LA METEORIZACION DEL CARBON: COMPARACION DE DOS MANTOS EN HATO DE LA VIRGEN (Fm. CARBONERA), VENEZUELA

M. Martínez \*, M. Escobar \*\*, I. Esteves \*, R. González \* y F. Galarraga \*

### RESUMEN

Diez muestras de carbón bituminoso, presentando diferentes niveles de meteorización, fueron colectadas a diferentes profundidades de dos minas subterráneas ubicadas en la localidad de Hato de la Virgen, Estado Táchira, Venezuela: la galería G-11, donde se explota el manto 20, con un contenido de azufre > 5 %; y la galería G-24, donde está presente el manto 24, cuya abundancia en este elemento no supera el 1,5 %. El objetivo del presente trabajo es evaluar el efecto del azufre en la extensión de la meteorización del carbón. Con fines comparativos, se cuenta con las respectivas muestras totalmente frescas, provenientes de núcleos de perforación.

Los carbones fueron sometidos a los siguientes análisis: inmediatos (humedad, materia volátil, carbono fijo, cenizas, poder calórico), Índice de hinchamiento libre (FSI), análisis elemental (C, H, N, O), azufre total y sus formas (pirítico, sulfático y orgánico), y composición mayoritaria de las cenizas (Si, Al, Ca, Mg, Mn, Fe, K, Na, Cl, P). Adicionalmente, se obtuvieron sus espectros de infrarrojo, en el modo de Transformadas de Fourier.

Sólo las muestras procedentes de los núcleos de perforación son totalmente frescas; las muestras colectadas dentro de las galerías manifiestan diferentes niveles de oxidación, detectada tanto por parámetros químicos (humedad, poder calórico, composición elemental y de las cenizas) como por espectroscopia de infrarrojo (aparición de la banda de carbonilo, disminución de la absorción propia de estiramiento del enlace C-H).

La presencia de azufre en alta proporción no modifica de manera apreciable ni el estilo ni la extensión de la oxidación de la matriz orgánica del carbón. Sin embargo, el azufre sí es responsable de variaciones importantes en el estilo de alteración de la matriz inorgánica, modificando el esquema de lixiviación de algunos elementos (principalmente Fe, y en menor extensión Si, P, K), que son removidos preferencialmente, e inmovilizando otros (Ca, Mg, Mn) mediante precipitación como sulfatos insolubles.

**Palabras clave:** carbón, meteorización, alteración, azufre, geoquímica, Venezuela.

### ABSTRACT

Ten bituminous coal samples, showing several weathering levels, were collected at different depths into two subsurface galleries: G-11, where coalbed 20 is mining, with a sulfur content > 5 %; and G-24, where coalbed 24 is present, with a sulfur content less than 1.5 %. Both mines are located in *Hato de la Virgen*, State of *Táchira*, Venezuela. The aim of this work is to evaluate the effect of sulfur on the weathering extent in coal. For comparative purposes, fresh samples were collected from cored intervals of four different wells near of the galleries.

The following analysis were done: proximate (moisture, volatile matter, fixed carbon, ash, calorific power), free swelling index (FSI) elemental analysis (C, H, N, O) total and different sulfur species (pyritic, sulfate and organic sulfur), FT-IR infrared spectroscopy, and major composition of ash (Si, Al, Ca, Mg, Mn, Fe, K, Na, Cl, P).

Only coal samples from core wells are absolutely fresh: those collected within galleries show evidence of low or remarkable oxidation, detected by several parameters

\* Centro de Geoquímica. Instituto de Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Apartado 3895. Caracas 1010A. Venezuela. manmarti@gea.ciens.ucv.ve.

\*\* INZIT-CICASI, km 14. Vía la Cañada. Maracaibo. 1114 Venezuela.

(moisture, calorific power, elemental and ash composition) and by infrared spectroscopy (appearance of carbonyl signal, decrease in C-H strength absorption).

Sulfur content in a high proportion does not modify the style or extension of the oxidation in the organic matrix of coal. However, sulfur is responsible of an important variation in the alteration style of the inorganic matrix of coal, modifying the scheme of leaching in some elements (mainly Fe, and in lesser extent, Si, K, P). These elements are preferentially removed from coal, immobilizing other species (Ca, Mg, Mn) by precipitation as insoluble sulfates.

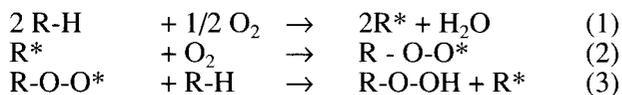
**Key words:** coal, weathering, oxidation, sulfur, geochemistry, Venezuela.

## Introducción

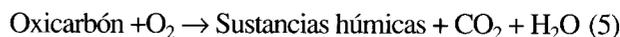
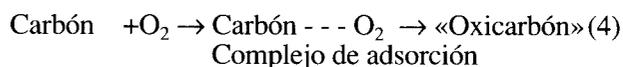
La meteorización del carbón es un fenómeno complejo, que dista mucho de ser comprendido a cabalidad. Intervienen en este proceso factores tanto físicos como químicos y biológicos. Sin embargo, dominan preferentemente los factores químicos, debido a la alta reactividad de la materia orgánica frente a los agentes de la hidrosfera y atmósfera, a través de las aguas superficiales, del oxígeno y de dióxido de carbono (Marchioni, 1983).

La oxidación a baja temperatura del carbón ha sido estudiada por muchos investigadores, debido a la importancia que reviste este fenómeno en el auto-calentamiento del carbón durante su almacenamiento, lo que ocasiona en muchos casos la combustión espontánea de las pilas (Itay *et al.*, 1989). La oxidación también tiene un efecto adverso en las propiedades reológicas y energéticas del carbón.

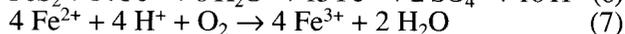
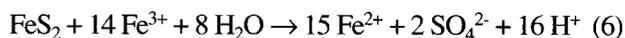
La alteración del carbón durante la meteorización contempla varios cambios físicos importantes: dilatación, fracturamiento, pérdida de su brillo característico, cambio de coloración, y disminución de su dureza; todos estos cambios son debidos esencialmente a un proceso de oxidación (Kister *et al.*, 1988), el cual transcurre por la vía de radicales libres (ecuaciones 1-3; Itay *et al.*, 1989; Khan, 1988).



El proceso de oxidación se inicia con la sorción de oxígeno molecular sobre la superficie del carbón. Este complejo de adsorción carbón-O<sub>2</sub> constituye un intermediario (ecuación 3); la evolución de esta reacción involucra removilización y pérdida neta de electrones, con la consecuente oxidación de grupos funcionales en la superficie del carbón. El producto de los procesos que tienen lugar durante la oxidación del carbón es denominado «oxicarbón» (Itay *et al.*, 1989). La alteración prolongada y exhaustiva del oxicarbón ocasiona ruptura de estructuras degradadas, de menor peso molecular, con la aparición de sustancias húmicas regeneradas, dióxido de carbono y agua (Khan *et al.*, 1988; Itay *et al.*, 1989; Coleman *et al.*, 1994; Martínez y Escobar, 1995):



Sin embargo, no es sólo la estructura orgánica del carbón la que sufre los efectos de la meteorización: la pirita, un mineral autigénico propio de ambientes reductores como los que se presentan en la génesis del carbón, también se oxida rápidamente (Zaihua *et al.*, 1991). La oxidación de la pirita transcurre mediante el siguiente conjunto de pasos:



La reacción mostrada en la ecuación 7 es promovida por la actividad bacteriana (Larsson *et al.*, 1993). Uno de los productos más importantes de la oxidación de la pirita son los protones (ecuación 6), que acidifican el medio acuoso a nivel de los poros y fracturas internas del carbón. Este fenómeno podría catalizar reacciones posteriores de oxidación en el carbón.

La acidificación de las aguas relacionadas con el carbón ha sido objeto de estudio desde tiempos antiguos. Son numerosos los reportes de alteración de aguas subterráneas y superficiales por acción de la minería de carbón (Renton *et al.*, 1989; De Smith, 1992). Además, se ha estudiado con detalle el papel que juega el medio ácido en las reacciones de oxidación e hidrólisis de minerales durante la meteorización de las rocas; para aguas con pH tan bajo como 2, la movilización de especies metálicas se incrementa notablemente, en especial para cationes de metales de transición, y otras especies tradicionalmente consideradas inmóviles en los medios sedimentarios (Zaihua *et al.*, 1991).

No es tan clara, sin embargo, la participación del azufre en la oxidación de la macroestructura orgánica del carbón. No se ha establecido con claridad si los valores tan bajos de pH efectivamente ocasionan un cambio en la velocidad o en la intensidad de la alteración del carbón. El propósito de este trabajo es aportar algunos elementos con los cuales iniciar el estudio del papel geoquímico del azufre en el proceso de meteorización del carbón. Para ello se busca determinar si el contenido de azufre es un factor

determinante en la extensión de la meteorización del carbón, mediante el análisis geoquímico comparativo de dos carbones, con el mismo rango y composición petrográfica, procedentes de la misma localidad geográfica, expuestos al mismo tiempo a la superficie, y que sólo varíen en el contenido de azufre (< 1,5 % en un caso, y mayor a 5 % en el otro).

### Descripción del área

En la región del Estado Táchira afloran dos unidades carboníferas: Los Cuervos, de Edad Paleoceno Tardío, y Carbonera, correspondiente estratigráficamente al Eoceno Tardío - Oligoceno Temprano. Ambas unidades sedimentarias son el producto de ambientes sedimentarios deltaicos o de complejos de estuarios y llanuras de mareas, con influencia variable de la línea de costa, que se refleja en las características sedimentológicas, estratigráficas y geoquímicas de la secuencia.

En la localidad de Hato de la Virgen están presentes varias minas de extracción subterránea de carbón, todas de la Formación Carbonera. Varias concesiones de exploración y explotación están presentes en la zona, extrayendo carbones bituminosos de contenido variable en azufre, oscilando entre 0,8 y 1,5 % de S.

La galería G-11 es la que permite la extracción de carbón del manto 20, alto en azufre, mientras que la galería G-24 está abierta para acceder al manto 24. Ambas galerías se encuentran aproximadamente a la misma altura topográfica, y están sometidas a las mismas condiciones climáticas.

### Muestreo

Se escogieron dos galerías de explotación de carbón abandonadas, en la localidad de Hato de la Virgen (fig. 1). El denominado manto 20 corresponde a un carbón de la Formación Carbonera rico en azufre, de espesor aproximado 1,8 m, con un ángulo de buzamiento variable entre 8 y 15°. De este manto se dispone de dos muestras de núcleo, frescas, obtenidas por perforaciones ubicadas a aproximadamente 80 m al este y sur, respectivamente, de la boca de la galería. En adición, se cuenta con una muestra procedente de la entrada de la mina, y dos más, colectadas a 10 y 20 m, respectivamente, de la entrada. En todos los casos se tomaron muestras compuestas, representativas de la totalidad del manto, que fueron almacenadas bajo nitrógeno.

La segunda capa de carbón (manto 24) se halla estratigráficamente a aproximadamente 7 m suprayacente al manto 20. A diferencia de éste, el manto 20 se caracteriza por mostrar uno de los tenores más bajos en azufre reportados para la Formación Carbonera. Al igual que la capa anterior, el manto 24 presenta un espesor variable, pero siempre superior a 1,4 m, libre de interrupciones de material estéril y con el mismo buzamiento. También para este carbón se cuenta con dos muestras de núcleo, totalmente frescas, y tres muestras de galería: una

tomada en la entrada y dos más a aproximadamente 10 y 20 m, respectivamente, de la entrada a la mina.

En todos los casos se cuenta con muestras compuestas, representativas del manto, y guardadas adecuadamente para minimizar alteraciones posteriores. En total se tomaron 10 muestras de carbón.

### Técnicas utilizadas

Las muestras fueron pulverizadas y sometidas a los análisis inmediatos (humedad, materia volátil, carbono fijo, cenizas, y poder calórico) de acuerdo con las normas ASTM. Los análisis elementales se efectuaron en un equipo Carlo Erba, modelo 1106. El azufre total se determinó por medio de un equipo analizador de azufre marca LECO SC-432. El tenor de azufre pirítico se determinó mediante las normas ASTM, por determinación volumétrica con dicromato de potasio en medio ácido, del hierro liberado por acción de ácido nítrico concentrado sobre el carbón, previa remoción de otras formas de hierro (por ejemplo, siderita, goethita) con ácido clorhídrico. El azufre pirítico se calculó a partir de la relación estequiométrica con el hierro determinado experimentalmente. El azufre presente como sulfato fue determinado por gravimetría, como sulfato de bario, en el extracto ácido obtenido con ácido clorhídrico. El azufre orgánico se determinó por diferencia. El Índice de Hinchamiento Libre («Free Swelling Index», FSI) se determinó de acuerdo a las normas ASTM.

Los espectros de infrarrojo de cada carbón fueron obtenidos haciendo uso de un espectrofotómetro Perkin Elmer, modelo 1710, operando en el modo de Transformadas de Fourier. Para ello, se prepararon pastillas compuestas por 3 mg de carbón en 200 mg aproximadamente, de KBr anhidro.

Los análisis petrográficos se efectuaron en un microscopio LEITZ ORTHOPLAN. La composición de los elementos mayoritarios en las cenizas se obtuvo en un espectrómetro de fluorescencia de rayos X marca PHILIPS, haciendo uso de un tubo de molibdeno.

### Resultados y discusión

De entre los parámetros determinados en este trabajo, el FSI es uno de los más sensibles al efecto de la meteorización (Marchioni, 1983). Como puede apreciarse (tabla 1) este índice permite afirmar que sólo las muestras de núcleos son absolutamente frescas. Las muestras de carbón colectadas en las galerías muestran indicios de meteorización en mayor o menor grado. La muestra colectada a mayor profundidad en la galería 24, donde el carbón es bajo en azufre, se encuentra esencialmente fresca, a juzgar por su valor de FSI.

Este resultado se utilizará como criterio básico para clasificar las muestras en: totalmente frescas (las procedentes de los núcleos) y alteradas en diferente grado (las muestras de galerías). Sin embargo, esta técnica no permite discernir los diferentes grados de alteración en las muestras meteorizadas.

#### *Análisis inmediatos y elementales*

Todos los parámetros evaluados en los análisis inmediatos (tabla 1) sufren modificaciones impor-

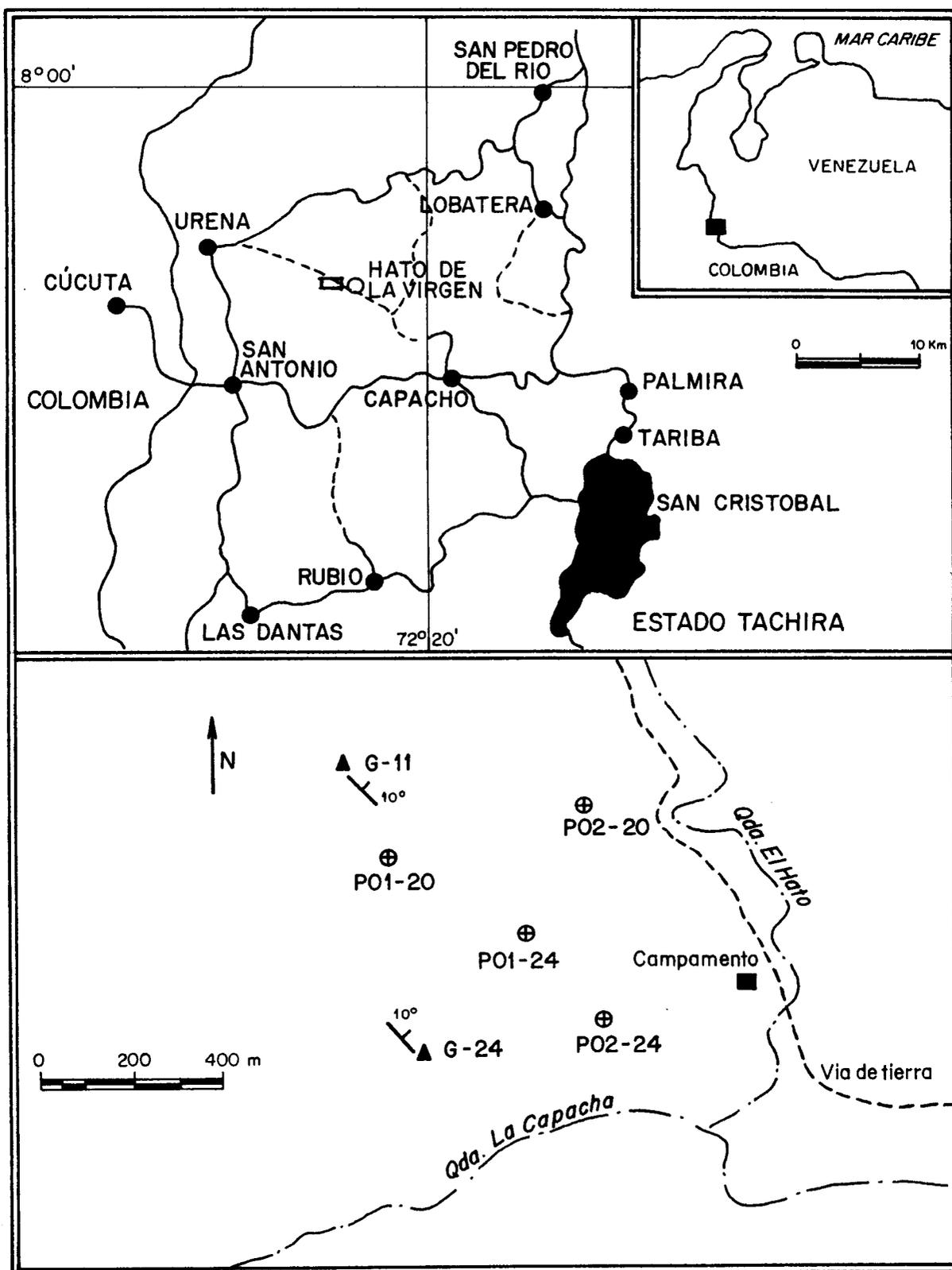


Fig. 1.—Ubicación de las galerías y perforaciones en la localidad de Hato de la Virgen, Estado Táchira.

Tabla 1.—Origen, ubicación, rotulación, análisis inmediatos, poder calórico y FSI en las muestras estudiadas

Carbón	Punto de muestreo	Humedad (± 0,3%)	Cenizas <sup>b.s.</sup> (± 0,5%)	Materia volátil <sup>b.s.</sup> (± 0,5%)	Carbono fijo <sup>b.s.</sup> (± 1%)	Poder calórico <sup>b.s.</sup> (± 50 BTU/lb)	Índice de hinchamiento libre (FSI ± 0,5)
THV20P01	Manto 20, muestra de núcleo	2,5	13,8	39,5	46,7	12.480	7,5
THV20P02	Manto 20, muestra de núcleo	2,3	12,7	38,9	47,5	12.800	7,5
THV20G20	Manto 20 (galería G-11) 20 m profundidad	26,7	15,9	41,7	42,3	8.880	0
THV20G10	Manto 20 (galería G-11) 10 m profundidad	26,3	15,7	43,3	41,0	7.940	0
THV20G00	Manto 20 (galería G-11) en la puerta	24,4	8,3	43,8	47,9	7.770	0
THV24P01	Manto 24, muestra de núcleo	1,2	7,9	43,5	48,6	14.670	8,5
THV24P02	Manto 24, muestra de núcleo	1,3	4,6	43,6	51,9	15.000	8,5
THV24G20	Manto 24 (galería G-11) 20 m profundidad	3,6	3,1	44,7	52,2	14.240	7,5
THV24G10	Manto 24 (galería G-11) 10 m profundidad	12,6	7,4	41,9	50,7	12.630	0
THV24G00	Manto 24 (galería G-11) en la puerta	24,1	7,6	35,3	57,0	10.570	0

b.s. = Calculado sobre base seca.

Tabla 2.—Análisis elemental, formas de azufre (orgánico, pirítico, sulfático y total) y relaciones geoquímicas calculadas en las muestras estudiadas

	% C <sup>1</sup> (± 0,4)	% H <sup>1</sup> (± 0,2)	% N <sup>1</sup> (± 0,2)	% O <sup>1,2</sup> (± 1)	% Sorg <sup>1</sup> (± 0,1)	S <sub>t</sub> <sup>3</sup> (± 0,02)	S <sub>py</sub> <sup>3</sup> (± 0,06)	S <sub>sulf</sub> <sup>3</sup> (± 0,02)	H/C (± 0,04)	O/C (± 0,04)	SI (± 0,05)
THV20P01	77,5	6,1	1,2	14	1,2	5,38	3,33	0,85	0,95	0,13	0,20
THV20P02	79,1	6,2	1,8	10	2,7	6,66	3,52	0,45	0,94	0,10	0,11
THV20G20	72,4	4,1	1,8	21	1,1	1,64	0,02	0,55	0,68	0,21	0,96
THV20G10	73,2	4,0	1,7	20	0,7	1,90	0,02	0,90	0,66	0,21	0,98
THV20G00	68,7	3,5	2,4	25	0,6	0,82	0,08	0,09	0,61	0,27	0,53
THV24P02	82,9	6,4	1,5	8	0,8	1,42	0,60	0,06	0,92	0,08	0,09
THV24P01	83,0	6,6	1,6	8	0,7	1,34	0,61	0,02	0,95	0,07	0,03
THV24G20	83,4	6,4	1,1	8	1,1	1,14	0,01	n.d.	0,93	0,07	—
THV24G10	79,9	5,6	1,7	12	0,7	0,85	0,06	0,09	0,85	0,19	0,60
THV24G00	73,5	5,2	1,6	19	1,0	1,03	0,01	n.d.	0,84	0,11	—

Véase tabla 1 para conocer origen y ubicación de las muestras.

<sup>1</sup> = Base seca libre de cenizas.

<sup>2</sup> = Por diferencia.

<sup>3</sup> = Base seca.

<sup>n.d.</sup> = No detectado.

tantes con el avance de la meteorización. En general, se aprecia que la alteración ocasiona un incremento de la humedad en el carbón, así como del contenido de cenizas; en consecuencia tiene lugar una importante disminución del poder calórico, de carbono fijo y del porcentaje de materia volátil. Igualmente, el azufre muestra una disminución de su tenor.

Una observación importante extraída del análisis de los resultados obtenidos, es que todas las muestras de la galería de donde fueron tomadas, presentan indicios de meteorización; aún la muestra colectada a 20 m dentro de la galería 11 (THV20G20) manifiesta meteorización, y el grado de alteración en los valores de los análisis inmediatos no es muy diferente del manifestado por la muestra colectada en la entrada de la galería (THV20G00).

En la galería 24 (manto 24) la extensión de la meteorización se manifiesta hasta la muestra colectada a 10 m de profundidad; la muestra más profunda (THV24G20) se halla fresca, a juzgar por los parámetros discutidos. Inclusive el poder calórico, que es muy sensible a la oxidación del carbón, indica que esta muestra está fresca (fig. 2).

Las variaciones en el análisis elemental (tabla 2) vienen marcadas por la disminución notable en carbono e hidrógeno, acompañadas por un aumento drástico en oxígeno; el nitrógeno no manifiesta modificaciones importantes. Un resultado similar reportaron Teo *et al.* (1982) y Pisupati y Scaroni (1993) en carbones tanto meteorizados como oxidados en el laboratorio.

A diferencia de los análisis inmediatos y del FSI, las variaciones en el tenor de carbono y oxígeno

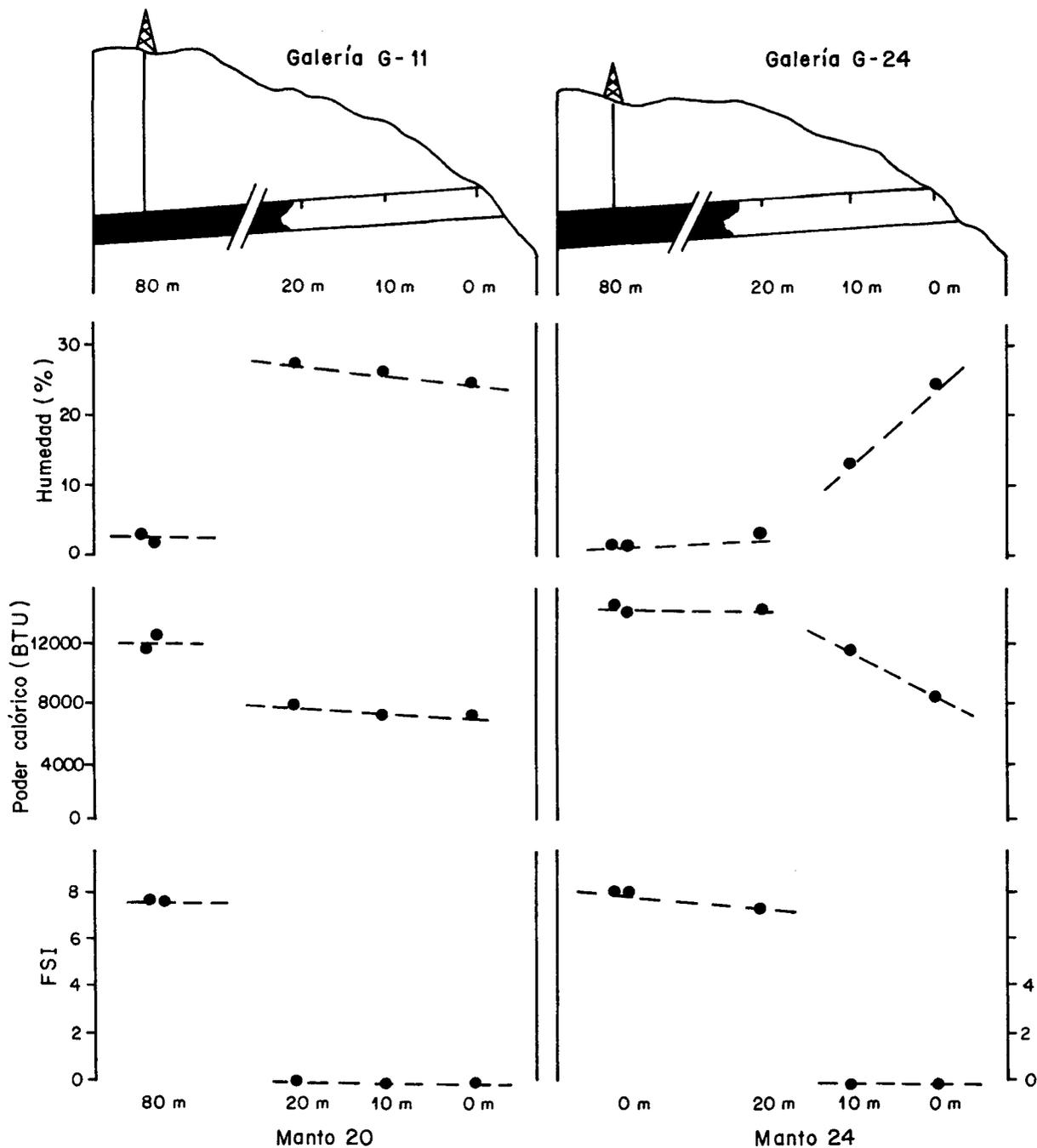


Fig. 2.—Variación de los parámetros Humedad, FSI y Poder calórico, medidos en los carbones de las dos galerías estudiadas, con respecto a la profundidad.

presentan una disminución gradual, que se aprecia especialmente entre las muestras de la galería. Los resultados indican que la muestra colectada a 20 m de profundidad en la galería no está tan alterada como la proveniente de la entrada de la mina, para ambos carbones.

La relación atómica H/C disminuye por efecto de la meteorización: esta observación se interpreta como una pérdida preferencial, a causa de la oxidación, de las estructuras alifáticas antes que las aromáticas. Este resultado está en concordancia con las observaciones de Teo *et al.* (1982) y Yoshida y

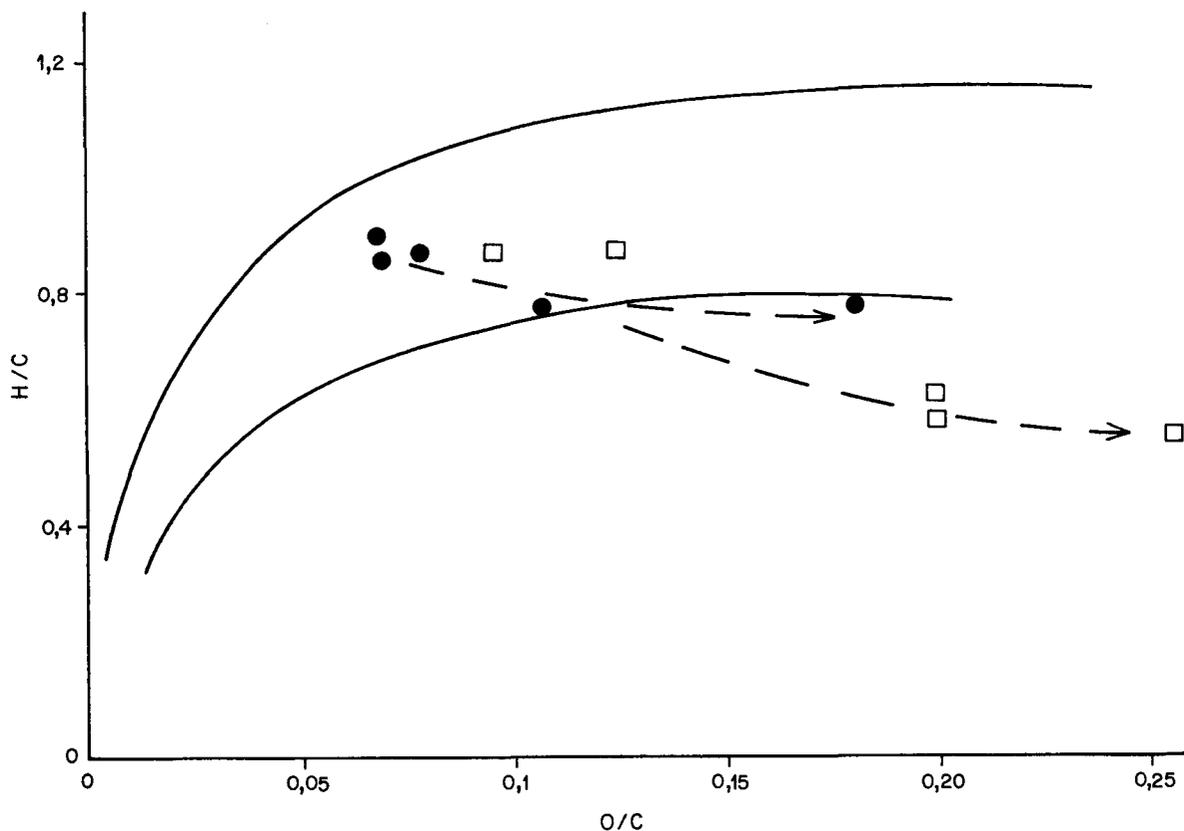


Fig. 3.—Diagrama de Van Krevelen en las muestras estudiadas.

Maekawa (1986). Los últimos aseveran que la oxidación del carbón promueve la pérdida preferencial de grupos metilenos.

Contrariamente a la relación H/C, la relación atómica O/C sufre un incremento superior al 100 % de su valor original, para las muestras oxidadas, lo que indica que está teniendo lugar una incorporación neta de oxígeno en la macroestructura carbonosa oxidada (fig. 3).

#### Composición petrográfica

La información obtenida a partir del análisis petrográfico (tabla 3) indica claramente que la composición maceral del carbón se modifica sustancialmente por efecto de la meteorización. La colinita es particularmente sensible a este fenómeno. En los dos carbones se puede constatar que la oxidación vuelve irreconocibles muchos aspectos de la morfología inicial de las vitrinitas. Para las muestras totalmente oxidadas, correspondientes para ambos carbones a las muestras tomadas en las respectivas entradas a las galerías, prácticamente toda la vitrinita está oxidada (tabla 3).

Los carbones colectados presentan un bajo tenor de exinitas; sin embargo, puede apreciarse una disminución sensible de las esporinitas. Este maceral es igualmente sensible a la oxidación. El tenor tan bajo de inertinitas impide establecer el efecto que sobre ellas ha tenido lugar, a causa de la meteorización.

#### Espectros de infrarrojo

En la figura 4 se muestran los espectros de infrarrojo obtenidos para los carbones, tanto frescos como alterados, correspondientes a los dos mantos analizados. Los espectros de los carbones frescos presentan las siguientes características sobresalientes:

— Predominio de las señales correspondientes al estiramiento C-H alifático, a aproximadamente  $2.925\text{ cm}^{-1}$ . Esta suele ser la señal más intensa del espectro, generalmente acompañada de otra muy cercana, a  $2.850\text{ cm}^{-1}$ .

— Señal aguda a aproximadamente  $1.610\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al estiramiento de enlaces C-C. Según Johnson y Cooney (1983) esta banda es originada por la presencia de radicales libres en el car-

Tabla 3.—Composición maceral de las muestras de carbón estudiadas

	Vitrinitas				Exinitas				Inertinitas			
	Colinita	Telinita	Vitrinita oxidada	Total vitrinitas <sup>1</sup>	Esporinitas	Resinitas	Otros	Total exinitas	Fusinita	Semi-fusinita	Esclerotinita	Total inertinitas
THV20P01	57,5	0,1	32,1	89,7	1,7	0,1	—	1,8	—	—	—	0
THV20P02	51,6	0,1	34,8	86,5	2,5	0,1	0,1	2,7	—	—	0,2	0,2
THV20G20	12,6	—	56,7	69,3	0,2	—	—	0,2	—	—	0,2	0,2
THV20G10	1,4	—	70,6	72,0	0,1	—	—	0,1	—	—	0,1	0,1
THV20G00	1,2	0,2	94,7	96,1	0,2	0,2	—	0,4	—	—	—	0
THV24P01	50,2	—	43,6	93,8	1,5	1,2	0,2	2,9	—	—	0,2	0,2
THV24P02	65,5	—	30,3	95,8	2,7	0,4	0,2	3,3	—	—	—	0
THV24G20	74,3	0,4	21,4	96,1	2,4	0,3	—	2,7	—	—	0,4	0,4
THV24G10	29,4	0,1	62,0	91,5	5,8	0,2	—	6,0	—	—	0,5	0,5
THV24G00	24,3	0,1	68,1	92,5	1,0	—	—	1,0	—	—	—	0

<sup>1</sup> = La suma de los macerales no totaliza 100 % a causa de la materia mineral.

Véase tabla 1 para conocer origen y ubicación de las muestras.

bón, antes que modificaciones en la longitud del enlace C-C.

— Banda ancha, moderadamente intensa a  $3.430\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al estiramiento de enlaces O-H, provenientes principalmente de agua, alcoholes, fenoles y ácidos carboxílicos.

Por su parte, los espectros de los carbones alterados manifiestan el siguiente conjunto de observaciones:

— La señal a  $3.400\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al estiramiento O-H es sobresaliente, a veces predominante en el espectro.

— Aparece una banda incipiente pero característica, aproximadamente a  $1.700\text{ cm}^{-1}$ , adosada a la señal de  $1.610\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al estiramiento de enlaces C=O. Esta señal está ausente en los espectros de las muestras frescas.

— Se aprecia pérdida de resolución en el conjunto de señales de baja a moderada intensidad que aparecen entre  $1.000$  y  $1.500\text{ cm}^{-1}$ .

— Tiene lugar un importante incremento en la intensidad de la señal a  $1.610\text{ cm}^{-1}$  a medida que avanza la oxidación en la matriz del carbón.

Este conjunto de observaciones es consistente con la presencia de cambios composicionales importantes con la meteorización. Mediante espectroscopía de infrarrojo pueden seguirse de manera concertada los cambios, algo que no puede determinarse a partir de los parámetros derivados de los análisis inmediatos o los reológicos, que se modifican sustancialmente aún con niveles muy bajos de meteorización.

Se deduce, a partir de la información derivada de los espectros, que la meteorización ha generado, en ambos carbones, un aumento relativo en la cantidad

de agua y otras especies hidroxiladas (posiblemente fenoles y ácidos carboxílicos); a su vez aparecen grupos funcionales carbonilos en la estructura. En contrapartida, disminuyen de manera drástica los grupos alquílicos, con el consiguiente incremento relativo en estructura aromáticas. El número de radicales libres aumenta notablemente con la meteorización.

A diferencia de lo reportado por Jhonson y Cooney (1983) no se detectó ningún cambio periódico en la intensidad de la señal a  $1.600\text{ cm}^{-1}$ . Por el contrario, esta señal mostró un incremento sostenido conforme la meteorización procede; este hecho impidió utilizar la banda mencionada como señal de normalización del resto de las bandas de los espectros de infrarrojo, tal como llevaron a cabo Bouwman y Frericks (1980).

#### Composición de las cenizas

La composición inorgánica también manifiesta algunos cambios entre muestras frescas y naturalmente oxidadas (tabla 4). Se calculó el índice de sulfato SI (Lo y Cardott, 1995) en cada muestra; los valores de este índice (tabla 2) corroboran que las muestras de galería están meteorizadas. Sin embargo, el índice de sulfato se presenta como de poca utilidad en carbones que hayan manifestado algún grado de lixiviación de especies inorgánicas, pues la movilización del ión sulfato impide un cálculo apropiado del índice; esta situación se presenta en los valores del SI en las muestras del manto 24 (tabla 2).

Con la finalidad de establecer variaciones relativas en las concentraciones de los elementos, se normalizaron los valores respecto a sílice (tabla 5).

Este artificio matemático permite comparar de manera relativa las posibles pérdidas o ganancias de elementos; se acostumbra normalizar respecto a un elemento inmóvil en el proceso que se estudia. Sin embargo, es necesario resaltar que ni el Si ni los restantes elementos analizados es totalmente inmóvil, y menos en las condiciones de pH imperantes en el proceso de meteorización del carbón. Se escogió el Si debido a ser con mucho el elemento dominante en la composición de las cenizas.

De esta manera pueden observarse algunas tendencias. Los elementos Fe, K y P manifiestan empobrecimiento leve a importante, en los dos carbones; sin embargo, estas variaciones no son sistemáticas. En los carbones meteorizados tiene lugar un enriquecimiento perceptible de Ca, Mg, Cl, Mn y Na, mientras que el contenido de aluminio no se modifica de manera notable; el Ti se moviliza sólo en meteorización extrema. El azufre pirítico disminuye con la meteorización, mientras que el tenor de azufre sulfático se incrementa.

#### Comparación entre los dos mantos

Ambos mantos están alterados en aproximadamente la misma extensión, sin importar el contenido inicial de azufre en cada uno de ellos. Los análisis inmediatos no muestran diferencias en el alcance de la meteorización entre las muestras de las galerías, aunque los valores de la composición elemental permiten discriminar entre las muestras de la puerta de la galería y las internas.

La muestra más profunda de la galería G-24, correspondiente al carbón con bajo tenor de azufre, se halla prácticamente inalterada, cuando los parámetros determinantes son comparados con los obtenidos de las muestras de núcleos. Este resultado

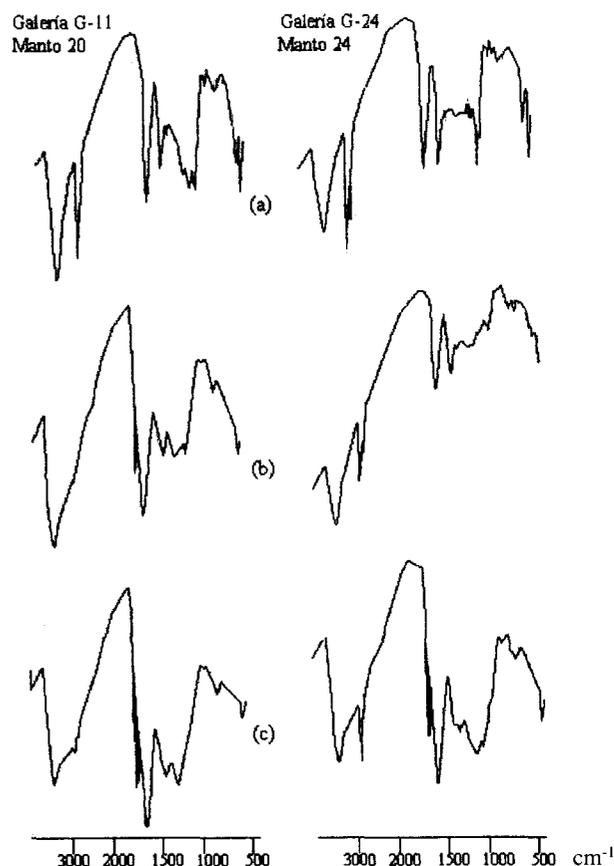


Fig. 4.—Espectros de infrarrojo de los carbones estudiados. La señal a 1.700  $\text{cm}^{-1}$ , atribuida a grupos carboxílicos, aparece sombreada en cada espectro.

marca una diferencia respecto a la muestra más profunda proveniente de la galería G-11, en la que el carbón presenta alto contenido de azufre, y en donde existen indicios importantes de meteoriza-

Tabla 4.—Concentración de los componentes inorgánicos mayoritarios en las cenizas

	SiO <sub>2</sub> * (± 2%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (± 1%)	TiO <sub>2</sub> (± 0,2%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (± 1%)	CaO (± 0,2%)	MgO (± 0,2%)	K <sub>2</sub> O (± 0,1%)	Na <sub>2</sub> O (± 0,1%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (± 0,05%)	MnO <sub>2</sub> (± 0,02%)	Cl (± 0,01%)
THV20P01	34	18	0,9	43	0,4	0,5	1,0	0,3	0,9	0,03	0,01
THV20P02	32	17	0,8	43	2,6	0,5	0,9	0,2	0,9	0,03	0,02
THV20G20	37	19	1,1	2	15,2	3,9	0,6	1,6	0,1	2,66	0,08
THV20G10	32	19	0,7	3	19,7	5,0	0,4	1,8	0,1	0,48	0,08
THV20G00	23	21	0,3	16	9,6	6,6	1,1	1,4	0,4	0,35	0,07
THV24P02	43	29	0,9	23	1,2	0,6	0,9	0,5	0,6	0,03	0,01
THV24P01	50	31	1,1	14	0,2	0,8	1,2	0,4	0,4	0,03	0,02
THV24G20	45	40	0,9	10	0,2	0,5	0,7	0,6	0,4	0,02	0,04
THV24G10	54	31	0,8	7	2,2	0,7	1,5	0,6	0,3	0,15	0,01
THV24G00	43	26	0,6	21	1,7	1,3	0,6	0,7	0,6	0,53	0,05

\* = Porcentajes calculados en base a cenizas.

Véase tabla 1 para conocer origen y ubicación de las muestras.

Tabla 5.—Valores de concentración de los componentes inorgánicos en carbón, normalizados respecto a sílice

	SiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> (± 0,06)	TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> (± 0,008)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> (± 0,06)	CaO/SiO <sub>2</sub> (± 0,008)	MgO/SiO <sub>2</sub> (± 0,008)	K <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> (± 0,006)	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> (± 0,006)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub> (± 0,008)	MnO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> (± 0,0002)	Cl/SiO <sub>2</sub> (± 0,0002)
THV20P01	1,00	0,53	0,026	1,26	0,012	0,015	0,029	0,009	0,026	0,001	0,0003
THV20P02	1,00	0,50	0,024	1,26	0,076	0,015	0,026	0,006	0,026	0,001	0,0006
THV20G20	1,00	0,56	0,032	0,06	0,447	0,115	0,018	0,047	0,003	0,078	0,0024
THV20G10	1,00	0,56	0,021	0,09	0,579	0,147	0,012	0,053	0,003	0,014	0,0024
THV20G00	1,00	0,62	0,009	0,47	0,282	0,194	0,032	0,041	0,012	0,010	0,0021
THV24P02	1,00	0,85	0,026	0,68	0,035	0,018	0,026	0,015	0,018	0,001	0,0003
THV24P01	1,00	0,91	0,032	0,41	0,006	0,024	0,035	0,012	0,012	0,001	0,0006
THV24G20	1,00	1,18	0,026	0,29	0,006	0,015	0,021	0,018	0,012	0,001	0,0012
THV24G10	1,00	0,91	0,024	0,21	0,065	0,021	0,044	0,018	0,009	0,004	0,0003
THV24G00	1,00	0,76	0,018	0,62	0,050	0,038	0,018	0,021	0,018	0,016	0,0015

Véase tabla 1 para conocer origen y ubicación de las muestras.

ción, evidenciada tanto por IR, como por los análisis inmediatos y el FSI.

Este resultado debe ser analizado con cautela, pues sugiere que en el carbón alto en azufre, la meteorización transcurre con mayor rapidez que en el carbón bajo en el elemento. Otra diferencia estriba en el cambio drástico entre carbones frescos y meteorizados en la galería G-11, en un entorno químico rico en azufre; en la galería G-24 los cambios son graduales (fig. 2).

Los espectros de infrarrojo correspondientes a las muestras alteradas (puertas de las correspondientes galerías) en ambos carbones no manifiestan diferencias importantes entre sí. Por consiguiente, al nivel de la información que aporta la espectroscopía de infrarrojo, no existe una diferencia significativa en el estilo de oxidación de la macroestructura orgánica del carbón, por la presencia de un mayor tenor de azufre, para altos niveles de alteración.

Sólo se aprecian diferencias significativas en el estilo de meteorización que exhiben ambos carbones, en las variaciones en la concentración de azufre pirítico, azufre orgánico, calcio, magnesio, manganeso, fósforo, sodio, cloro, potasio, hierro y aluminio. Los restantes parámetros evaluados: poder calórico, humedad, materia volátil y cenizas, no varían apreciablemente entre uno y otro manto.

Como se puede apreciar, son los parámetros inorgánicos los que muestran variaciones atribuibles a las diferencias significativas en la concentración de azufre de ambos carbones. Llama la atención el hecho de que en la mayoría de los casos, tiene lugar un mayor empobrecimiento o lixiviación de elementos en la muestra alterada respecto a la fresca: así, el carbón del manto 20, rico en azufre, al meteorizarse, manifiesta una mayor pérdida proporcional de azufre total, azufre pirítico, Fe, K y P, que el carbón pobre en azufre, del manto 24. Esta pérdida de elementos se refleja en la variación en el conte-

nido de cenizas, que es mayor en el carbón alto en azufre que en el de bajo azufre.

Sin embargo, no todos los constituyentes inorgánicos se comportan con mayor tendencia a la lixiviación o pérdida relativa en ambiente geoquímico de alto azufre, en la matriz del carbón durante la meteorización. Los elementos Ca, Mg, Mn, Na y Cl exhiben el comportamiento contrario, como lo muestran los valores de la tabla 5. Las especies sodio y cloro correlacionan bien en los carbones meteorizados, lo que permite deducir que ambas especies están combinadas químicamente en el carbón oxidado, como cloruro sódico. Este resultado ya se ha observado anteriormente en carbones alterados (Briceño, 1992). La correlación entre estas especies en los carbones frescos es mucho menor, lo que indica que la disposición original del sodio en el carbón no necesariamente está vinculada de manera exclusiva con NaCl, sino que puede hallarse en otro entorno químico, posiblemente en illita u otro alúmino-silicato. Sin embargo, con la meteorización, se forma esta sal, que se concentra por adsorción en el carbón meteorizado. No se excluye la presencia de carboxilatos de sodio, potasio y de otros metales (Teo *et al.*, 1982), sobre todo en muestras oxidadas.

Más difícil de explicar es la tendencia al enriquecimiento mostrada por las especies Ca, Mg y Mn. Estos iones bivalentes sólo pueden inmovilizarse, en la extensión que muestran los resultados obtenidos, si son precipitados como sulfatos, tipo yeso, bassanita, epsomita, etc. La presencia de yeso y alumbres complejos entre las eflorescencias del carbón del manto 20 (galería G-11), alto en azufre, está de acuerdo con la interpretación señalada. Al igual que en el caso del Na, no se excluye la posibilidad de formación de carboxilatos de calcio; se ha detectado oxalato cálcico insoluble en carbones (Martínez y Mora, 1991).

La disminución en el tenor de cenizas en la muestra colectada en la puerta de la galería G-11, corres-

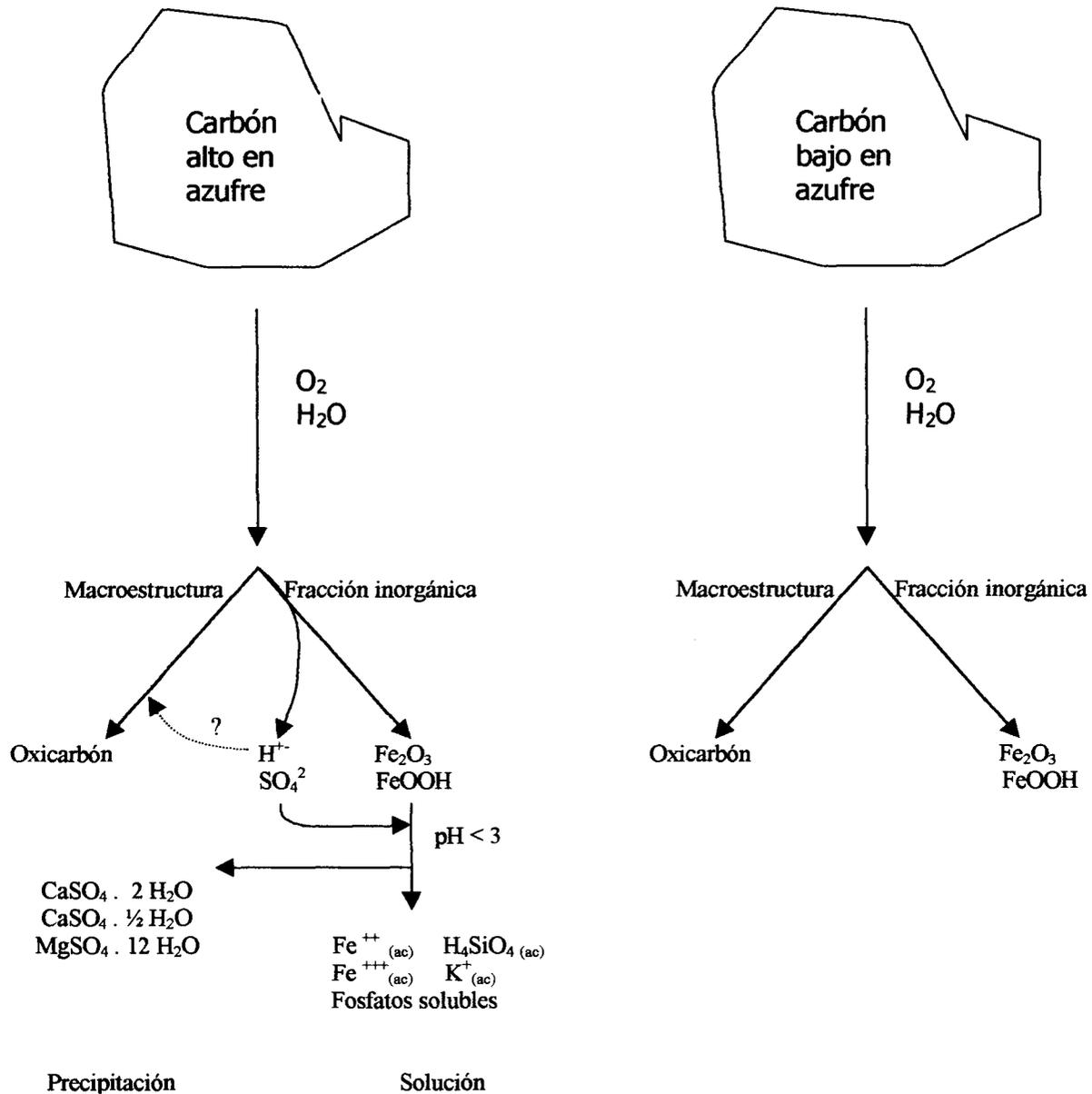


Fig. 5.—Esquema general del efecto del azufre sobre la meteorización del carbón, en las condiciones naturales de las galerías estudiadas.

pendiente al manto rico en azufre, constituye un resultado contrastante y que merece ser visto con detenimiento. Para esta muestra, altamente meteorizada, procedente de una capa con niveles altos de azufre, la concentración de material inorgánico ha disminuido en más de un 40 % respecto a la muestra fresca. La disminución en material inorgánico no es relativa, producto del incremento en algún otro constituyente, como humedad, hecho que puede percatarse al calcular el contenido de cenizas para las muestras sobre base seca (tabla 1). Por consi-

guiente, esta muestra ha sufrido una importante lixiviación de constituyentes inorgánicos durante el proceso de meteorización; este comportamiento no aparece reflejado en la muestra análoga del manto 24, que se halla meteorizado en igual extensión. El responsable de esta diferencia muy probablemente es el azufre, y este resultado está en concordancia con la pérdida del sistema de la mayor parte de los elementos constituyentes de las cenizas.

Se postula en el presente trabajo que el azufre participa activamente, a través de sus productos de

oxidación, en el proceso de remoción general de especies inorgánicas en el carbón, así como de la precipitación selectiva de sulfatos altamente insolubles (fig. 5). En contrapartida, el efecto de la presencia de altas concentraciones del elemento sobre la alteración de la matriz orgánica del carbón durante la meteorización, parece limitarse a un leve incremento en la cinética del proceso (al menos en las condiciones que imperan en las galerías estudiadas y para el rango del carbón utilizado); evidentemente, se requiere de estudios más detallados, usando biomarcadores y otros indicadores geoquímicos, para precisar mejor la posible influencia sobre la macromolécula del carbón.

### Conclusiones

El contenido de azufre no parece ser determinante en la extensión de la meteorización alcanzada por el carbón, medida a través de los parámetros más sensibles a este proceso, que son los obtenidos a través del análisis inmediato.

No se detectó diferencias apreciables en la intensidad de la oxidación de la matriz macromolecular del carbón, para muestras con alto o bajo contenido en azufre. Este resultado parece apoyar la teoría de un mecanismo de oxidación eminentemente vía radicales libres. La oxidación del azufre y consecuente acidificación del medio acuoso inherente al carbón no afecta directamente el estilo de meteorización de la matriz orgánica.

Un mayor contenido en azufre en los carbones incrementa la extensión de la lixiviación de los elementos susceptibles a este comportamiento durante la meteorización del carbón. Los elementos S, Fe, P, K y Si se movilizan en mayor grado si el carbón presenta más azufre. A su vez, el alto tenor de azufre origina una mayor cantidad de ión sulfato, derivado de la oxidación y meteorización del carbón, lo que ocasiona enriquecimientos importantes en calcio, magnesio y manganeso.

### AGRADECIMIENTO

Este proyecto fue parcialmente financiado por el Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la UCV, a través del proyecto CDCH C-03.32.2274-1999. El analizador de Azufre Leco fue adquirido a través del proyecto CONICIT S1-2453.

### Bibliografía

- Bowman, R. y Freriks, I., (1980). Low temperature oxidation of a bituminous coal. Infrared spectroscopic study of samples from a coal pile. *Fuel*, 59: 315-322.
- Calemma, V., Iwanski, Rausa, R. y Girardi, E. (1994). Changes in coal structure accompanying the formation of regenerated humic acids during air oxidation. *Fuel*, 73: 700-706.
- De Smith, B. (1992). Environmental impact of coal mining and other mineral species. *ITC Journal*, 1992-2: 143-147.
- Itay, M., Hill, C. y Glasser, D. (1989). A study of the low temperature oxidation of coal. *Fuel Processing Technology*, 21: 81-97.
- Johnson, R., y Cooney, R. (1983). The effect of weathering on the 1.600 cm<sup>-1</sup> band of bituminous coal. *Australian J. Chem.*, 36: 2549-2554.
- Khan, R., Usman, R., Newton, E., Ber, S. y Chisholm, W. (1988). ESR spectroscopic study on the chemistry of coal oxidation. *Fuel*, 67: 1668-1673.
- Kister, J., Guiliano, M., Mille, G. y Dou, H. (1988). Changes in the chemical structure of low rank coal after low temperature oxidation or demineralization by acid treatment. *Fuel*, 67: 1076-1082.
- Lo, H. y Cardott, B. (1995). Detection of natural weathering of Upper McAlester coal and Woodford Shale, Oklahoma, USA. *Organic Geochem.*, 22: 73-83.
- Marchioni, D. (1983). The detection of weathering in coal by petrographic, rheologic and chemical methods. *International J. Coal Geol.*, 2: 231-259.
- Martínez, M. y Mora, A. (1991). Evidencias de afinidad orgánica del calcio en carbones del Frente de Montañas de Guárico, Venezuela. *Acta Científica Venezolana*, 42: 100-101.
- Martínez, M. y Escobar, M. (1995). Effect of coal weathering on some geochemical parameters. *Organic Geochem.*, 23: 253-261.
- Pisupati, S. y Scaroni, A. (1993). Natural weathering and laboratory oxidation of bituminous coals: organic and inorganic structural changes. *Fuel*, 72: 531-542.
- Renton, J., Stiller, A. y Rymer, T. (1989). The acid-producing potential of various rock units associated with the mining of coal. *Mining Sci. & Technol.*, 9: 137-147.
- Teo, K., Finora, S. y Leja, J. (1982). Oxidation states in surface and buried coal from the Fording River deposit. *Fuel*, 61: 71-76.
- Yoshida, T. y Maekawa, Y. (1986). The behavior of methylene groups in coal during heat treatment and air-oxidation. *Fuel Processing Technology*, 14: 57-66.
- Zaihua, L., Daoxian, Y. y Zhaoli, S. (1991). Effect of coal mine waters of variable pH on Springwater Quality: A case study. *Environmental Geol. Water Sci.*, 17: 219-225.

Recibido el 12 de marzo de 2000.  
Aceptado el 18 de agosto de 2000.