

## CONCENTRACIÓN DE Ge, As y Hg EN CARBONES DEL NOROESTE DE VENEZUELA

### CONCENTRATION OF Ge, As AND Hg IN COALS FROM THE NORTHWEST OF VENEZUELA

**Arnoldo González<sup>1,3</sup>, Grony Garbán<sup>2</sup>, Manuel Martínez<sup>2</sup> y Maria A. Álvarez<sup>3\*</sup>**

(1) Instituto Pedagógico Rafael Alberto Escobar Lara, Departamento de Química, UPEL,  
Av. Las Delicias, Maracay 2101 - Venezuela

Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, (2) Instituto de Geoquímica,

(3) Centro de Química Analítica, Los Chaguaramos, Caracas 1041-A, Venezuela

\*autor de contacto (e-mail: maria.alvarez@ciens.ucv.ve)

*Recibido: 18/01/2011 - Evaluado: 28/02/2011 - Aceptado: 04/04/2011*

#### RESUMEN

Se determinó la concentración de Ge, As y Hg en muestras de carbones venezolanos provenientes de los estados Falcón y Lara, aplicándose un procedimiento de preconcentración para la detección de Ge y As y detección mediante ET AAS. El Hg fue determinado mediante CV AFS. La exactitud y precisión de las metodologías de análisis fue evaluada empleando el material certificado de referencia SARM-19. Los contenidos promedios determinados, 0,2, 2,7 y 0,18  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Ge, As y Hg respectivamente, indican que los carbones analizados no se encuentran enriquecidos con Ge, y que su empleo como fuente de energía generaría un bajo impacto ambiental, de acuerdo a las emisiones de As y Hg. Asimismo, se encontró que el contenido de As disminuye en el carbón de acuerdo al nivel de madurez, siguiendo el orden: turba > lignito > bituminoso > antracita.

#### ABSTRACT

The concentrations of Ge, As y Hg were determined in Venezuelan coal samples from Falcón and Lara states, applying a preconcentration procedure to the detection of Ge and As by ET AAS. Hg was determined by CV AAS. The accuracy and precision of the analysis methodologies were determined using the coal certified reference material, SARM-19. The mean values determined, 0.2, 2.7 y 0.18  $\mu\text{g g}^{-1}$  for Ge, As and Hg respectively, indicated that the analyzed coal samples are not enriched with Ge, and that their employment as energy source would generate a low environmental impact, according to the emissions of As and Hg. It was also found that the content of As in analyzed coals decreases according to the mature level, following the order: peat > lignite > bituminous > anthracite.

Palabras clave: carbones venezolanos; germanio; arsénico; mercurio

Keywords: Venezuelan coals; germanium; arsenic; mercury

## INTRODUCCIÓN

El carbón es una fuente de energía fósil sólida, que se formó a partir de la carbonización de material vegetal hace millones de años. A partir de él, se genera el 39% de la energía eléctrica que consume el mundo (Sajwan et al., 2006; Wang et al., 2006; Papanicolaou et al., 2004).

La composición del carbón depende de su madurez y de las condiciones de carbonización (presión y temperatura) pero en general contiene C, O, S, N, Ca, Mg, Al, Ti, Fe y humedad, como componentes mayoritarios y elementos traza como el Hg, Cd, Pb, Ni, Cr, As, Ge, Bi, Sb, Se, entre otros (Wang et al., 2008; Adedosu et al., 2007; Yiwei et al., 2007; Qi et al., 2007; Richaud et al., 2000; Rađenoviæ, 2006). Estos elementos traza están presentes en las cenizas generadas durante la combustión del carbón, representado una posible fuente de elementos de interés económico, así como un factor de riesgo a la salud de los seres humanos.

El Ge es un elemento de elevado valor económico, y debido a sus propiedades semiconductoras, se emplea en la industria electrónica y en la elaboración de transistores, fibras ópticas, lentes y detectores para la región infrarroja del espectro (Moskalyk, 2004). El As se encuentra en pesticidas, herbicidas, tratamientos del cuero y la madera, en aleaciones de plomo, en pigmentos para pinturas y todavía se usa como dopante en semiconductores (Casarett et al., 2008). El Hg se emplea en la industria electrónica, producción de compuestos cloroalcalinos, manufacturas de plásticos, fungicidas, germicidas y en la fabricación de amalgamas odontológicas (Casarett et al., 2008; Chambers y Holliday, 1975).

El Ge, As y Hg se consideran elementos organófilos y calcófilos debido a su afinidad por el carbono y el azufre (Berstein, 1985; Yudovich y Ketris, 2005a; Yudovich y Ketris, 2005b) y se obtienen principalmente mediante su extracción de los principales sulfuros: la arsenopirita (FeAsS), germanita [(Cu<sub>3</sub>(Ge,Fe)S<sub>4</sub>] y el cinabrio (HgS) (Chambers y Holliday, 1975; Berstein, 1985). En el carbón, el contenido promedio de Ge, As y Hg es de 2,2 µg g<sup>-1</sup>, 8,3 µg g<sup>-1</sup> y 0,10 µg g<sup>-1</sup>, respectivamente (Ketris y Yudovich, 2009).

La acumulación de Ge en algunos mantos carboníferos asegura una fuente del elemento por muchos años (Moskalyk, 2004). La obtención de Ge mediante su extracción en carbones se realiza principalmente en países asiáticos, como China y Rusia, mientras que en Inglaterra, se recupera de las cenizas de carbón de las plantas de energía (Höll et al., 2006).

Por el contrario, la presencia de As y Hg en los carbones es indeseable, debido a los efectos tóxicos de ambos elementos para la salud humana (Casarett et al., 2008). El empleo de carbón con elevados niveles de As, ha producido casos de envenenamiento crónico, bien sea por el uso directo del carbón o debido a las emisiones de plantas termoeléctricas que emplean este combustible fósil como fuente de energía (Zheng et al., 1999; Wang et al., 2009). La preocupación por el Hg obedece a su elevada toxicidad, que puede causar daños neurológicos, ceguera, daños al material genético y defectos en el nacimiento (Casarett et al., 2008; Manahan, 2007). Se cree que más del sesenta por ciento del Hg liberado a la atmósfera proviene de la quema del carbón (Pacyna et al., 2006), y para el año 2050 su emisión se estima que aumente entre el 4 y el 94 por ciento, de las 2.480 toneladas emitidas en el año 2006, dependiendo de las tecnologías disponibles para el aprovechamiento del carbón (Streets et al., 2009).

A pesar del valor estratégico del Ge y de las importantes reservas carboníferas de Venezuela, la información de los niveles de Ge en carbones venezolanos es escasa, así como la de los niveles traza de elementos tóxicos presentes en ellos, como el As y el Hg. En trabajos previos Martínez et al. (2001), analizaron elementos traza en 78 muestras de carbón, provenientes de la Formación los Cuervos, Estado Táchira, Venezuela, encontrando un intervalo de concentraciones de 1-63 µg g<sup>-1</sup> de As. Esos carbones tienen un rango que oscila entre sub-bituminoso a bituminoso medio en volátil. En un trabajo más reciente Hackley et al. (2005), reportaron intervalos de concentraciones de 0,057-9,87, 0,004-71,3 y 0,03-20,2 µg g<sup>-1</sup> de Ge, As y Hg respectivamente, en

16 muestras de carbón de los estados Táchira, Mérida y Zulia, Venezuela, cuyo rango era bituminoso alto en volátil.

El propósito de este trabajo, fue contribuir al establecimiento de los niveles de Ge, As y Hg en carbones venezolanos de la Cuenca de Falcón y Lara. En esta región se cuenta con carbones de diferentes grados de madurez, todos depositados en medios cercanos al mar.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Equipos

La determinación simultánea de Ge y As se llevó a cabo con un espectrómetro de absorción atómica con atomización electrotérmica (ET AAS), marca Perkin Elmer, modelo SIMAA 6000. Este instrumento posee capacidad para la detección multielemental de hasta seis elementos, está equipado con un sistema de corrección de fondo Zeeman longitudinal y emplea hornos calentados transversalmente (THGA). El Fe y el Al se determinaron con un espectrómetro de absorción atómica con llama (FAAS), marca GBC, modelo Avanta. El Hg se analizó con un espectrómetro de fluorescencia atómica con vapor frío (CV-AFS), marca Analytik Jena, modelo Mercur, equipado con un automuestreador AS 52s. Los carbones fueron disueltos mediante digestión ácida asistida en digestor de microondas marca CEM, modelo MDS 2000, empleando envases ACV de 100 mL.

### Reactivos

En la digestión de las muestras se empleó ácido nítrico al 65% marca Fluka tetradestilado, peróxido de hidrógeno 30% marca Riedel de Haën, ácido fluorhídrico 48% marca Riedel de Haën tridestilado y ácido bórico 99,8% marca Riedel de Haën. En el tratamiento de preconcentración se empleó Triton X-114 marca Sigma-Aldrich, heptamolibdato de amonio (como  $\text{MoO}_3$ ) 81-83% marca ACS Reagent y permanganato de potasio 99,1% marca J.T. Baker. En el análisis químico se emplearon soluciones estándar de Ge, As y Hg de  $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$  marca Spex Certiprep, nitrato de paladio y nitrato de magnesio de  $10.000 \mu\text{g mL}^{-1}$ , marca Perkin Elmer, cloruro estañoso dihidratado 98,7% marca Fisher y ácido clorhídrico 37% marca Riedel de Haën tridestilado. El Material Certificado de Referencia de Carbón empleado fue el SARM-19. En la preparación de todas las muestras y soluciones se empleó agua desionizada de  $18 \text{ M}\Omega$ .

### Metodología

Origen de las muestras: Las muestras de carbón analizadas provienen de los estados Falcón y Lara, ubicados en la región noroccidental de Venezuela. Los carbones analizados de Falcón provienen estratigráficamente de diferentes unidades, que van de más viejos a más jóvenes: Formación Cerro-Pelado (subbituminoso a bituminoso, Mioceno, tres muestras), Formación Socorro (lignito, Mioceno Medio a Tardío, una muestra), Formación Urumaco (lignito, Mioceno Tardío, dos muestras). Además, se incluyó una turba holocena procedente de la zona Boca de Zorro. Los carbones de Lara son del Eoceno y su rango alcanza a antracita (una muestra) (Escobar y Martínez, 1993a; Escobar y Martínez, 1993b). En total, se analizaron ocho muestras, siete de ellas del estado Falcón, y una muestra del estado Lara (Figura 1).

Tratamiento de las muestras: Para su análisis, las muestras fueron pulverizadas y homogeneizadas y posteriormente, disueltas mediante digestión ácida asistida con digestor de microondas. Para ello, se pesaron 0,2 g de muestra de carbón, se le adicionó 4 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado y 1 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dejándose reaccionar la mezcla a temperatura ambiente por veinte minutos y luego fueron introducidas en el digestor de microondas y sometidas a la Etapa 1 del programa de digestión señalado en la Tabla 1. Posteriormente, se les agregó 4 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y se colocaron en ultrasonido por quince minutos y finalmente se añadió 0,5 mL de HF y se introdujeron nuevamente en el digestor de microondas, aplicándose las condiciones de la Etapa 2 del programa de digestión (Tabla 1). Este procedimiento permitió la digestión completa de las muestras. Una vez terminado el proceso, se les añadió 5 mL de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  al 5% m/v y fueron aforadas a un volumen final de 50 mL.

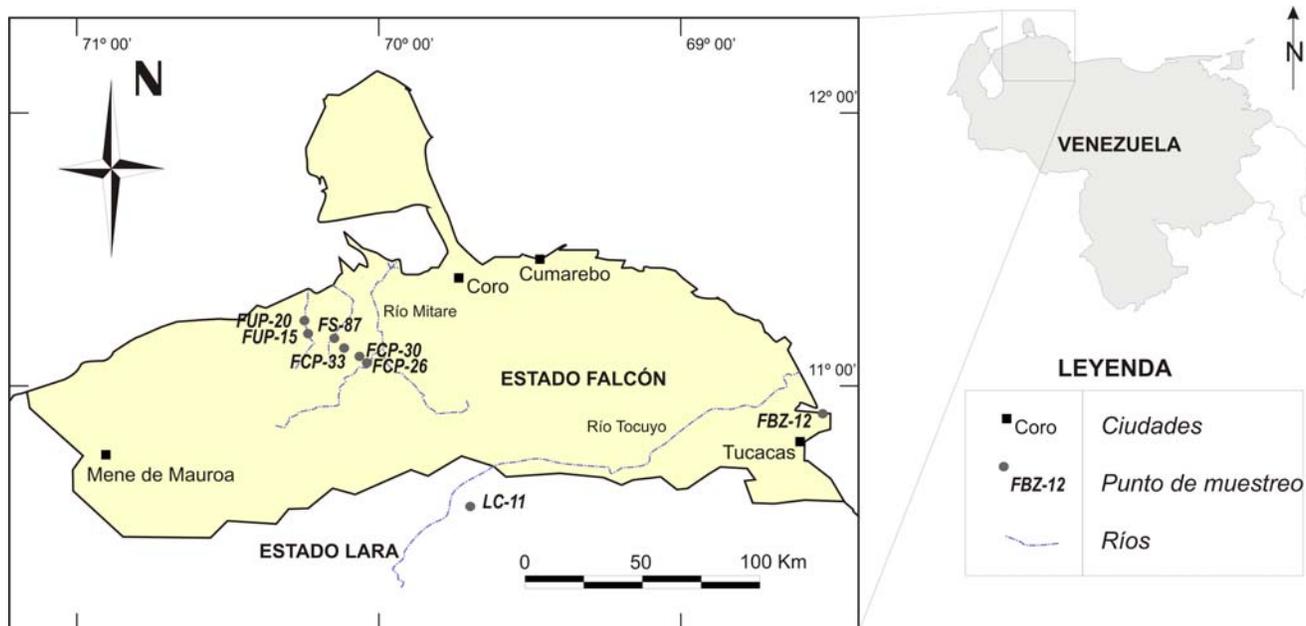


Fig. 1: Ubicación de la zona de estudio y puntos de colección de muestras.

Tabla 1: Programa de digestión de carbones en digestor de microondas

Pasos	Etapa 1			Etapa 2		
	1	2	3	1	2	3
Potencia (W)	440	440	440	440	440	440
Presión (psi)	100	150	180	100	150	180
Tiempo (min.)	15	15	15	15	15	20
Permanencia (min)	10	10	10	10	10	15

Procedimiento de preconcentración de Ge y As: Después de su disolución, las muestras fueron sometidas a un procedimiento de preconcentración mediante la extracción en el punto de niebla (Cloud Point Extraction, CPE), la cual fue optimizada en un trabajo previo (González, 2010). En la extracción por CPE, los elementos acomplejados a un pH apropiado, se extraen en las micelas de un surfactante no iónico que precipita a una temperatura micelar crítica, preconcentrando a los elementos (Constantine, 2002; Silva et al., 2006). Para la preconcentración simultánea de Ge y As, las muestras de carbón, una vez disueltas, fueron sometidas a un proceso de oxidación con permanganato de potasio, acomplejando posteriormente a los elementos con molibdato de amonio al 0,2% m/v a pH 2, en un medio de Triton X-114 al 0,3% m/v. La separación de las fases se produjo mediante el calentamiento en baño de agua a 45 °C por 15 min, separándose por centrifugación a 3500 rpm durante 10 min. Para la determinación por ET AAS, los extractos fueron diluidos con 1 mL de una solución de HNO<sub>3</sub> 0,1 %m/v y etanol al 20% v/v.

Determinación simultánea de Ge y As mediante ET AAS: El análisis simultáneo se realizó a una temperatura de pirólisis de 1.450 °C y una temperatura de atomizado de 2.450 °C, empleando la mezcla de 5µg de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> +3µg de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> como modificador químico. La cuantificación se realizó mediante curva de adición estándar. Los factores de preconcentración de la metodología fueron 9,5 y 10,9 para Ge y As respectivamente, y el límite de detección del método (LOD<sub>m</sub>) fue 0,016 µg g<sup>-1</sup> para ambos elementos, empleando 10 mL de muestra

disuelta de carbón. La exactitud se evaluó mediante el análisis por cuadruplicado del material certificado de referencia de carbón SARM-19, no encontrándose diferencias significativas entre los valores obtenidos y los certificados ( $P=0,05$ ). La reproducibilidad del método fue menor del 6%.

Determinación de Hg por CV-AFS: El análisis de Hg por CV-AFS se realizó a la longitud de onda de 253,7 nm empleando cloruro estañoso al 2% m/v en HCl al 10% v/v. El tiempo de carga de la muestra fue de 10 seg y el de reacción de 6 seg, integrándose la señal de intensidad por 27 seg. La determinación de Hg se realizó en la muestra, sin oxidación previa, mediante curva de calibración externa, obteniéndose un  $LOD_m$  de  $0,001 \mu\text{g g}^{-1}$ . La exactitud se evaluó mediante el análisis por cuadruplicado del material certificado de referencia de carbón SARM-19, no encontrándose diferencias significativas entre los valores obtenidos y los certificados ( $P=0,05$ ). La reproducibilidad del método fue menor al 13%.

Determinación de Fe y Al mediante FAAS: La exactitud se evaluó mediante el análisis por cuadruplicado del material certificado de referencia de carbón SARM-19, no encontrándose diferencias significativas entre los valores obtenidos y los certificados ( $P=0,05$ ). La reproducibilidad del método fue menor del 14%.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las concentraciones de los elementos obtenidas en los carbones analizados se muestran en la Tabla 2. El intervalo de concentraciones de Ge obtenido ( $0,016-0,31 \mu\text{g g}^{-1}$ ), fue menor que la determinada en algunos carbones de los estados Táchira, Mérida y Zulia (Hackley et al., 2005), e inferior a la concentración promedio en la corteza terrestre de ( $1 \mu\text{g g}^{-1}$ ) (Rouxel et al., 2006) y al promedio de Clarke para carbones ( $2,2 \mu\text{g g}^{-1}$ ) (Ketris y Yudovich, 2009), así como al contenido promedio de Ge en carbones de otros países (Xu et al., 2003) señalados en la Tabla 3. Entre los carbones más enriquecidos con Ge se destacan los de Lincang, Yunnan, SW China, que contienen en promedio  $850 \mu\text{g g}^{-1}$  de Ge, siendo uno de los depósitos más grandes de este elemento en el mundo (Hu et al., 2009).

Para el Hg, se obtuvieron concentraciones en el intervalo de  $0,12-0,25 \mu\text{g g}^{-1}$ , que se encuentran entre los valores reportados para carbones venezolanos (Hackley et al., 2005) y de otros países (Xu et al., 2003) y comparable al valor promedio de Hg de Clark en carbones ( $0,10 \mu\text{g g}^{-1}$ ) (Ketris y Yudovich, 2009).

El intervalo de concentraciones obtenido para el As ( $0,3 \mu\text{g g}^{-1}-8,0 \mu\text{g g}^{-1}$ ) se encuentra dentro de los niveles reportados para este elemento en carbones venezolanos (Martínez et al., 2001; Hackley et al., 2005) y en carbones de otros países (Xu et al., 2003) y es inferior al valor promedio de Clark ( $8,3 \mu\text{g g}^{-1}$ ) (Ketris y Yudovich, 2009).

Tabla 2: Ubicación, origen y valores de concentración de los elementos en las muestras de carbón de los estados Falcón y Lara, Venezuela<sup>a</sup>

Muestra	Coordenadas UTM	Origen/Tipo de carbón	Ge	As	Hg	Al	Fe
<b>Estado Falcón</b>							
FBZ-12	E581799, N1204600	Boca de Zorro / Turba	$< 0,016^b$	6,6	0,25	17,5	21,9
FUP-20	E363545, N1238991	Formación Urumaco / Lignito	0,11	7,9	0,25	9,8	13,7
FUP-15	E363557, N1238970	Formación Urumaco / Lignito	$< 0,016^b$	1,1	0,15	4,4	3,6
FS-87	E368260, N1234559	Formación Socorro / Lignito	0,13	3,6	0,18	3,3	17,4
FCP-26	E367890, N1224225	Fm. Cerro Pelado / Subbit. a bituminoso	$< 0,016^b$	1,1	0,12	3,2	6,8
FCP-30	E367865, N1224268	Fm. Cerro Pelado / Subbit. a bituminoso	0,31	0,9	0,23	7,4	8,5
FCP-33	E367880, N1224302	Fm. Cerro Pelado / Subbit. a bituminoso	$< 0,016^b$	0,3	0,15	1,4	2,5
<b>Estado Lara</b>							
FLC-11	E414772, N1132253	Quebrada Los Caballos / Antracita	0,20	0,4	0,13	2,9	7,4

<sup>a</sup>Concentraciones promedio ( $n=2$ ) expresadas en  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Ge, As y Hg y en  $\text{mg g}^{-1}$  para Al y Fe. <sup>b</sup>Límite de detección para Ge.

Tabla 3: Contenido promedio de Ge, As y Hg en carbones de algunos países ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

	Estados Unidos <sup>(a)</sup>	Inglaterra <sup>a</sup>	Australia <sup>a</sup>	China <sup>a</sup>	Venezuela	Otras cuencas <sup>a</sup>
Ge	6,6	6,8-5,1	6	0,40-1,95	0,057-9,87 <sup>b</sup>	0,5-50
As	14	1,5-18	1,5	9,9-21	0,004-71,3 <sup>b</sup> 1-63 <sup>c</sup>	0,5-80
Hg	0,18	0,2	0,1	-	0,03-20,2 <sup>b</sup>	0,02-1

<sup>a</sup> Xu et al. (2003); <sup>b</sup> Hackley et al. (2005); <sup>c</sup> Martínez et al. (2001)

Los bajos niveles de Hg y As obtenidos en las muestras analizadas, sugiere que el uso de estos carbones como fuente de energía, no generaría mayor impacto ambiental (Stern, 1986; Finkelman, 1999). Sin embargo, en general, son carbones altos en azufre, por lo que su uso puede estar condicionado por la concentración de este elemento.

La concentración de As obtenida en los carbones venezolanos analizados disminuye con la madurez del carbón, es decir: turba > lignito > bituminoso > antracita, lo que sugiere que el As es removido de los carbones conforme incrementa su madurez. Este resultado es el producto de la remoción paulatina del arsénico conforme progresa la maduración del carbón: el As orgánico es removido de la matriz del carbón (principalmente en las vitrinitas) por la inestabilidad y labilidad relativa del enlace As-C, a medida que incrementa la temperatura; el reordenamiento de la macroestructura orgánica va removiendo el arsénico (y muchos otros heteroátomos). Por otra parte, el As inorgánico, presente principalmente asociado a pirita o marcasita, es también removido de los sulfuros presentes con la recristalización de estos minerales, favorecida de igual manera por la temperatura. Los procesos diagenéticos terminan lixiviando el As de la matriz del carbón, aunque la proporción de la remoción depende también de la especiación del elemento (relación As(III)/As(V)) (Bowell, 2003).

Se han encontrado resultados similares en carbones de otras secuencias a nivel mundial (por ejemplo, en la cuenca del Ruhr, Yudovich y Ketris, 2005a). Sin embargo, en algunas cuencas geológicas norteamericanas no se detecta relación alguna entre el rango del carbón y la concentración de As (Coleman y Bragg, 1990).

La concentración de elementos traza en los carbones se relaciona, en muchos casos, con las fases minerales presentes en él y en particular con la pirita y las arcillas (Gluskoter et al., 1977). Estas fases minerales fueron estimadas en los carbones estudiados mediante la determinación de la concentración de Fe y Al presente en los mismos, cuyos valores se muestran en la Tabla 2.

Se evaluaron las posibles correlaciones entre las concentraciones de los elementos (Ge, As, Hg, Fe y Al) tomando al coeficiente de Pearson como estadístico. En el caso de Ge, no se obtuvieron correlaciones estadísticamente significativas ( $P=0,05$ ), probablemente debido a la reducida cantidad de datos disponibles, ya que el elemento sólo fue determinado en cuatro muestras. Para el Hg se encontraron correlaciones significativas con el As y el Al ( $r=0,7813$  y  $r=0,8249$ , respectivamente) mostrando, asimismo, cierta asociación con el Fe ( $r=0,6823$ ). La correlación entre el Hg y el As sugiere que la distribución de estos elementos en los carbones se produce mediante procesos similares. Por otro lado, la asociación entre el Hg y el Al podría atribuirse a la retención del Hg por las arcillas, tal como se ha señalado (Yudovich y Ketris, 2005b). La ausencia de correlación encontrada entre el Hg y el Fe, sugiere que el contenido de pirita no afecta el comportamiento del Hg en los carbones, lo que concuerda con lo reportado en otros estudios (Zhang et al., 2009). Los resultados sugieren que, en la secuencia de carbones estudiados, la distribución de Hg está gobernada por las arcillas sobre la pirita.

Para el As se obtuvieron correlaciones significativas con el Al y Fe, las cuales indicarían la asociación del As con las arcillas y la pirita, respectivamente. En carbones chinos Du et al. (2009), encontraron correlaciones positivas del As con el Fe y S, que fueron atribuidas a la presencia de sulfuros minerales en los carbones. La correlación encontrada entre el Fe y As puede explicarse por la actividad bacteriana durante la génesis de los carbones, que cataliza la reducción de los iones sulfato a sulfuro, induciendo la precipitación de Fe como sulfuro de hierro

(pirita) acarreado al As (arsenopirita). El sulfato es el segundo anión en importancia en el agua de mar y la presencia de importantes cantidades de pirita en los carbones del norte de Venezuela (Falcón, Guárico y Anzoátegui) reflejan una influencia marina y de alta salinidad en sus paleoambientes de depositación (Escobar y Martínez, 1993a).

## CONCLUSIONES

Los carbones analizados, provenientes de las cuencas de los estados Falcón y Lara, no representan un valor económico para la explotación de Ge, pero su empleo como combustible fósil no representaría un impacto ambiental de Hg y As en sus emisiones, aunque sí para azufre. Los niveles de concentración de As son notablemente mayores en los carbones más jóvenes, dentro de la secuencia estudiada para la cuenca de Falcón. Impacto ambiental"

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la UCV, CDCH-PG-03-00-6566-2006.

## REFERENCIAS

Adedosu, T.A.; Adedosu H.O.; Adebisi F.M. (2007); *Geochemical and mineralogical significance of trace metals in Benue Trough Coal, Nigeria*. Journal of Applied Sciences: 7(20), 3101-3105.

Berstein, L. (1985); *Germanium geochemistry and mineralogy*. Geochimica et Cosmochimica Acta: 49, 2409-2422.

Bowell, R. (2003); *The influence of speciation in the removal of arsenic from mine water*. Land Contamination & Reclamation: 11(2), 231-238.

Casarett, L.J.; Klaassen, C.D.; Doull, J. (2008); *Casarett & Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons*, 7 ed, McGraw-Hill Professional, 1280p.

Chambers, C.; Holliday, A. (1975); *Modern inorganic chemistry*, Rhadon, 352p

Coleman, S.L.; Bragg, L.J. (1990); *Distribution and mode of occurrence of arsenic in coal*. In *Recent Advances in Coal Geochemistry*, (L.L. Chyi and C.L. Chou, eds.), pp. 13-26. Special Paper 248. Geological Society of America, Boulder, Colorado.

Constantine, S. (2002); *Micelle-mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis*. Trends in analytical chemistry: 21(5), 343-355.

Du, G.; Zhuang, X.; Querol, X.; Izquierdo, M.; Alastuey, A.; Moreno, T.; Font, O. (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.

Escobar Navarro, M.E.; Martínez Santana, M. (1993a); *Características geoquímicas y petrográficas de los principales yacimientos carboníferos venezolanos*. Interciencia: 18(1), 10-15.

Escobar Navarro, M.E.; Martínez Santana, M. (1993b); *Los depósitos de carbón en Venezuela*. Interciencia: 18(5), 224-229.

Finkelman, R. (1999); *Trace elements in coal: Environmental and Health significance*. Biological Trace Element Research: 67(3), 197-204.

- González, A. (2010); Optimización de una metodología de preconcentración y determinación simultánea de Ge y As mediante CPE-ETAAS. Aplicación a muestras de carbón venezolano. Tesis de Maestría, Universidad Central de Venezuela.
- Gluskoter, P.; Ruch, R.; Miller, W.; Cahill, R.; Dreher, G.; Kuhn, J. (1977); *Trace elements in coal: Occurrence and distribution*. Illinois Geological Survey: 49, 154 p.
- Hackley, P.C.; Warwick, P.D.; González, E. (2005); *Petrology, mineralogy and geochemistry of mined coals, western Venezuela*. International Journal of Coal Geology: 63(1-2), 68-97.
- Höll, R.; Kling, M.; Schroll, E. (2006); *Metallogenesis of germanium-A review*. Ore Geology Reviews: 30(3), 145-180.
- Hu, R.; Qi, H.; Zhou, M.; Su, W.; Bi, X.; Peng, J.; Zhong, H. (2009); *Geological and geochemical constraints on the origin of the giant Lincang coal seam-hosted germanium deposit, Yunnan, SW China: A review*. Ore Geology Reviews: 36(1), 221-234.
- Ketris, M.P.; Yudovich, Ya.E. (2009); *Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals*. International Journal of Coal Geology: 78(2), 135-148.
- Manahan, S.E. (2007); *Introducción a la química ambiental*, 7 ed., España, Reverté, 725p.
- Martínez, M.; Escobar, M.; Esteves, I.; López, C.; Galarraga, F.; González, R. (2001); *Trace elements of Paleocene Táchira coals, southwester Venezuela: a geochemical study*. Journal of South America Earth Science: 14(4), 387-399.
- Moskalyk, R. (2004); *Review of germanium processing worldwide*. Minerals Engineering: 17(3), 393-402.
- Pacyna, E.G.; Pacyna, J.M.; Steenhuisen, F.; Wilson, S. (2006); *Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000*. Atmos. Environ.: 40(22), 4048-4063.
- Papanicolaou, C.; Kotis, T., Foscolos, A.; Goodarzi, F. (2004); *Coals of Greece: a review of properties, uses and future perspectives*. International Journal of Coal Geology: 58(3), 147-169.
- Qi, H.; Hu, R.; Zhang, Q. (2007); *Concentration and distribution of trace elements in lignite from the Shengli Coalfield, Inner Mongolia, China: Implications on origin of the associated Wulantuga Germanium Deposit*. International Journal of Coal Geology: 71 (2/3), 263-275.
- Rađenoviæ, A. (2006); *Inorganic Constituents in Coal*. Kem. Ind.: 55(2), 65-71.
- Richaud, R.; Lachas, H.; Healey, A.E.; Reed, G.P.; Haines, J.; Jarvis, K.E.; Herod, A.A.; Dugwell, D.R.; Kandiyoti, R. (2000); *Trace element analysis of gasification plant by ICP-MS: validation by comparison of results from two laboratories*. Fuel: 79(9), 1077-1087.
- Rouxel, O.; Galy, A.; Elderfield, H. (2006); *Germanium isotopic variations in igneous rocks and marine sediments*. Geochimica et Cosmochimica Acta: 70 (13), 3387-3400.
- Sajwan, K.; Twardowska, I.; Punshon, T.; Alva, A. (2006); *Coal Combustion Byproducts and Environmental Issues*. Springer Publishers, New York, USA. 242p.
- Silva, M.; Cerutti, E.; Martinez, L. (2006); *Coupling Cloud Point Extraction to Instrumental Detection Systems for Metal Analysis*. Microchimica Acta: 155(3-4), 349-364.

Stern, A. (1986); *Air Pollution*. Academic Press, Orlando, Florida, USA, 483p.

Streets, D.G.; Zhang, Q.; Wu, Y. (2009); *Projections of Global Mercury Emissions in 2050*. *Environmental Science and Technology*: 43(8), 2983-2988.

Wang, J.P.; Maddalena, R.; Zheng, B.; Zai, C.; Liu, F.; Ng, J.C. (2009); *Arsenicosis status and urinary malondialdehyde (MDA) in people exposed to arsenic contaminated-coal in China*. *Environment International*: 35(3), 502-506.

Wang, J.; Yamada, O.; Nakazato, T.; Zhang, Z.; Suzuki, Y.; Sakanishi, K. (2008); *Statistical analysis of the concentrations of trace elements in a wide diversity of coals and its implications for understanding elemental modes of occurrence*. *Fuel*: 87(10-11), 2211-2222.

Wang, M.; Zheng, B.; Wang, B.; Li, S.; Wu, D.; Hu, J. (2006); *Arsenic concentrations in Chinese coals*. *Science of the Total Environment*: 357(1-3), 96-102.

Xu, M.; Yan, R.; Zheng, C.; Qiao, Y.; Han, J.; Sheng, C. (2003); *Status of trace element emission in a coal combustion process: a review*. *Fuel Processing Technology*: 85(2), 215-237.

Yiwei, C.; Gujian, L.; Yanming, G.; Jianli, Y.; Cuicui, Q.; Lianfei, G. (2007); *Release and enrichment of 44 elements during coal pyrolysis of Yima coal, China*. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*: 80(2), 283-288.

Yudovich, Ya.; Ketris, M. (2005a); *Arsenic in coal: a review*. *International Journal of Coal Geology*: 61(3-4), 141-196.

Yudovich, Ya.; Ketris, M. (2005b); *Mercury in coal: a review Part 1. Geochemistry*. *International Journal of Coal Geology*: 62(3), 107-134.

Zheng, B.; Ding, Z.; Huang, R.; Zhu, J.; Yu, X.; Wang, A.; Zhou, D.; Mao, D.; Su, H. (1999); *Issues of health and disease relating to coal use in southwestern China*. *International Journal of Coal Geology*: 40(2-3), 119-132.

Zhang, C.; Chen, G.; Chao, Y.J.; Cao, N. (2009); *Occurrence and correlation of mercury and sulfur in Liuzhi and Zunyi coals*. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*: 37(1), 1-5.

