

**DETERMINACIÓN DEL APORTE DE FUENTES A LA CONTAMINACIÓN
DEL AIRE POR MATERIAL PARTICULADO EN EL ÁREA MINERA DEL
CERREJÓN (LA GUAJIRA, COLOMBIA) A TRAVÉS DEL MODELO DE
RECEPTOR CMB**

ROBERTO ELIECER ROJANO ALVARADO

**DETERMINACIÓN DEL APOORTE DE FUENTES A LA CONTAMINACIÓN DEL AIRE
POR MATERIAL PARTICULADO EN EL ÁREA MINERA DEL CERREJÓN (LA
GUAJIRA, COLOMBIA) A TRAVÉS DEL MODELO DE RECEPTOR CMB**



Trabajo de grado para optar al título de Doctor en Ingeniería Ambiental

Por:

Roberto Eliecer Rojano Alvarado
roberto.rojano@udea.edu.co

Director(a)
Ph.D. Gloria Restrepo

Grupo de Investigación Procesos Físicos químicos aplicados
PFA

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería
Doctorado en Ingeniería Ambiental

Medellín, Junio 11 de 2017

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABLA	11
RESUMEN.....	14
ABSTRACT	22
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	32
1.1. GENERALIDADES	32
1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	38
1.3 ANTECEDENTES	43
1.3.1 Contaminantes particulados en minería de carbón a cielo abierto.....	43
1.3.2 Caracterización de partículas PM ₁₀ en minería de carbón a cielo abierto.....	45
1.3.3 Perfil de fuente de partículas PM ₁₀ en minería de carbón a cielo abierto	49
1.3.4 Modelo de receptor de material particulado	50
1.4 OBJETIVOS.....	53
1.4.1 Objetivo general	53
1.4.2 Objetivos específicos	53
CAPITULO II: MARCO TEORICO	55
2.1 EL MATERIAL PARTICULADO	55
2.1.1 Clasificación del material particulado.....	57
2.1.2 Componentes químicos principales	62
2.2 IMPACTOS DEL MATERIAL PARTICULADO	68
2.2.1 Impactos sobre la salud.....	68
2.2.2 Impactos sobre los cuerpos de agua	73
2.2.3 Impactos sobre la visibilidad	73
2.2.4 Impactos sobre los materiales	75
2.2.5 Impactos sobre el clima.....	77
2.2.6 Elementos traza y salud.....	78
2.2.7 Impactos en la salud pública de la minería de carbón a cielo abierto.....	79
2.2.9 Impactos a la calidad de aire de la minería a cielo abierto.....	80
2.3 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE MATERIAL PARTICULADO.....	83

2.4 MODELO DE RECEPTOR.....	87
2.5 PROCESO DE OBTENCIÓN DEL CARBÓN (MINA EL CERREJÓN)	89
CAPITULO III: METODOLOGÍA	93
3.1 DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO	93
3.2 DATOS METEOROLÓGICOS	95
3.2.1 Validación de los datos.....	97
3.2.2 Comportamiento horario de las variables meteorológicas	99
3.2.3 Comportamiento diario de las variables meteorológicas	99
3.2.4 Uso de variables meteorológicas para estimar las contribuciones locales de PM ₁₀	100
3.2.5 Estimación de parámetros meteorológicos.....	100
3.3 ELECCIÓN DEL TAMAÑO DEL MATERIAL PARTICULADO DE ESTUDIO... ..	102
3.4 ELECCIÓN DE LAS ESTACIONES DE MUESTREO RECEPTOR	103
3.5 MUESTREADORES DE TSP Y PM ₁₀ EN RECEPTORES	105
3.6 ELECCIÓN DE LOS PUNTOS DE MUESTREO EN FUENTE	107
3.7 MUESTREADORES DE PM ₁₀ EN FUENTES.....	110
3.8 CONFIGURACIONES DEL MUESTREO EN LAS FUENTES DE MINERÍA A CIELO ABIERTO.	112
3.9 PERIODOS DE MUESTREO EN FUENTE Y RECEPTOR.....	115
3.9.1 Campaña de sequía (verano) y lluvia (invierno), en las estaciones.....	115
3.9.2 Campaña de sequía (verano) y lluvia (invierno) en las fuentes	116
3.10 SELECCIÓN Y MANEJO DE FILTROS PARA EL MUESTREO Y ANÁLISIS EN RECEPTORES Y FUENTES	116
3.11 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL MATERIAL PARTICULADO PM ₁₀	118
3.11.1 Preparación del filtro.....	118
3.11.2 Análisis elemental de filtros de teflón	118
3.11.3 Análisis elemental de filtros de cuarzo	122
3.11.4 Análisis de iones en filtros de cuarzo.....	124
3.11.5 Determinación de carbono orgánico (CO) y carbono elemental (EC).....	124
3.11.6 Estimación de la incertidumbre	128
3.12 APOORTE DE PM ₁₀ POR FUENTES EN LA ZONA MINERA.....	130
3.13 ANÁLISIS y CÁLCULO DE LOS DATOS METEOROLÓGICOS, DE CONCENTRACIONES TSP Y PM ₁₀ Y CONTRIBUCIÓN DE PM ₁₀	131

3.14 EVALUACIÓN DE LA NORMA Y LAS DIRECTRICES INTERNACIONALES	132
CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	134
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA VARIACIÓN ESPACIAL, TEMPORAL y RELACIONES ENTRE LAS VARIABLES METEOROLÓGICAS EN LA ZONA MINERA	134
4.1.1 Caracterización meteorológica de los vientos	136
4.1.2 Caracterización meteorológica de la temperatura	141
4.1.3 Caracterización meteorológica de la humedad relativa	144
4.1.4 Caracterización meteorológica de las precipitaciones	147
4.2 EVALUACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN ESPACIAL Y TEMPORAL DE LAS CONCENTRACIONES DE TSP y PM₁₀ EN LA MINA EL CERREJON	152
4.2.1 Concentraciones anuales de TSP y PM ₁₀	152
4.2.2 Concentraciones mensuales de TSP y PM ₁₀	157
4.2.3. Correlación de TSP y PM ₁₀ para sitios pareados	159
4.2.4 Relación y distribución de masas	162
4.2.5 Tendencias a largo plazo de TSP y PM ₁₀	164
4.2.6 Efectos de las variables meteorológicas	165
4.2.7. Cumplimiento de la norma Nacional e Internacional	170
4.3 COMPOSICION QUIMICA DEL MATERIAL PARTICULADO PM₁₀ EN LA MINA EL CERREJON	175
4.3.1 Concentración partículas PM ₁₀ en equipos sin escobillas	176
4.3.2 Composición elemental del material particulado PM ₁₀	179
4.3.3 Iones y cationes en receptores	190
4.3.4 Carbono orgánico y carbono elemental en receptores	198
4.3.5 Masa y caracterización de PM ₁₀ en fuentes	205
4.4 CONTRIBUCION DE FUENTE DE PM₁₀	217
4.4.1 Ejecución del modelo balance químico de masa	218
4.4.2 Resultados del modelo balance químico de masa	224
4.4.3. Validación del modelo CMB	239
5. CONCLUSIONES	249
5.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS VARIABLES METEOROLÓGICAS EN LA ZONA MINERA	249

5.2 DISTRIBUCIÓN ESPACIAL Y TEMPORAL DE LAS CONCENTRACIONES DE TSP y PM₁₀ EN LA MINA EL CERREJON.	251
5.3 COMPOSICION QUIMICA DEL MATERIAL PARTICULADO PM₁₀	252
5.4 CONTRIBUCION DE FUENTE DE PM₁₀	255
5.5 VALIDACION DE LA APLICACIÓN DEL CMB	257
6. RECOMENDACIONES	259
7. PRODUCTOS ASOCIADOS	261
PUBLICACIONES CIENTÍFICAS	261
8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	264
ANEXOS	302

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principales países productores de carbón a nivel mundial	33
Figura 2. Producción de carbón en la Mina el Cerrejón, periodo 2012 – 2016. Fuente: Investigador	38
Figura 3. Distribución de tamaños de partículas idealizada en la atmósfera	57
Figura 4. Distribución de tamaño del material particulado. Imagen traducida y adaptada de (USEPA, 2010).....	61
Figura 5 Deposición de la materia particulado en el sistema respiratorio.....	69
Figura 6. Dispersión y absorción de la luz por material particulado en la atmósfera. Imagen traducida y adaptada de (Malm, 1999).....	74
Figura 7. Emisiones de material particulado por actividad. Minas del departamento del Cesar, Norte de Colombia (MADS, 2013).	82
Figura 8. Generación de elementos inorgánicos y orgánicos, a través de varias fuentes que pueden ser urbanas, suburbanas e industriales. Figura adaptada de Banerjee et al. (2015).	83
Figura 9. Proceso de obtención del carbón. Mina el Cerrejón. (Cerrejón, 2014).....	90
Figura 10. Localización geográfica de la mina de carbón Cerrejón y las estaciones de monitoreo en La Guajira, ID estaciones BR es Barrancas; LA es Las Casitas; PT es Patilla; PV es Provincial y SS es Sol y sombra; (Panel izquierdo: modificado de Mapa de Colombia (orografía) .svg Wikipedia, https://goo.gl/Wg6Tzl , consultado 2016-03-02, DigitalGlobe 2016. http://www.earth.google.com , (consultado el 2017-03-10).	94
Figura 11. Topografía de la mina de carbón el Cerrejón, con las estaciones de monitoreo (rombos amarillos) y vías de acarreos (líneas rojas). Fuente autor.	94
Figura 12. Distribución espacial de las estaciones meteorológicas automáticas de la Red de Calidad de Aire del Cerrejón.....	97
Figura 13. Estructuración y evaluación de datos meteorológicos	98
Figura 14. Correlación entre las variables ambientales, estimada en la estación SS (velocidad y dirección de vientos) y las registradas en la estación Vivienda	101
Figura 15. Localización geográfica de la mina de carbón de Cerrejón y de las estaciones de monitoreo en La Guajira (región del Caribe de Colombia). Fuente google tierra v7.1.5.1557, 2016-03- 02, DigitalGlobe 2016. http://www.earth.google.com , consultado el 2017-03-10	104
Figura 16. Muestreadores de alto volumen TE-6070 y TE-5170 para la determinación de PM ₁₀ y TSP por método gravimétrico. Cortesía de Tisch Environmental, Inc.	106
Figura 17. Localización geográfica de las estaciones de muestreo de fuentes. Fuente google tierra v7.1.5.1557, 2016-03- 02, Digital Globe 2016. (http://www.earth.google.com , consultado el 2017-03-10).	110
Figura 18. Muestreador de bajo volumen MiniVol Tactical Air Sampler (TAS) para la determinación de PM ₁₀ por método gravimétrico. Cortesía de Airmetrics.	111

Figura 19. Rosa de dirección de viento para cada una de las estaciones, periodo 2012 - 2016, zona minera el Cerrejón. Las columnas de la figura, se trazan en coordenadas polares.....	136
Figura 20. Frecuencias de dirección de viento y variación de la velocidad del viento para todas las estaciones, periodo 2012 - 2016, zona minera el Cerrejón.	138
Figura 21. Matriz de correlación de velocidad del viento para las estaciones BR, LC y PV, periodo 2012 - 2016, zona minera el Cerrejón.	139
Figura 22. Tendencias en el tiempo de los niveles anuales de velocidad del viento en la estaciones PV, BR y LC, periodo 2012 -2016.....	140
Figura 23. Vectores de dirección del viento en horas solares. Modelado con CALMET periodo.....	140
Figura 24. Comportamiento de la temperatura promedio mensual en las estaciones LC, BR y PV, periodo 2012 -2016. Fuente: Autor.....	142
Figura 25. Matriz de correlación de temperatura para las estaciones BR, LC y PV, periodo 2012 - 2016, zona minera el Cerrejón.....	143
Figura 26. Tendencias en el tiempo de los niveles anuales de temperatura en la estación PV, BR y LC, periodo 2012 -2016.....	144
Figura 27. Comportamiento de la Humedad relativa mensual en las estaciones LC, BR y PV, periodo 2012 -2016.	145
Figura 28. Matriz de correlación de Humedad relativa para las estaciones BR, LC y PV, periodo 2012 - 2016, zona minera el Cerrejón.	146
Figura 29. Tendencias en el tiempo de los niveles anuales de humedad relativa en la estación PV, BR y LC, periodo 2012 -2016. Fuente: Autor.....	147
Figura 30. Comportamiento de la precipitación mensual en las estaciones LC, BR y PV, periodo 2012 -2016. Fuente: Autor.....	148
Figura 31. Matriz de correlación de las precipitaciones para las estaciones BR, LC y PV, periodo 2012 - 2016, zona minera el Cerrejón.	149
Figura 32. Tendencias en el tiempo de los niveles anuales de precipitación en la estación PV, BR y LC, periodo 2012 -2016. Fuente: Autor.....	150
Figura 33. Boxplot de las concentraciones TSP y PM₁₀ en las cinco estaciones. Periodo 2012 -2016. Las cajas muestran la mediana (línea media de la caja) el intervalo de confianza (superior e inferior del 95%), el cuartil superior (25%) y el inferior (75%), los promedios y los valores máximos y mínimos.....	153
Figura 34. Serie de tiempo de las concentraciones diarias de todas las estaciones en estudio para el periodo comprendido entre los años 2012 al 2016.....	155
Figura 35. Serie de tiempo de las concentraciones mensuales de TSP y PM₁₀, para las estaciones en estudio en el periodo comprendido entre los años 2012 y 2016. (BR: Barrancas; LC: Las Casitas; PT: Patilla; PR: Provincial; SS: Sol y sombra).....	158
Figura 36. La correlación TPS_i vs. PM_{10i} entre estaciones de monitoreo emparejadas (i y j = BR: Barrancas LC: Las Casitas PT: Patilla PV: Provincial, SS: Sol y sombra).....	160
Figura 37. Diagrama polar bivalente de las concentraciones de PM₁₀ y TSP (µg/m³), en la mina de El Cerrejón en el período 2012 - 2016 (BR: Barrancas, LC: Las Casitas; PT: Patilla).....	167

Figura 38. Diagrama polar bivalente de las concentraciones de PM₁₀ y TSP (µg/m³) en la mina de El Cerrejón en el período 2012 - 2016 (PT: Patilla, SS: Sol y sombra).....	168
Figura 39. CPF de las concentraciones de PM₁₀ en los sitios de muestreo Provincial (PV), Barrancas (BR) y La Casitas (LC) en las concentraciones del 25^o y 75^o percentiles.....	170
Figura 40. Serie de tiempo entre las concentraciones de PM₁₀ medidos por los equipos Hi-Vol 6070-DVBL y Hi-Vol 6070, en las cinco estaciones (SS, LC, BR, PT PV).....	178
Figura 41. Concentración promedio de iones mayoritarios, intermedios y minoritarios en partículas PM10 en todas las estaciones. Mina el Cerrejón.	182
Figura 42. Variación temporal de las concentraciones iones mayoritarios: Na, Mg, Al, K y Ca en partículas PM10 en estaciones de monitoreo. BR: Barrancas LC: Las Casitas PT: Patilla PV: Provincial, SS: Sol y sombra.	184
Figura 43. Gráfica polar para la concentraciones de los iones mayoritarios SO₄²⁻Na⁺ y NH₄⁺, en las partículas PM₁₀ en la estación de monitoreo LC.	194
Figura 44. Variación temporal de concentraciones de iones mayoritarios SO₄²⁻, Na⁺ y NH₄⁺, en partículas PM₁₀ en las estaciones de monitoreo. BR: Barrancas LC: Las Casitas PT: Patilla PV: Provincial, SS: Sol y sombra.	195
Figura 45. Regresión lineal entre aniones y cationes, presentes en PM₁₀ en todas las estaciones.	197
Figura 46. Regresión lineal entre carbono orgánico (OC) y carbono elemental (EC) presentes en PM₁₀. Todas las estaciones.	199
Figura 47. Variación temporal de las concentraciones de OC, EC y PM₁₀ en las estaciones de monitoreo: BR: Barrancas LC: Las Casitas PT: Patilla PV: Provincial, SS: Sol y sombra.	203
Figura 48. Grafico polar bivariado para las concentraciones medias de OC y EC, en las cinco estaciones.....	205
Figura 49. Perfil de fuentes para cuatro fuentes de minería de carbón a cielo abierto, en partículas PM₁₀.	209
Figura 50. Regresión lineal entre carbono orgánico (OC) y carbono elemental (EC) presentes en PM₁₀. Muestreo en fuentes.	212
Figura 51. Contribución aerosoles orgánicos secundarios al OC total, a partir de la relación OC y EC, en fuente y la estación de referencia (SS).	214
Figura 52. Promedio de la contribución estimada de PM₁₀, el periodo julio – noviembre de 2015. Estación BR.	225
Figura 53. Estimación de Contribución fuentes mineras. Estación Barrancas, periodo julio – noviembre de 2015.....	226
Figura 54. Promedio de la contribución estimada de PM₁₀, el periodo julio – diciembre de 2015. Estación PT.....	227
Figura 55. Estimación de Contribución fuentes mineras. Estación Patilla, periodo julio – noviembre de 2015.....	228
Figura 56. Promedio de la contribución estimada de PM₁₀, el periodo julio -diciembre de 2015. Estación LC.....	229
Figura 57. Estimación de Contribución fuentes mineras. Estación Las casitas, periodo julio – diciembre de 2015.....	230

Figura 58. Promedio de la contribución estimada de PM_{10}, el periodo julio -diciembre de 2015. Estación PV.....	231
Figura 59. Estimación de Contribución fuentes mineras. Estación Provincial, periodo julio – diciembre de 2015.....	232
Figura 60. Promedio de la contribución estimada de PM_{10}, en el periodo julio -diciembre de 2015. Estación SS.....	234
Figura 61. Estimación de Contribución fuentes mineras. Estación Sol y sombra, periodo julio – diciembre de 2015.....	235
Figura 62. Factor de enriquecimiento (FE), para elementos trazas de muestras de PM_{10}, en los sitios de muestreo: Barrancas (BR), La Casitas (LC), Patilla (PT), Provincial (PV) y Sol y sombra (SS).....	244
Figura 63. Diagrama polar CPF, para las estimaciones de fuentes de PM_{10}, en el percentil 95. Mina el Cerrejón.....	246

LISTA DE TABLA

Tabla 1. Los valores de partículas de diferentes regiones del mundo en/o cerca de una mina de carbón a cielo abierto.	44
Tabla 2 Resultados de estudios con aplicación de modelo de recetor en el mundo.	52
Tabla 3 Principales componentes del agua del mar. Relación másico entre los diferentes iones (X) y Na ⁺	63
Tabla 4. Compendio para análisis de elementos inorgánicos en partículas TSP y PM ₁₀ . (EPA, 1999a). Las siglas están por su nombre en inglés.	84
Tabla 5. Especificaciones de los sensores instalados en la estación meteorológica.....	96
Tabla 6. Localización y elevación de la red meteorológica del Cerrejón utilizada en esta investigación.	97
Tabla 7. Ubicación y elevación de los puntos de muestreos en la Mina el Cerrejón utilizados en esta investigación.....	105
Tabla 8. Inventario de emisión de PM ₁₀ desde actividades específica, Mina el Cerrejón .	108
Tabla 9. Ubicación y elevación de los puntos de muestreos de fuentes utilizados en esta investigación.	109
Tabla 10. Distancia máxima de ubicación de muestreadores por actividad específica, determinada en la Mina el Cerrejón.....	114
Tabla 11. Número de muestras de TSP y PM ₁₀ totales y analizadas de PM ₁₀ en la campaña 2012 - 2016.	116
Tabla 12. Límite mínimo de detección para análisis XFR en un Spectro X-Lab 2000. (Spectro, 1999).	120
Tabla 13. Rangos de temperaturas para detección de fracción de carbono Protocolo IMPORVE_A (DRI, 2005).	126
Tabla 14. Incertidumbre determinada para nueve muestras de carbono total en 10 filtros de receptores según el protocolo IMPORVE_A.	127
Tabla 15. Estándares de calidad de aire o lineamientos de contaminantes atmosféricos establecidos por el estado de Colombia (AQS-COL), Organización Mundial de la Salud (GDL-WHO), Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos de Norte América (AQS-USA), Comunidad Europea (AQS-EUR) y/o del estado de Ontario Canadá (AQS-CAN).....	133
Tabla 16. Resumen estadístico de los parámetros meteorológicos en la mina el Cerrejón.	151
Tabla 17. Resumen estadístico de las concentraciones másicas anuales de TSP y PM ₁₀ de 2012 a 2016. (BR: Barrancas, LC: Las Casitas, PT: Patilla, PV: Provincial, SS: Sol y sombra).....	156
Tabla 18. Promedios (desviación estándar) de las concentraciones de TSP y PM ₁₀ en las dos temporadas climática, Periodo 2012 - 2016. (BR: Barrancas, LC: Las Casitas, PT: Patilla, PV: Provincial, SS: Sol y sombra).....	157

Tabla 19. Coeficientes de correlación de Pearson entre los sitios de TPS_i vs. TPS_j, PM_{10i} vs. PM_{10j} y TPS_i vs. PM_{10i} entre estaciones de monitoreo emparejadas (i y j = BR: Barrancas LC: Las Casitas PT: Patilla PV: Provincial, SS: Sol y sombra).....	161
Tabla 20. Coeficiente de divergencia entre TPS y PM₁₀ entre estaciones de monitoreo emparejadas. (BR: Barrancas, LC: Las Casitas, PT: Patilla, PR: Provincial, SS: Sol y sombra).....	162
Tabla 21. Relación de PM₁₀/TSP con el intervalo de confianza del 95% en las estaciones de estudio. (BR: Barrancas, LC: Las Casitas, PT: Patilla, PV: Provincial, SS: Sol y sombra).....	163
Tabla 22. Resumen del análisis de la tendencia temporal, utilizando el método TheileSen, sin estación climática. La pendiente en %/año. El intervalo de confianza del 95% de la pendiente y la tendencia y el valor de p, que indican resultados estadísticos (BR: Barrancas, LC; Las Casitas, PT: Patilla, PV: Provincial, SS: Sol y sombra).	165
Tabla 23. Análisis de correlación de Pearson entre el TSP, PM₁₀ vs temperatura (T), humedad relativa (HR) precipitaciones y velocidad de viento, para cada estación en el período 2012-2016. (BR: Barrancas, LC: Las Casitas y PV: Provincial.	166
Tabla 24. Promedios anuales de material particulado PM₁₀ y TSP en cada estación.....	171
Tabla 25. Concentraciones de PM₁₀ y TSP en áreas cercanas a minería de carbón en todo el mundo.....	173
Tabla 26. Concentraciones promedio, la desviación estándar, los valores máximos y mínimos y el intervalo de confianza en cada estación, al igual que en la matriz de todos los datos. Equipos Hi-Vol 6070 DV-BL.	176
Tabla 27. Concentraciones medias diarias y desviación estándar de PM₁₀ (µg/m³) y elementos químicos presentes en partículas PM₁₀ (ng/m³) en cinco estaciones de la mina el Cerrejón (BR: Barrancas, LC: Las Casitas, PT: Patilla, PV: Provincial, SS: Sol y sombra).....	180
Tabla 28. Niveles máximos, mínimos e intervalos de confianza de elementos químicos presentes, en partículas PM₁₀ (ng/m³), en cinco estaciones de la mina el Cerrejón (BR: Barrancas, LC: Las Casitas, PT: Patilla, PV: Provincial, SS: Sol y sombra).	181
Tabla 29. Matriz de valores de coeficientes de correlación (r), entre las diferentes especies mayoritarias, en las cinco estaciones de estudio. BR: Barrancas LC: Las Casitas PT: Patilla PV: Provincial, SS: Sol y sombra.....	185
Tabla 30. Matriz de valores de coeficientes de correlación (r), entre las diferentes especies intermedias, en las cinco estaciones de estudio. BR: Barrancas LC: Las Casitas PT: Patilla PV: Provincial, SS: Sol y sombra.....	186
Tabla 31. Estándares de Calidad de Aire o lineamientos de contaminantes atmosféricos en norma, por el estado de Colombia (ECA-COL), Organización Mundial de la Salud (GDL-WHO), Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos de Norte América (AQS-USA), Comunidad Europea (AQS-EUR) y/o del estado de Ontario Canadá (AQS-CAN)...	189
Tabla 32. Resumen estadístico de Elementos en PM₁₀ (ng/m³), con Estándares de Calidad de Aire o lineamientos de contaminantes.	190
Tabla 33. Concentración de iones inorgánicos solubles en agua, en partículas PM₁₀. (BR: Barrancas, LC: Las Casitas, PT: Patilla, PV: Provincial, SS: Sol y sombra).	193

Tabla 34. Análisis de correlación de Pearson entre los iones mayoritarios SO_4^{2-}, Na^+ y NH_4^+, en las partículas PM_{10}, en las cinco estaciones de monitoreo.....	196
Tabla 35. Concentración de OC, EC y CT y relación de OC/EC en partículas PM_{10} en la Mina el Cerrejón (BR: Barrancas, LC: Las Casitas, PT: Patilla, PV: Provincial, SS: Sol y sombra).....	200
Tabla 36. Concentraciones de OC y CE en PM_{10} ($\mu g/m^3$) del presente estudio y en diferentes lugares de Colombia y el mundo.	202
Tabla 37. Presenta la matriz de valores de coeficientes de correlación (r) entre los compuestos de carbono, en las cinco estaciones.	204
Tabla 38. Concentración de elementos químicos en PM_{10}, desde operaciones mineras.	207
Tabla 39. Matriz de valores de coeficientes de correlación (r) entre las diferentes especies mayoritarias, en los tres sitio de muestro de fuentes: Vías, Cargue y pilas, (n = 28).....	210
Tabla 40. Matriz de valores de coeficientes de correlación (r) entre los iones, en los tres sitio de muestro de fuentes: Vías, Cargue y pilas, (n = 28).....	211
Tabla 41. Análisis de OC y EC en de carbón mineral, de la mina el Cerrejón, utilizando el método termo/óptico IMPROVE_A.....	212
Tabla 42. Especies químicas marcadoras desde diferentes fuentes de emisión de partículas gruesas, PM_{10}.	218
Tabla 43. Concentraciones de elementos traza mayoritarios, en los tres sitios de fuente (COL-XXX, identificación de las muestras).	220
Tabla 44. Concentraciones e incertidumbre de elementos traza, mayoritarios en receptores (XC: concentración, $\mu g/m^3$; XU: Incertidumbre, $\mu g/m^3$).	221
Tabla 45. Promedios y desviación estándar de aportes de fuentes para cada especie química. Promedio en conjunto. Estaciones BR, PT, PV y LC. ($\mu g/m^3$)	236
Tabla 46. Promedios y desviación estándar de aportes de fuentes para la estación SS, $\mu g/m^3$.....	237
Tabla 47. Resumen de indicadores estadísticos de las estimaciones de contribución de la fuente, en las estaciones BR, PT, PV, LC y SS.....	240
Tabla 48. Factor de enriquecimiento (FE), para elementos trazas de muestras de PM_{10}, en los sitios de muestreo: Barrancas (BR), La Casitas (LC), Patilla (PT), Provincial (PV) y Sol y sombra (SS).....	243
Tabla 49. Comparación entre los resultados de los análisis de estimación e identificación de fuentes, de las técnicas: CMB, FE y CPF.	248

RESUMEN

El consumo mundial de carbón desde el año 2012, fue principalmente impulsado por el sector de la generación de electricidad, que representa el ~ 59%, seguido por el sector industrial con ~ 36%, y el consumo residencial o comercial con ~ 4%. La mina del Cerrejón, ubicada en el norte de Colombia, en los últimos ocho años (2009 - 2016), ha mantenido la producción anual de carbón por encima de los 30 millones de toneladas (Mt) y una masa de estéril excavado en el mismo periodo es de 226,2 Mt. Todo este proceso se realiza en un área de 21.587 hectáreas (ha), y se le autorizó una expansión de la producción a 41 Mt, con el consecuente cambio en todas las actividades necesarias en la operación minera. La reservas en el Cerrejón, se han medido en 3670 Mt, correspondiente al 52.21% del total de la reservas del país. También es bueno señalar que el 84,28% de la reserva nacional (6508 Mt) corresponde a minería a cielo abierto; de este porcentaje, el 66% de la extracción a cielo abierto está ubicada en el Cerrejón.

La necesidad de identificar y cuantificar responsabilidades, con relación al aporte de fuentes, a la contaminación del aire, por material particulado menor de 10 micras (PM_{10}) en la zona minera del Cerrejón, motivó a los investigadores de este trabajo, a estudiar los procedimientos recomendados por la literatura y protocolos colombianos, para realizar inventarios de emisiones y mediciones de material particulado de PM_{10} , definir los procedimientos para la caracterización de los filtros de PM_{10} en fuentes y receptores y finalmente, seleccionar un procedimiento, para la estimación de contribución o aporte de fuentes mineras, usando modelo de receptor. Todos estos estudios, fueron aplicados en zonas de explotación de carbón a cielo abierto.

El modelo de balance químico de masa (CMB), se escogió como el método para determinar los principales aportes de material particulado PM_{10} , en las operaciones de minería de carbón a cielo abierto. Para la aplicación del CMB, se escogieron cinco estaciones distribuidas de norte a sur en la Mina el Cerrejón, para el muestreo de receptores. Para la elegibilidad, se tuvo en cuenta: los criterios de idoneidad,

representatividad espacial de las concentraciones y disponibilidad de recurso financiero del proyecto. También y no menos importante, se tuvo en cuenta, que las estaciones cubrieran los 6 tajos (pit) de explotaciones denominadas: tajo La puente, tajo Tabaco, tajo Patilla, tajo Comunero, tajo 100 y tajo Oreganal. Las estaciones seleccionadas están localizadas en la zona norte: estación Sol y Sombra (SS); zona centro: estación Patilla (PT) y estación Provincial (PV) y zona sur: estación Barranca (BR) y estación Las Casitas (LC).

Para la identificación y selección de los sitios para muestreo en fuentes, se utilizaron los factores de emisiones en minas de superficies de la Agencia de protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), sumado a los volúmenes de material extraído, transportado y almacenado, los resultados de los estudios de las características físicas de las vías y materiales del Cerrejón. Se cuantificó las emisiones de material particulado PM_{10} , para cada actividad y para cada uno de los tipos de fuentes identificadas en la operación minera. Se escogieron las actividades de vías, cargue, suelo (meteorizado) y pilas de almacenaje. Adicionalmente, se agregaron las actividades de emisiones del tubo de escape de vehículos y aerosoles marinos. Los puntos de muestreo de fuentes, también fueron distribuidos, de tal manera que se cubrieran las 6 áreas de explotación, incluidas en el muestreo de receptores. Con estas actividades, se garantizó muestrear en las fuentes que aportan más del 90%, de la emisión de PM_{10} , en la zona minera.

Las concentraciones de partículas suspendidas totales (TSP, por su siglas en ingles) y PM_{10} , tomadas de la red de calidad de aire del Cerrejón, se determinaron por el método gravimétrico con muestreador de alto volumen, procedimiento establecido en el método de referencia de la EPA. Se empleó equipos Hi-Vol para TSP y PM_{10} de procedencia Tisch Environmental, modelo TE-6070 para PM_{10} y modelo TE-5170 para TSP. Adicionalmente, se adquirieron 5 equipos PM_{10} de la misma Tisch Environmental, modelo TE-6070DV-BL, sin escobillas (Brushless). Estos equipos, se ubicaron, cada uno, en las cinco estaciones seleccionadas en el estudio y trabajaron simultáneamente

con los equipos de la red. Con los equipos modelo TE-6070DV-BL, se evitó la recolección de elementos de carbono a causa de las emisiones del motor del equipo.

Para el muestreo de PM_{10} en las fuentes de operación mineras, se utilizó el método gravimétrico, con muestreador de bajo volumen MiniVol TAS (Muestreador Táctico de Aire). Este muestreador portátil, utiliza tecnología de bajo flujo patentada por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA), en un esfuerzo por abordar la necesidad de tecnología para el muestreo de aire portátil.

Los datos meteorológicos utilizados en el análisis, se obtuvieron de la Red de calidad de aire del Cerrejón. Esta red está compuesta por 19 estaciones, de las cuales 3, tienen sensores meteorológicos automáticos. La información de estas tres estaciones (Barrancas, Provincial y Las Casitas) proporcionó datos meteorológicos para mejorar la gestión de la calidad de aire en el complejo carbonífero. Las estaciones PT y SS, no tenían sensores meteorológicos, por lo que fue necesario estimar las variables velocidad del viento, la dirección del viento y temperatura. La estimación, se realizó con el modelo meteorológico CALMET del CALPUFF. Las variables analizadas y validadas para el estudio fueron: La temperatura, velocidad y dirección de viento, humedad relativa y, precipitaciones.

Se diseñó la campaña de muestreo teniendo en cuenta la estación lluviosa de cuatro meses; de septiembre a diciembre; la temporada de sequía de enero a abril; la segunda estación húmeda en el mes de mayo y la segunda temporada de sequía entre los meses de junio a agosto. El análisis histórico los datos de PST y PM_{10} , tomados de la Red de Calidad del aire del Cerrejón, se extendió desde enero de 2012 a diciembre de 2016. El muestreo tenido en cuenta para la caracterización de las partículas PM_{10} , fue entre junio a diciembre de 2016. Se analizaron 2801, muestras de TSP y 2388, muestras de PM_{10} , distribuidas en las cinco estaciones. Se caracterizaron 210, de PM_{10} , de los equipos Hi-Vol TE-6070DV-BL, sin escobillas. La Caracterización se realizó sobre filtro de cuarzo en las estaciones receptoras y filtro de teflón y cuarzo, en los sitios de muestreo en fuente. El análisis químico y físico de los filtros se realizaron en

las instalaciones del Centro de Recursos Aire Ingeniería y Ciencia (CARES, por su sigla en inglés) de la Universidad de Clarkson en Potsdam estado de New York (USA).

Los filtros de teflón de 47 mm, utilizados para el muestreo en fuentes, se analizaron, usando la metodología de fluorescencia de rayos X con energía dispersiva (XRF). Los filtros de cuarzo de 254 x 203 mm, utilizados en el muestreo de receptores, fueron digeridos y diluidos con ácido y se analizaron, usando la técnica ICP-MS. Se realizaron chequeos de calibración, utilizando los estándares de calibración y duplicados cada 40 muestras. El análisis de cationes y aniones, para filtros de cuarzo y teflón, en las muestras de fuente y receptor, se realizó en el sistema de cromatografía iónica. Los filtros de cuarzo y teflón de las muestras de receptores y fuentes, se analizaron, para determinar la concentración de carbono orgánico (CO) y el carbono elemental (EC), usando el método térmico IMPROVE_A. Para el cálculo de la incertidumbre, se tuvo en cuenta el contenido de la especie química en el filtro y en el filtro blanco. Todas estas estimaciones, se realizaron utilizando los procedimientos y ecuaciones presentado por la aplicación de CMB. Para las estimaciones de los aportes de las fuentes de operación mineras, se utilizó el modelo receptor Balance Químico de masas (CMB) como la herramienta principal para el análisis.

La mina el cerrejón, al norte de Colombia, se caracteriza por presentar las temperaturas ambientales más altas de abril a septiembre y más moderadas de octubre a marzo. Las temperaturas medias anuales, fueron mayores de 27°C. Los períodos calientes corresponden a las estaciones secas y los periodos fríos corresponden a las estaciones lluviosas. La dirección del viento predominante fue NE, con más del 70% de las veces. El promedio de velocidad del viento fue de 3,0 m/s, alcanzando valores máximos superiores a los 6 m/s. La humedad relativa tuvo un promedio diario de 59,87%, alcanzando máximos diarios superiores al 90%. El comportamiento bianual del máximo de lluvias en octubre y noviembre y los mínimos de enero y febrero, son asociados con la mayor actividad (intensidad) del Chorro del Chocó, al igual que para el resto del Colombia. Las variables estudiadas en las tres estaciones, presentan una buena correlación. Por lo tanto, los resultados de las variables meteorológicas en el

período, de estudio son representativos del clima de la zona y son coherentes, en comparación con los resultados de estudios anteriores.

Durante el periodo 2012-2016, los niveles de TSP y PM₁₀, fueron relativamente homogéneos y constantes en las estaciones del Cerrejón. Se registraron promedio anual de PM₁₀ de 36,66 µg/m³ en las estaciones al interior de la mina y de 23,00 µg/m³, en la estación de fondo. Igualmente. Se registraron promedio anual de TSP de 98,00 µg/m³ en las estaciones al interior de la mina y de 41,50 µg/m³, en la estación de fondo. Tres de las cinco estaciones, mostraron tendencias de aumento de las concentraciones de PM₁₀. Esta tendencia, puede generar posibles impactos negativos en los ecosistemas y/o salud de las personas, a futuro.

Los promedios anuales de TSP, superaron los límites anuales permisibles de la norma colombiana (100 µg/m³) en la estación LC y PT. Los mayores promedios anuales, se alcanzaron en el año 2015, donde dos estaciones superaron la norma anual. Para el material particulado PM₁₀, no fue superado el nivel diario (100 µg/m³) y el nivel anual (50 µg/m³) de la norma colombiana. Todos los promedios en las estaciones al interior de la mina y la estación de referencia, superan el nivel anual (20 µg/m³), de la guía de la Organización Mundial de la Salud (GDL-WHO). El análisis de PM₁₀, también muestra excedencia del promedio diario de la Organización Mundial de la Salud (50 µg/m³), en un rango de 4 al 25%, en las estaciones mineras. Estos resultados deben preocupar a la empresa y a la autoridad ambiental de la región, debido a las tendencias positivas de aumento, en las concentraciones de PM₁₀, influenciadas por las condiciones climáticas, que fueron las más secas en los años 2013 – 2015.

La caracterización química de especies inorgánicas en las partículas PM₁₀, en las estaciones de muestreo en el receptor, mostraron elementos mayoritarios (Na, Mg, Al, K, Ca), con promedios de concentraciones entre 100 a 1900 ng/m³; b) elementos intermedios (Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ba), con promedios de concentraciones entre 1 a 100 ng/m³; c) elementos minoritarios (Li, Be, V, Ni, Co, Ga, As, Se, Sr, Rb, Mo, Cd, Ag, In, Sb, Cs, Hg, Ti, Pb, Bi, U), con promedios de concentraciones < de 1 ng/m³. En

porcentaje de masa, los elementos mayoritarios sumaron el 96,28%, seguido de los intermedios con el 3,35% y los elementos minoritarios con el 0,37%. De los elementos mayoritarios, el Na tiene una participación en masa de 61%. En los elementos intermedios, el Fe, Ba y Mn, acumulan una masa del 90% y en los elementos minoritarios el V, Pb, Sr, Rb, Se y el Ni, acumulan el 80% de la masa en su grupo. Las concentraciones en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de los nueve iones del análisis, mostraron que las especies SO_4^{2-} , Na^+ y NH_4^+ , presentaron las concentraciones más altas de los iones estudiados. En el total de las 210 muestras, el 75% de la suma de las masas de iones, corresponde a estos tres iones. El 25% restante se distribuye en los iones K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} . Las concentraciones de carbono orgánico y carbono elemental, resultaron superiores, en las estaciones ubicadas en la zona de influencia directa de las operaciones mineras (LC, BR, PT y PV), con relación a la estación de blanco o de referencia (SS), lo cual sugiere, que estos componentes son aportados significativamente por las actividades mineras, desarrolladas en la zona.

Tomando como referencia los cuatro contaminantes regulados por la norma colombiana y considerando que el estudio de caracterización se desarrolló en el segundo semestre de 2016, se puede ver que el Pb, el V, el Hg y el Cd, no estarían excedieron el promedio anual de la norma colombiana y mucho menos, estándares internacionales como los de Canadá, USA, la Unión Europea y mucho menos, los lineamientos de la Organización Mundial de la Salud.

La caracterización de PM_{10} , en los sitios de muestreo en fuentes, mostró características similares a las encontradas en la caracterización de receptor. En términos generales, nueve elementos o compuestos constituyeron más del 80% de la masa de PM_{10} , en las fuentes de operación mineras (Si, Al, EC, SO_4^{2-} , OC, S, Fe, NH_4^+ , Na). Las vías de acarreo presentaron un promedio de PM_{10} con $153,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y desviación estándar de $97,26 \mu\text{g}/\text{m}^3$, seguido de pilas con $153,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con desviación estándar de $2,97 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y cargue $129,80 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con desviación estándar de $67,45 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Las vías de acarreo presentaron el mayor promedio de PM_{10} .

En la zona, se identificaron componentes geológicos, de aerosoles marinos y de emisiones por transporte. Se presentaron coeficientes de correlación alto y positivo para las especies conformadas por el grupo de los elementos de masas abundantes y en los iones solubles en agua.

Las contribuciones a concentraciones de PM_{10} , (fracción gruesa), en minas de carbón a cielo abierto, son originadas principalmente, en un 76%, en las mismas actividades mineras. Las vías aportaron una contribución a la masa de PM_{10} , entre 60 al 66%, en las estaciones al interior de la minas. Con concentraciones entre 28,23 a 54,88 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Las contribuciones a concentraciones de PM_{10} , de las otras fuentes se distribuyeron así: pilas (9% -14%); cargue (0,19% -10%); meteorizado (6% -8%); aerosoles marinos (2% -7%) y gasas de escape de automóviles (2% -14%). En la estación de fondo (SS), los aportes de escape de automóviles, fueron de 2 a 4 veces mayores a las concentraciones promedios en las estaciones PV, LC, PT y BR, lo que permitió concluir la presencia de una fuente de aporte significativo en esta estación. La explicación, fue la presencia de un generador eléctrico ubicado en esta estación.

Con relación a los aportes individuales de especies químicas, en las estaciones mineras, los elementos abundantes fueron los indicadores de vías (Ca, Fe, OC, Al, Na^+), seguido de los elementos de indicadores de cargue (OC, EC, Sc, TI, Ca), pilas (OC, EC), aerosoles marinos (Cl^- , Na^+ , Na, Cl, SO_4^-) y elementos indicadores de fuentes de automóviles (Pb, Br, Ni, V, EC, OC).

La validación del modelo CMB, mostró indicadores estadísticos en los rangos requeridos en el protocolo. Este análisis mostró que la aplicación del modelo de receptor CMB, en zona minera del Cerrejón, tuvo consistencia y estabilidad en la estimación de los aportes de fuentes mineras. Los resultados del CMB, se compararon con las técnicas factor de enriquecimiento y función de probabilidad condicional. La coincidencias entre las tres técnicas mostraron que los perfiles de las fuentes son

razonablemente representativos de las emisiones reales y que las operaciones mineras explican entre el 78% al 93% de la masa de PM_{10} , medidas en las estaciones estudiadas. Sin embargo, para futuros estudios en zona mineras, es relevante considerar, incluir mediciones en todas las fuentes que se puedan identificar en un inventario de PM_{10} , más, cuando existen estaciones lejanas de las operaciones de minería a cielo abierto. Esto garantiza tener éxito en los resultados de las estimaciones de los aportes y mejorar los indicadores de validación del modelo.

ABSTRACT

Coal world consumption since 2012 was mainly driven by the electricity generation sector, which represents ~ 59%, followed by the industrial sector with ~ 36%, and residential or commercial consumption with ~ 4%. The *Cerrejón* mine, located in northern Colombia, in the last eight years (2009 - 2016) has maintained coal annual production above 30 Mt and a mass of overburden dug in the same period is 226.2 Mt. This process is carried out in an area of 21,587 ha, and an expansion of production was authorized to 41 Mt, with the consequent change in all necessary activities in the mining operation. *Cerrejón* coal reserves have been measured at 3670 Mt, corresponding to 52.21% of the country's total reserves. It is also good to point out that 84.28% of this reserve (5603 Mt) corresponds to open pit mining; of this percentage, 66% of the open pit extraction is located in *Cerrejón*.

The need of identifying and quantifying responsibilities related to the contribution of sources, to air pollution, by PM₁₀ particulate matter, in the coal mine of *Cerrejón*, was the reason why the investigators of this project, to study the procedures recommended by the Colombian literature and protocols, used in the emission inventories and PM₁₀ measurements; to define procedures for the characterization of PM₁₀ filters in sources and receptor, and finally to select a method for the contribution estimation of mining sources using receptor model. All of these studies were applied in open coal mining areas.

The chemical mass balance (CMB) model was chosen as the method to determine the main contributions of PM₁₀ particulate matter in open-pit coal mining operations. For the CMB application, five stations distributed from north to south were chosen at *El Cerrejón* Mine, for the receptor sampling. For selecting were taken into account: the suitability criteria, spatial representativity of the concentrations and financial resources availability of the project. Also, and not least, it was taken into consideration that the stations covered the 6 exploitations pits called: *La Puente* pit, *Tabaco* pit, *Patilla* pit, *Comunero* pit, 100 pit and *Oreganal* pit. The selected stations are located in the

northern zone: *Sol y Sombra* station (SS); Center area: *Patilla* station (PT) and *Provincial* station (PV) and southern area: *Barrancas* station (BR) and *Las Casitas* station (LC).

For the identification and selection of sites for source sampling, emission factors in surface mines established by the United States Environmental Protection Agency (EPA) were used, added to the volumes of material extracted, transported and stored, the results of the studies of the physical characteristics of the unpaved roads and materials of Cerrejón. PM₁₀ emissions were quantified for each activity and for each type of source identified in the mining operation. The unpaved roads, truck loading, soil, coal storage piles were chosen. In addition, the activities of Vehicle exhaust emissions and marine aerosols were attached. Sampling points in sources were also distributed to cover the 6 exploitation sites. With these activities, it was guaranteed to sample in the sources that contribute more than 90% of the emission of PM₁₀, in the *Cerrejón* mine.

TSP and PM₁₀ concentrations were determined by gravimetric method with high volume sampler, this procedure is established in the *EPA* reference method. Hi-Vol equipment was used for TSP and PM₁₀ of the Tisch Environmental Mark, model TE-6070 for PM₁₀ and model TE-5170 for TSP. In addition, five PM₁₀ units of the same brand, model TE-6070DV-BL, brushless were purchased. These equipments were located in the five stations selected in the study and worked simultaneously with the equipment of the network. With the TE-6070DV-BL equipment, carbon elements were avoided due to emissions from the equipment's motor.

For the sampling of PM₁₀ near sources, the gravimetric method was used, with low volume sampler MiniVol TAS (Tactical Air Sampler). The patented low flow technology used in the MiniVol, was developed for the EPA, in an effort to address the need for portable air pollution sampling technology.

The meteorological data used in the analysis were obtained from Cerrejón's air quality network. This network consists of 19 stations, 3 of which have automatic

meteorological sensors. Information from these three stations (*Barrancas, Provincial and Las Casitas*) provided meteorological data to improve air quality management at the coal complex. The PT and SS stations did not have meteorological sensors, so it was necessary to estimate the wind speed, wind direction and temperature variables. The estimation was made using the CALMET meteorological model of CALPUFF. The analyzed and validated variables for the study were: temperature, wind speed and direction, relative humidity and precipitation.

The sampling campaign was designed taking into account the rainy season of four months, from September to December, the dry season from January to April, the second rainy season in May and the second dry season between June and August. Sampling for the characterization of PM₁₀ particles was between June and December 2016. The sample taken into account for the PM₁₀ particles characterization was between June and December 2016. 2801 TSP samples and 2388 PM₁₀ samples were obtained, distributed in the five stations. 210 PM₁₀ samples, of the Hi-Vol TE-6070DV-BL, were characterized. The characterization was performed on a quartz filter at the receptor stations. For the sampling in sources, teflon and quartz filters were used. The filters chemical and physical analysis was performed in the Center for Air Resources Engineering & Science (CARES), facilities of Clarkson University in Potsdam, New York (USA).

Teflon filters of 47 mm, used for source sampling were analyzed using the X-Ray Fluorescence methodology with dispersive energy (XRF). The quartz filters of 254 x 203 mm, used in receptor sampling, were digested and diluted with acid and analyzed using an ICP-MS technique. Calibration checks were performed, using calibration standards and duplicates every 40 samples. The cations and anions analysis, for quartz and teflon filters in the source and receptor samples was performed in the ion chromatography system. The quartz and teflon filters of the receptor and source samples were analyzed for organic (OC) and elemental (EC) carbon using the thermal method IMPROVE_A. For the calculation of the uncertainty, was taken into account the content of the chemical species in the filter and in the black filter. All these estimates were made using the

procedures and equations presented by the CMB application. For the estimates of the contributions of the sources of mining operation, the receptor model Chemical Mass Balance (CMB) was used as the main tool for the analysis.

El Cerrejón mine in northern is characterized by higher ambient temperatures from April to September and more moderate from October to March. The average annual temperatures were higher than 27°C. The warm periods correspond to the dry seasons and the cold periods correspond to the rainy seasons. The predominant wind direction is NE, with more 70% of the times. The average wind speed is 3.0 m/s, reaching maximum values above 6 m/s. The relative humidity has a daily average of 59.87%, reaching daily maximums above 90%. The biannual behavior of the maximum of rains in October and November and the rainy lows of January and February are associated with the increased activity of the *Chorro del Chocó*, as well as for the rest of Colombia. The variables studied in the three seasons have a good correlation. The results of the meteorological variables in the study period are representative of the weather of the area and are consistent, compared to the results of previous studies.

During the period 2012-2016, TSP and PM₁₀ levels were relatively homogeneous and constant in *El Cerrejón* stations. PM₁₀ annual average of 36.66 µg/m³ was recorded in the stations within the mine and 23.00 µg/m³ in the background station. Likewise, TSP annual average of 98.00 µg/m³ was recorded in the stations within the mine and annual mean of 41.50 µg/m³ were recorded in the background station. Three of the five stations showed trends for increased concentrations of PM₁₀. This trend may generate possible negative impacts on ecosystems and/or people's health in the future.

The TSP annual averages exceed the permissible annual limits of the Colombian standard (100 µg/m³) in the LC and PT stations. The highest annual averages were reached in 2013 and 2015, where two stations exceeded the annual standard. For the PM₁₀ particulate matter, the daily level (100 µg/m³) and the annual level (50 µg/m³) of the Colombian standard were not exceeded. All averages at the stations inside the mine and at the reference station exceed the World Health Organization (GDL-WHO) annual

level ($20 \mu\text{g}/\text{m}^3$) guide, in the years of studies (2012 -2016). The PM_{10} analysis also shows an exceedance of the World Health Organization daily average ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$), in a range of 4 to 25%, in the mining stations. These results should be of concern to the company and to the environmental authority of the region, due to the positive trends of increase, in PM_{10} concentrations.

The chemical characterization of inorganic species in the PM_{10} particles, at receptor sampling stations, showed majority elements (Na, Mg, Al, K, Ca), with concentrations averages between 100 and 1900 ng/m^3 ; b) intermediate elements (Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ba), with averages of concentrations between 1 and 100 ng/m^3 ; c) minor elements (Li, Be, V, Ni, Co, Ga, As, Se, Sr, Rb, Mo, Cd, Ag, In, Sb, Cs, Hg, Ti, Pb, Bi, U), with concentrations averages $<1 \text{ ng}/\text{m}^3$. In percentage of mass, the major elements added up 96.28%, followed by the intermediate elements with 3.35% and minority elements with 0.37%. From the majority elements, Na has a mass participation of 61%. In the intermediate elements, Fe, Ba and Mn accumulate a mass of 90% and in the minor elements V, Pb, Sr, Rb, Se and Ni accumulate 80% of the mass in their group. The concentrations in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ of the nine ions of the analysis showed that the SO_4^{2-} , Na^+ and NH_4^+ species had the highest concentrations of the studied ions. In the total of the 210 samples, 75% of the sum of the masses of ions corresponds to these three ions. The remaining 25% is distributed in K^+ , Mg_2^+ , Ca_2^+ , Cl^- , NO_3^- , and PO_4^{3-} ions. The organic carbon and elemental carbon concentrations were higher in the stations located in the direct influence area of the mining operations (LC, BR, PT and PV), relative to the background station (SS), which suggests, that these components are significantly contributed by the mining activities, developed in the zone.

Taking as reference the four pollutants regulated by the Colombian standard and considering that the characterization study was developed in the second half of 2016, It was possible to observe that Pb, V, Hg and Cd, did not exceed the annual average of the Colombian norm and much less, international standards such as those of Canada, USA, the European Union and least of all the World Health Organization guidelines.

The characterization of PM₁₀, at sample sites at sources, showed characteristics similar to those found in the characterization of PM₁₀ in receptor. In general terms, nine elements or compounds constituted more than 80% of the PM₁₀ mass in the mining sources (Si, Al, EC, SO₄²⁻, OC, S, Fe, NH₄⁺, and Na). The unpaved roads had a PM₁₀ average of 153.25 µg/m³ and a standard deviation of 97.26 µg/m³, followed by coal storage piles with 153.25 µg/m³, with a standard deviation of 2.97 µg/m³ and truck loading with 129.80 µg/m³, with standard deviation of 67.45 µg/m³. The unpaved roads had the highest PM₁₀ average.

In the area, geological, marine aerosol and transport emissions components were identified. High and positive correlation coefficients were presented for the species conformed by the group of the abundant mass elements and in the water soluble ions.

The PM₁₀ contributions to concentrations (coarse fraction) in open pit coal mines are mainly originated in 76%, in the same mining activities. The unpaved roads provided a contribution to the PM₁₀ mass between 60 and 66%, in the stations inside the mines, with concentrations between 28.23 and 54.88 µg/m³ of PM₁₀. Contributions to concentrations from the other sources were distributed as follows: coal storage piles (9% -14%); truck loading (0.19% -10%); soil (6% -8%); marine aerosols (2% -7%) and vehicle exhaust emissions (2% -14%). In the background station (SS), vehicle exhaust emissions contributions were 2 to 4 times higher than the average concentrations in the PV, LC, PT and BR stations, which allowed concluding the presence of a source of significant contribution in this station. The explanation was the presence of an electric generator located in this station.

Related to the individual contributions of chemical species, in the mining stations, the abundant elements were the unpaved roads indicators (Ca, Fe, OC, Al, Na⁺), followed by the elements of truck loading indicators (OC, EC, Sc, (Pb, Br, Ni, V, EC, OC), coal storage piles (OC, EC), marine aerosols (Cl⁻, Na⁺, NaCl, SO₄⁼) and vehicle exhaust emissions indicators (Pb, Br, Ni, V, EC, OC).

The validation of the CMB model showed statistical indicators in the ranges required in the protocol. This analysis showed that the application of the CMB receptor model in the *Cerrejón* mining area had a consistency and stability in the estimation of contributions from mining sources. However, for future studies in mining areas, it is relevant to consider including measurements on all sources that can be included in a PM₁₀ inventory, and even more, when there are stations far away from open pit mining operations. This ensures success in the results of the estimates of the contributions and improves the validation indicators of the model.

DEDICATORIA....

PARA MIS AMORES:

Lilia, Melissa, Yonelis y Nicoll.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por regalarme vida, sabiduría, perseverancia y amor por mi trabajo.

De corazón, manifiesto mi gratitud a todas las personas que han tenido la voluntad de contribuir con el desarrollo de este trabajo, desde la planeación hasta su divulgación. Agradezco inmensamente a esas personas que, en cada momento me motivaron, aconsejaron y guiaron, en estos cinco años, para alcanzar los objetivos propuestos, de manera satisfactoria.

En primer lugar, quiero agradecer a mi familia, por apoyarme en cada instante en todo lo que me propongo, por su amor, confianza y paciencia. Los amo mucho.

Quiero agradecer, de manera especial, a mi directora, la Dra. Gloria Restrepo, porque desde el primer momento que le propuse mi deseo de trabajar la tesis doctoral, en su grupo de investigación, me aceptó, me dio su confianza y me guió desde el principio. Gracias doctora Gloria, por dedicarme su tiempo y compartir conmigo, su sabiduría y orientación oportuna.

A todos los integrantes del grupo de investigación PFA, por su colaboración y amistad.

A todos los integrantes del grupo de investigación GISA de la Universidad de La Guajira, por su colaboración y disposición en lo que necesité en los cinco años del doctorado, en especial a Jhonny, Andrés, Yoma, Alejandra y Gail.

A los ingenieros Luis Carlos Angulo, Heli Arregoces, Ronny López y Martin Ferreira, personas que me apoyaron con el trabajo de campo, los análisis y las herramientas computacionales.

A esas personas que con el tiempo, se convirtieron en mis amigos: Juan Felipe Rodríguez, Jhon Fredy Cardona, Elkin Aguirre, Alexander Osorio y David Ocampo.

Al profesor Philip Hopke, Profesor emérito de la Universidad de Clarkson, por su apoyo y guía en los diferentes análisis químicos del proyecto y en el flujo de información

científica, que me permitió estar actualizado en las técnicas y métodos, aplicados en el proyecto.

A profesor Jhon G. Watson, investigador de la división de ciencias atmosféricas del DRI (Desert Research Institute) de los Estados Unidos, por su apoyo y guía en los diseños de muestreo en fuentes mineras y aplicación del modelo de receptor CMB.

A Diana Pérez, Juan Lozano y Gabriel Bustos, funcionarios de la empresa El Cerrejón quienes, en cada momento, estuvieron pendientes de las necesidades administrativas del proyecto.

A los profesores e investigadores del Centro de Ciencias Ambientales de la Universidad de Chile: Manuel Leiva, Richard Toro, Carlos Manzano y Raúl Morales, por aceptarme como estudiante pasante y por atender siempre mis dudas en el desarrollo de mi pasantía y mi proyecto.

A las instituciones que colaboraron financieramente para el desarrollo del proyecto: COLCIENCIAS, El Cerrejón, Universidad de Antioquía, Universidad del Cesar, Universidad de La Guajira y Corpoguajira.

A los profesores: Norman Mercado, Diana Pérez, Maryory Gómez, Paola Arias, Sara Vieira y Mauricio Correa, por sus valiosos aportes y colaboración en las inquietudes surgidas en el desarrollo del doctorado.

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

1.1. GENERALIDADES

Hay tres formas principales de combustibles fósiles: petróleo, gas natural y carbón. El carbón se habría empezado a utilizar como combustible en China, hace aproximadamente más de 3000 años atrás. En la mitad del siglo XVIII el carbón se convirtió en un protagonista de la Revolución Industrial. Posteriormente, su uso fue siendo desplazado por el petróleo; sin embargo, hoy en día ha parecido recuperar una posición privilegiada. El carbón en la actualidad suministra el 25% de la energía primaria consumida en el mundo, solo por detrás del petróleo. Además es de las primeras fuentes de energía eléctrica, con el 40% de producción mundial. Algunos de sus más importantes usos corresponden a la generación de electricidad, la producción de acero y la fabricación de cemento.

El método de extracción de carbón más común son las minas a cielo abierto. Estas formas de extraer el carbón genera emisiones a la atmósfera como resultado de la deforestación, la liberación de rocas y suelos para llegar a las costuras de carbón, los productos químicos en explosivos, erosión eólica, polvo de los caminos, el movimiento y procesamiento del carbón, uso intensivo de equipos de combustión diésel incluyendo dragas, camiones y trenes.

Los principales productores de carbón en el mundo son: China (48%), Estados Unidos (11%), Australia (8%), India (7%), Indonesia (6%), Rusia (5%), Sudáfrica (3%), Ucrania (2%), Polonia (2%), Kazakhanstan (1%), y Colombia (1%) (Ver Figura 1). Los cuales aportan el 95% de la producción mundial (IEA, 2015). Colombia se configura en el 11vo productor de carbón del mundo. Es el único país latinoamericano en los veinte primeros productores. Sus reservas medidas son de 7.063,6 Mt, ubicadas principalmente en la Costa Atlántica, donde se ubica el departamento de La Guajira.

El departamento de La Guajira se genera aproximadamente el 39% de la producción nacional de carbón y es donde se ubica una de las 10 minas a cielo abierto más grandes del mundo, llamada La Mina Cerrejón (UPME, 2016).

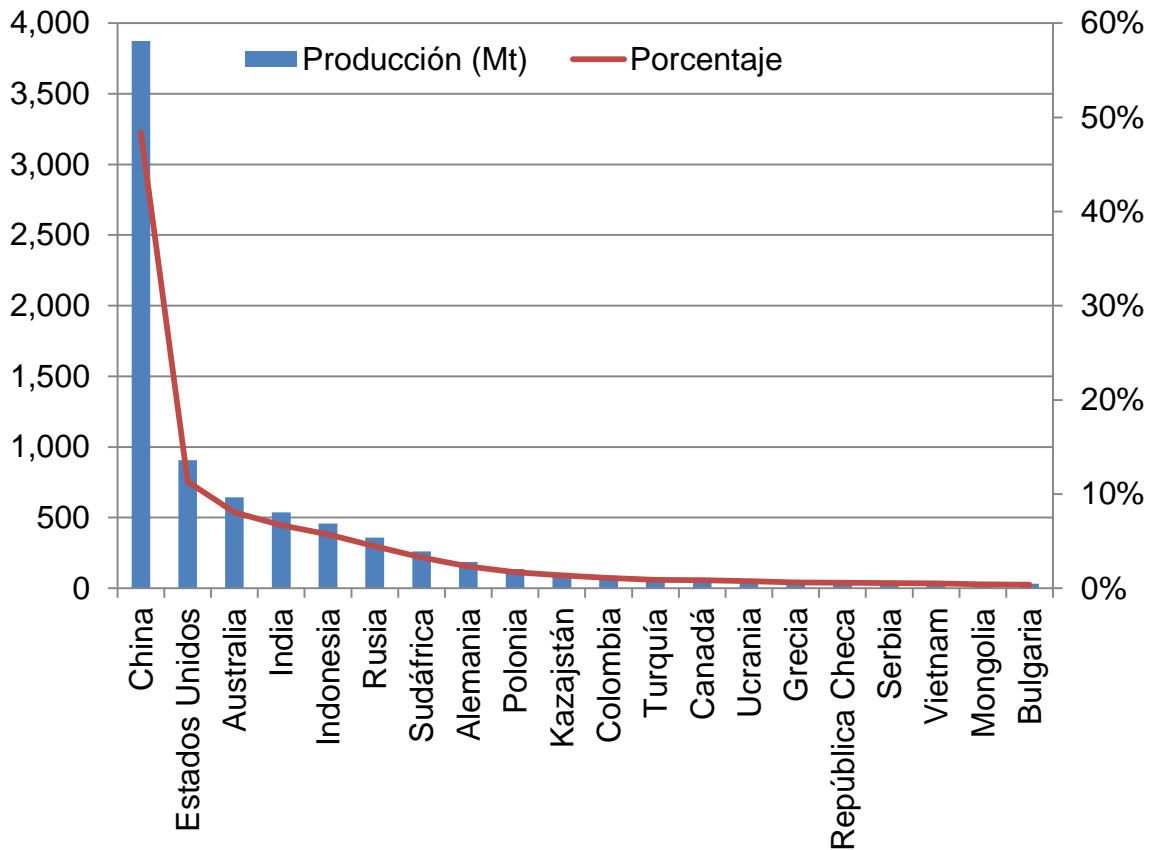


Figura 1. Principales países productores de carbón a nivel mundial

El Cerrejón tiene un área aproximada de explotación de 800 km² y una capacidad extractiva de 30 a 34 millones de toneladas (Mt) de carbón por año, que representan un 40,5% de las exportaciones colombianas. La reservas en el Cerrejón se han medido en 3670 Mt, correspondiente al 52.21% del total de la reservas del país. También es bueno señalar que el 84,28% de esta reserva (5603 Mt) corresponde a minería a cielo abierto; de este porcentaje, el 66 de la extracción a cielo abierto está ubicada en el Cerrejón (UPME, 2016).

El Cerrejón en los últimos seis años (2009 - 2016) ha mantenido la producción anual de carbón por encima de los 30 Mt y una masa de estéril excavado en el mismo periodo es de 226,2 Mt en una relación promedio de material estéril a carbón producido de 7,54:1. Todo este proceso se realiza en un área de 21.587 ha. La Autoridad Nacional de Licencias Ambientales (ANLA) autorizó una expansión (proyecto P40) de producción a 41 Mt, con el consecuente cambio en todas las actividades necesarias en la operación minera (ANLA, 2014).

La minería de carbón a cielo abierto genera mayores impactos al medio ambiente que la minería subterránea, en particular, causa deterioro a la calidad del aire debido al material particulado y a los contaminantes gaseosos emitidos a la atmósfera (Ghose & Majee, 2007b). Por mencionar un valor numérico, el factor de carga ecológica de minas de carbón a cielo abierto es de 2,77 a 7,74 mayor que la minería de carbón subterránea. En otras palabras, los recursos consumidos por toneladas de carbón en la minería a cielo abierto son 2,77 a 7,74 veces más que el de la mina de carbón subterránea (Chu, Zhu, Wang, & Zhao, 2011).

El material transportado ha sido identificado como la principal fuente de contaminación del aire, especialmente las partículas suspendidas totales (TSP) y partículas menores de 10 micras (PM10) (Chakraborty et al., 2002; Ghose & Majee, 2007a; Sinha & Banerjee, 1997; USEPA, 1988).

Las fuentes de contaminación del aire en áreas de extracción de carbón generalmente incluyen perforación, voladura, carga y descarga de material estéril, carga y descarga del carbón, apilamiento del carbón, vías de acarreo, vías de transporte, botaderos de escombros, planta de manejo del carbón, pilas de almacenaje de carbón y material estéril y mantenimientos de vías (Chaulya, 2004b; CMRI, 1999; Jose I Huertas, Camacho, & Huertas, 2011). Las minas de carbón de superficies o a cielo abierto tienen diferentes características que pueden influir en las tasas de emisión de polvo fugitivo en las operaciones mineras, incluyendo la costura de recubrimiento, la estructura y espesor del carbón, los equipos de minería, los procedimientos operativos,

el terreno, la vegetación, la precipitación, la humedad de la superficie, la velocidad del viento y la temperatura. Este material fugitivo es transportado viento abajo, de las fuentes de emisión e interactúa con las comunidades aledañas a la operación industrial.

La exposición de la salud humana a los contaminantes, especialmente el material particulado ha sido investigada extensivamente y ha sido asociada con excesos en la morbilidad y mortalidad (Franklin, Brook, & Arden Pope, 2015; Glick, Tomopoulos, Fierman, & Trasande, 2015; M. Hendryx & Zullig, 2009; Morishita et al., 2015; C Arden Pope, Ezzati, & Dockery, 2009). Esta asociación se hace más evidente cuanto la población expuesta está ubicada alrededor de fuentes industriales. La asociación entre la enfermedad respiratoria y la contaminación del aire cercanas a minería de carbón han presentado una relación positiva (M. S. Hendryx, Ahern, & Nurkiewicz, 2007). Otras investigaciones han demostrado coincidencias entre las personas que viven cerca de los sitios de minería de carbón y elevadas tasas de mortalidad de la población (M. Hendryx, 2015; M. Hendryx & Zullig, 2009). Otros investigadores mostraron evidencia en las relaciones entre la mortalidad por cáncer y la incidencia de cáncer de pulmón y la mortalidad con la proximidad a una mina de carbón. Sin embargo, los investigadores sugirieron más estudios en los cuales los efectos ambientales de la minería del carbón deberían explorarse utilizando exposiciones a nivel individual y resultados de cáncer (Mueller et al., 2015a).

Steenis (2008) confirmó que el material particulado fino ($PM_{2.5}$) y ultra fino (PM_1) causó un aumento en el asma al 33% de los niños de primaria que vivían a una milla de una mina de carbón a cielo abierto, con un aumento acumulado de 21% a dos millas e incluso hasta un 12% en menos de tres millas. De igual manera, se ha encontrado relación en el incremento de la producción de carbón y el incremento de las tasas de enfermedades cardiopulmonares, pulmonares, cardiovasculares, renales y la diabetes (M. Hendryx & Ahern, 2008). En estudio reciente este mismo investigador observó que las personas que viven dentro de tres millas de las operaciones de minería de carbón de superficie, tenían niveles significativamente más elevados de la Proteína C reactiva (PCR) en comparación con las personas que viven más lejos. Esta proteína se utiliza

para ayudar a evaluar el riesgo de una persona a enfermedad cardiovascular (M. Hendryx y Entwhistle, 2015).

En una mina de carbón a cielo abierto por las características de sus actividades presenta mayor emisión de partículas TSP y PM_{10} comparadas con las partículas $PM_{2.5}$ y PM_1 . Aunque las partículas PM_{10} son menos dañinas a la salud, en comparación con las PM_1 y $PM_{2.5}$, se han reportado resultados donde son relacionadas con morbilidad y mortalidad. Sin embargo, las actividades cotidianas de los habitantes que están ubicados en las zonas de influencia de la explotación minera también son fuentes emisoras de estos contaminantes. Actividades como la quema agrícola, los fogones de leña para la cocción de alimentos, quemados de residuos sólidos entre otros, son fuentes significativas de emisión de TSP, PM_{10} y $PM_{2.5}$. Un estudio desarrollado en cinco municipios carboníferos del Cesar, al norte de Colombia encontró que los niños que habitaban en viviendas en las cuales se cocinaba con carbón de leña tuvieron mayor frecuencia de diagnóstico de bronconeumonía en comparación con niños que en sus hogares utilizaron otros medios de cocción (Quiroz-Arcenales et al., 2013). Una de las conclusiones importantes del estudio anterior fue poder controlar exposiciones intramurales, por fuentes fijas, fuentes móviles y las generadas por las actividades de la minería de carbón a cielo abierto. Los investigadores sugieren, estudios de fuente receptor para identificar el origen de los contaminantes, y diseños de vigilancia de segunda o tercera generación.

Toda intervención regional de calidad del aire y salud en una región minera requiere poder identificar eficientemente el aporte individualizado del material particulado. De ahí la importancia de este estudio como herramienta de planeación regional de calidad del aire y salud. Hay herramientas matemáticas que ayudan a comprender las relaciones en el aire de la fuente – receptor, donde los datos de medición pueden ser esenciales para proporcionar evaluaciones precisas de los problemas de calidad del aire con resultados efectivos y eficientes para mejorar esta calidad (Hopke, 2016c). Estas herramientas son modelos de dispersión y modelos de receptor. Desde hace 50 años cuando se presentaron episodios de contaminación del

aire en Inglaterra y Estados Unidos se empezaron a realizar serios esfuerzos para gestionar la calidad del aire. Unos de estos esfuerzos fue predecir e identificar aportes a través de modelos de dispersión y receptor en el seguimiento a la calidad del aire.

El interés por conocer el aporte de fuentes al problema de contaminación del aire por material particulado ha llevado a muchos investigadores a utilizar diversas aplicaciones con fundamento en los modelos de receptor. En Colombia se ha trabajado esta temática en zonas urbanas; como por ejemplo: Behrentz & Rivera (2009), Franco et al., (2015), Gómez et al., (2007) y Vargas et al., (2012).

Según Taiwo et al., (2014) hay dos tipos de métodos genéricos de modelo de receptor que son: Balance Químico de Masas (CMB, por su siglas en inglés) y el método de análisis de componentes. Este último incluye los modelos de puntuaciones de componente principal (PCA-APCS, por su siglas en inglés) factorización de matrices positivas (PMF, por su siglas en inglés) y el modelo de receptor multivariado UNMIX. Los modelos CMB, PMF y UNMIX, han sido sometidos a revisión por pares y está disponible para aplicaciones regulatorias y para el desarrollo de planes de implementación estratégico local y estatal en la página web de Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) (EPA, 2016). Explicaciones extensas de cada uno de estos modelos, que funcionan separadamente y en conjunto, son dadas por Watson (1979), Freeman et al., (1990), Hopke (2003), Hopke & Cohen (2011), Henry (2003), Watson & Chow (2015) y (Hopke, 2016c). En este estudio se aplicó el Balance Químico de Masas (CMB) en operaciones de minería de carbón a cielo abierto.

El modelo de receptor balance químico de masas (CMB), utiliza las características químicas y físicas de los gases y partículas medidas en la fuente y el receptor para cuantificar la contribución de las fuentes a la cantidad de contaminantes medidos en el receptor (Watson, 2004). Este trabajo tiene como objetivo determinar la contribución de diversas fuentes a la contaminación por material particulado PM10 en las poblaciones y asentamientos humanos aledaños al Cerrejón y establecer la composición química, las características físicas y las contribuciones de PM10 de los

receptores y fuentes ubicados en la zona minera (estaciones ubicadas en las áreas urbanas y vías de tránsito relacionadas con la actividad minera).

1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Carbones del Cerrejón LLC es la primera compañía productora de carbón en el país. En el año 2009 explotó 30.6 Mt, 21% más producción en relación con los 23.9 Mt del año 2004. En el 2010 llegó a 31.5 Mt y para el 2011 proyectaron extraer 32 Mt, alcanzando una producción anual de 32.032 Mt (Cerrejón, 2011a). Entre los años 2012 hasta 2016, la producción se ha mantenido entre 32 y 34 Mt (ver Figura 2). La Autoridad Nacional de Licencias Ambientales (ANLA), a través de la Resolución 1386 de 2014, autorizó las obras y actividades necesarias para el incremento de la producción de carbón en la mina de 35 a 41 millones de toneladas por año, denominado Proyecto P40 (ANLA, 2014). Esta actividad estaba planificada para comenzar en el corto tiempo. Este proyecto implicaría un aumento de 17 Mt frente a la producción realizada en el año 2011. Esta meta es alcanzable, si se analiza que el Cerrejón en 10 años (2001-2011), aumentó su producción en un 60%.

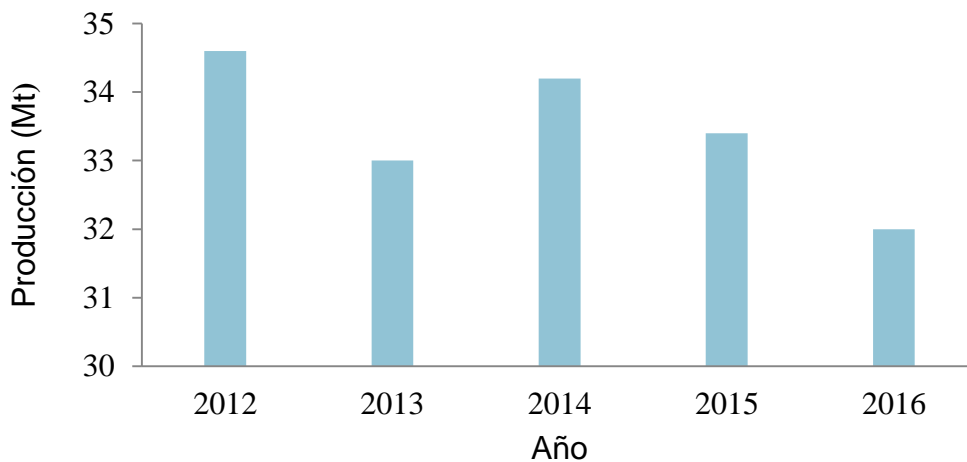


Figura 2. Producción de carbón en la Mina el Cerrejón, periodo 2012 – 2016.
Fuente: Investigador

El proyecto de expansión a una producción de 41 Mt por año, establece la necesidad de un riguroso monitoreo del medio ambiente. Se deben ejecutar planes eficaces para mitigar el aumento de polvo, ruido y tráfico, los efectos sobre la calidad de aire, calidad y cantidad de agua para los usuarios situados río abajo de la operación minera.

Aumentar la explotación, específicamente aumenta la emisión y concentración de material particulado a la atmósfera. Los principales contaminantes del aire emitidos desde una mina de carbón a cielo abierto, caso similar a la del Cerrejón, son las partículas suspendidas totales (TSP) y partículas con diámetro aerodinámico menor de 10 micras (PM_{10}) (Chakraborty et al., 2002). Este tipo de contaminante está relacionado con daños a la salud humana. La exposición de la salud humana a los contaminantes particulados ha sido investigada extensivamente y ha sido asociado con excesos en la morbilidad y mortalidad (Brunekreef & Holgate, 2002; C Arden Pope & Dockery, 2006). Steenis (2008) confirmó que el material particulado fino y ultra fino ($PM_{2.5}$ y PM_{1}) causó un aumento en el asma al 33% de los niños de primaria que vivían a una milla de una mina de carbón a cielo abierto, con un aumento acumulado de 21% a dos millas, e incluso hasta un 12% a menos de tres millas. Estos contaminantes también reducen la visibilidad, afectan la flora, fauna, suelo y cuerpos de agua de sus alrededores (Jain, Cui, & Domen, 2016).

El estado colombiano, a través de la Resolución 610 de 2010, instituye la Norma de Calidad del Aire o Nivel de Inmisión para todo el territorio nacional en condiciones de referencia (MADS, 2010a). Esta norma establece niveles máximos permisibles a condiciones de referencia para contaminantes criterio, los cuales, para el material particulado se establecen tres contaminantes y dos niveles máximos permisibles: para las partículas TSP, niveles de 100 y 300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en promedio anual y diario respectivamente; para las partículas PM_{10} , niveles de 50 y 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en promedio anual y diario reactivamente; y para las partículas menores de 2.5 micras ($PM_{2.5}$) niveles de 25 y 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en promedio anual y diario respectivamente. Las $PM_{2.5}$ se deben medir cuando se presente incumplimiento de alguno de los niveles máximos

permisibles establecidos para PM_{10} . La norma también establece niveles máximos permisibles para contaminantes no convencionales con efectos carcinogénicos tales como plomo, cadmio, mercurio y vanadio. Así mismo, el estado Colombiano, exige que los Estudios de Impacto Ambiental (EIA) se centren en cómo los cambios de niveles de operación y producción pueden afectar los pueblos indígenas cercanos y en otras poblaciones de influencia directa que viven en el área inmediata.

La mina El Cerrejón limita con tres municipios del departamento de La Guajira, Barrancas, Albania y Hatonuevo. En estos municipios está asentada una población de 59.089 habitantes, de los cuales el 34% son indígenas. De esta población, aproximadamente el 70% (41.362 habitantes) vive en el áreas de influencia de la mina (<10 km) (DANE, 2010).

En el Cerrejón el manejo ambiental ha sido objeto de prioridad desde el comienzo de la actividad minera (por ejemplo, su certificación ISO 14001, en 2003), sin embargo, pese a estos esfuerzos, la comunidad ha manifestado quejas y reclamos por la presencia de material particulado (polvillo negro) en sus viviendas y los continuos casos de enfermedades respiratorias, según la comunidad, provienen de la explotación minera. Como medida de gestión ambiental el Cerrejón tiene un sistema de control y vigilancia de la calidad del aire; la red de monitoreo de calidad de aire cuenta con información de doce (12) estaciones, conformadas por 25 equipos, de los cuales trece (13) son muestreadores de alto volumen (Hi-Vol) gravimétricos para partículas TSP, nueve (9) son muestreadores gravimétricos de alto volumen para partículas PM_{10} y tres (3) son automáticos para partículas PM_{10} y $PM_{2.5}$. Los datos de concentración históricos de las doce (12) estaciones en los últimos siete (7) años varían entre 59 y 79 $\mu g/m^3$ para TSP y entre 24 y 35 $\mu g/m^3$ para PM_{10} , presentándose eventos atmosféricos que en algunos casos hacen que los promedios de material particulado excedan los niveles establecidos por el estado Colombiano a través de la Resolución 610 de 2010. El informe periódico de gestión de Calidad de Aire presenta excedencia de partículas en los promedios móviles anuales de TSP en los meses de abril a mayo de 2011 y de julio a noviembre de 2015, en la estaciones Roche y Las Casitas respectivamente; así como

excedencia en los valores diarios de partículas de PM₁₀ en mayo de 2015, en la estación Nuevo Roche (Cerrejón, 2011; Cerrejón, 2015a).

El Cerrejón ha registrado un aumento cada año del número de quejas debido a sus actividades mineras. Estas manifestaciones se han dado a conocer a la autoridad ambiental de la región y en los eventos académicos de la temática desarrollados en la zona (por ejemplo, las presentadas en el I Foro de Gestión y Control del Aire en La Guajira, organizado por el Comité veedor de calidad del aire Cerrejón (CVCA, 2010). Entre el 2011 y 2015, Cerrejón recibió 1494 quejas en materia de derechos humanos de las cuales el 91% correspondieron a quejas de sus comunidades vecinas por seguridad, salud y ambiente (Cerrejón, 2015b). Esta situación fue causa de atención y críticas de comunidades locales y ONG nacionales. Una publicación de un periódico nacional precisa que El Instituto Nacional de Salud registró que el municipio de Barrancas en el año 2014, tuvo un total de 2.526 consultas externas y urgencias por infección respiratoria aguda. Este total representó el 48 % de todas las urgencias reportadas (Noguera, 2016). En respuesta el Cerrejón argumentó que en La Guajira hay muchos factores que pueden afectar el sistema respiratorio, como las costumbres culinarias de las comunidades o el lugar donde viven.

El caso más reciente de quejas de la comunidad se presentó en agosto de 2016 donde la Corte Constitucional de Colombia ordena a Cerrejón, Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible y al Ministerio de Salud y Protección Social, diseñar e implementar un plan de acción para reducir los niveles de emisiones de material particulado y de gases de combustión, en las Casitas, Provincial y Barrancas por efecto de la actividad minera de la empresa de la mina Cerrejón (L. E. Vargas, 2016). Toda esta situación preocupa al país ya que en su informe del estado de la calidad del aire en Colombia 2011- 2015, publicado por el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM), registró que se presentaron episodios con categoría “Dañina a la salud”, representando el 9,1% de los datos disponibles en las zonas mineras del Cesar (a 100 km del Cerrejón) y ve con preocupación el aumento de los niveles de material particulado TSP y PM₁₀ en la explotación minera a cielo abierto (IDEAM, 2016).

También presenta datos de excedencia de las concentraciones promedios anuales de PM_{10} , en las estaciones Las Casitas en el Cerrejón con promedio de $51,42 \mu\text{g}/\text{m}^3$, la Jagua en Cesar con promedio de $67,74$ y Plan Bonito también en el Cesar con promedio de $57,14 \mu\text{g}/\text{m}^3$, sin embargo, estos niveles son menores que las zonas urbanas de las grandes ciudades. El Cerrejón, aunque posee una red de monitoreo de calidad del aire establecida y certificada, no tiene información de cuanto es el aporte de material particulado de sus operaciones y mucho menos qué elementos químicos emiten.

Aunque el tamaño de partícula es de interés y sobre el cual se han emitido las resoluciones y decretos del MAVDT, también es de gran importancia conocer el aporte de fuentes al problema de contaminación del aire por material particulado, de tal manera que se puedan identificar y cuantificar responsabilidades. Por lo anterior, la importancia de aplicar el modelo de receptor balance químico de masas (CMB) en la Zona Minera del Cerrejón para determinar la contribución de diversas fuentes mineras y domesticas a la contaminación por material particulado PM_{10} en las poblaciones cercanas al complejo minero y establecer la composición química y características físicas de las muestras de PM_{10} recolectadas en las estaciones monitoreo del Cerrejón (estaciones ubicadas en las áreas urbanas y vías de tránsito relacionadas con la actividad minera). Hasta la fecha, no se tiene referencia de estudios para determinación de aporte de PM_{10} en áreas intervenidas por minería de carbón a cielo abierto con aplicación de modelos de receptor en varias actividades de operación. No obstante, existe una amplia cantidad de artículos científicos que ilustran el uso de esta herramienta en zonas urbanas y rurales de muchas ciudades y poblaciones alrededor del mundo, sobre todo alteradas por actividades industriales diferentes a la minería de carbón.

Es posible desarrollar un proyecto de investigación que permita responder a los siguientes interrogantes: ¿Cómo es el estado de la calidad del aire, en cuanto a niveles máximos permisibles a condiciones de referencia para de material particulado PM_{10} en la zona de influencia del complejo carbonífero del Cerrejón?; ¿Existe homogeneidad en

las características químicas del material particulado PM_{10} presente en el aire de la zona carbonífera del Cerrejón?; ¿La actividad minera en el Cerrejón es responsable del mayor porcentaje de la contaminación del aire por material particulado en su zona de influencia o existen otras actividades que hagan una contribución significativa con respecto a las demás?; ¿El modelo de receptor balance químico de masas es capaz de sintetizar información en un ambiente de incertidumbre (variables físicas) y podrían enlazarse con un modelo de toma de decisiones de escenarios inciertos como una medida de intervención apropiada?

1.3 ANTECEDENTES

1.3.1 Contaminantes particulados en minería de carbón a cielo abierto

El incremento de las actividades de extracción de carbón en el norte de Colombia ha aumentado la preocupación por los efectos ambientales y sobre la salud pública que estas actividades producen en su zona de influencia. Las emisiones atmosféricas de la minería pueden afectar no sólo a las áreas circundantes, sino que pueden afectar la calidad del aire regional y mundial. Jain et al. (2016) sustenta que por sus actividades previas antes de extraer el carbón, las emisiones de partículas en minería a cielo abierto contribuyen en un alto porcentaje a los problemas de calidad del aire local. Como fue mencionado anteriormente, el material particulado ha sido ampliamente referenciado como la principal fuente de contaminación del aire, especialmente las partículas TSP y las partículas PM_{10} . Otros problemas asociados a la calidad de aire los reporta Melody y Johnston (2015). El autor concluye que la autocombustión espontánea en las minas de carbón a cielo abierto, es un problema importante por las emisiones de gases principalmente CO , SO_2 , CO_2 y vapor de agua junto con la liberación de calor durante la reacción química. Las partículas PM_{10} es el contaminante con mayor seguimiento entre los Sistemas de Vigilancia de Calidad de Aire (SVCA) en Colombia. El IDEAM (2016) reportó que las concentraciones de PM_{10} fueron excedidas en los

promedio anuales en el 2015, en zonas urbanas de área metropolitanas: Bogotá (52,85 – 87,14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$); Medellín (55,71 – 64,28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$); Raquira (53,00 – 81,42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) y en una zonas mineras de extracción de carbón a cielo abierto: La Jagua y plan Bonito, minas del Cesar (67,14 – 57,14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) y Las Casitas, minas de la Guajira (51,42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Por tener el proceso de extracción de carbón u otro material, muchas actividades de aporte significativo de material particulado, han sido fuente de muchas investigaciones. La Tabla 1 presenta valores de concentraciones de partículas en diferentes regiones del mundo en/o cerca de una mina de carbón a cielo abierto.

Tabla 1. Los valores de partículas de diferentes regiones del mundo en/o cerca de una mina de carbón a cielo abierto.

Ciudad / sitio de muestreo	PM ₁₀ $\mu\text{g}/\text{m}^{-3}$ *	TSP $\mu\text{g m}^{-3}$	Referencia
Cerca de campos de carbón o minas			
Pingdingshan, China (industrial)	264.7 - 1066.0	-	(Song et al., 2016)
Jharia coalfield, India (industrial)	473.3 - 780.1	2200.7 - 3723.5	(Ghose and Majee, 2007)
Jharia coalfield, India (residencial)	20.8 - 100.9	93.0 - 451.5	(Ghose and Majee, 2007)
Lakhanpur, India (residencial)	40.8 - 171.9	72.3 - 497.1	(Chaulya, 2004)
Lakhanpur, India (industrial)	102.5 - 425.6	338.8 - 799.8	(Chaulya, 2004)
Zonguldak, Turkey (residencial)	12 - 200	-	(Tecer et al., 2008)
Roda, VA, USA (residencial)	31.9 - 469.7	-	(Aneja et al., 2012)
Roda, VA, USA (residencial)	19.2 - 218.5	-	(Aneja et al., 2012)
Kozani, Greece (residencial)	19.62 - 35.29	-	(Tolis et al., 2014)
Jharia coal field, India (industrial, invierno)	196.1 - 271.9	-	(Pandey et al., 2014)
Ghugus, Wani, India (industrial)	372 *	-	(George et al., 2013)
Padmapur, Chandrapur, India (industrial)	240 *	-	(George et al., 2013)
Western Turkey (industrial)	1848 *	-	(Onder and Yigit, 2009)
Brezno, Check Republic (residencial - verano)	16.4 - 23.2	-	(Pokorna et al., 2013)
Brezno, Check Republic (residencial - invierno)	22.9 - 34.8	-	(Pokorna et al., 2013)
Centro urbanos			
Beijing, China	12.2 - 461.5	-	(Sun et al., 2004)
Toronto, Canada	4 - 73	-	(Lin et al., 2005)
Zengzhou, China	208.1 - 573.7	-	(Song et al., 2014)
Galicia, Spain	37 - 43	44 - 52	(Querol et al., 2004)
Euskadi, Spain	42 - 53	50 - 64	(Querol et al., 2004)

* Media Aritmética

Estos estudios han tenido varios objetivos tales como: determinar los niveles de material particulado TSP y PM₁₀ para cumplimiento legal, estudiar la presencia de metales pesados, estudios de tendencias, aporte de fuentes, entre otros.

El nivel de estos contaminantes depende de la capacidad extractiva de la operación, del nivel de control del material particulado y de las exigencias legales de los países donde están las minas. El IDEAM (2016) en Colombia ha realizado seguimiento sistemático de calidad de aire en minas de carbón a cielo abierto similares a la del presente estudio. Los resultados mostraron registro de concentraciones promedios de PM_{10} entre 25 y 125 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, en varios casos superiores a los niveles legales. El estado colombiano tiene estándar de PM_{10} de 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ como nivel permitido anual y de 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ como nivel permitido diario. Los niveles de concentración histórica en la mina Cerrejón varían entre 59 y 79 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para TSP y entre 24 y 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para PM_{10} , con excedencia en dos estaciones de monitoreo a los niveles establecidos en la Resolución 610 de 2010. Estas estaciones fueron: Las Casitas, con promedio anual de 51,42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para PM_{10} y Nuevo Roche con promedio anual de 104 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para TSP.

Los estudios recientes en minas de carbón a cielo abiertos además de conocer o hacer seguimientos a las concentraciones para comprobar cumplimientos con las normas, también tienen como objeto analizar química y físicamente los contenidos de las partículas PM_{10} (Kosztowniak, Ciężka, Zwoździak, & Górka, 2016).

1.3.2 Caracterización de partículas PM_{10} en minería de carbón a cielo abierto

La Caracterización del material particulado es utilizado en muchas investigaciones para estudio de aporte y localizaciones geográficas de fuentes, afectación a la salud de elementos cancerígenos presentes en el material particulado, para estudiar el tipo de combustible, hacer más efectiva las tecnologías de control, así como la variación con el tiempo de los elementos químicos (Almeida et al., 2015; Kong et al., 2011; Y. Liu et al., 2016; Rout, Masto, Ram, George, & Padhy, 2013). Todos estos estudios han sido realizados en zonas urbanas. Se han encontrado escasas referencias de caracterización de material particulado en minería de carbón a cielo abierto. Existen investigaciones de caracterización de partículas en zona urbana y rurales que han incluidos fuentes que son importantes en estudios de la minería a cielo

abierto, es el caso de las emisiones de polvo fugitivo originado en caminos destapados (Pant et al., 2015; Samiksha, Sunder Raman, Nirmalkar, Kumar, & Sirvaiya, 2017).

Los impactos de la contaminación del aire causados por la voladura y la erosión del viento no siempre pueden ser los más peligrosos para la salud humana. Otras formas de contaminación del aire relacionadas con la minería son más difíciles de evitar y pueden ocasionar más daño a la salud a los residentes locales (Aneja, Isherwood, & Morgan, 2012a). Hacer un post análisis de los filtros de recolección del materia particulado, brinda mucha información del contenido químico del contaminante, que tan perjudicial puede ser la fracción química para la salud y algo no menos importante, ofrece información del origen de contaminante.

Estudios han demostrado que el polvo es un medio de transporte y distribución de contaminantes en el medio ambiente. Estos contaminantes pueden ser especies metálicas tales como: Fe, Cu, Zn, Mn, Pb, Cd, Cr, Ni, Co, V, Ti, Br, Zr, etc. (Almeida et al., 2015; Rout et al., 2013).

Identificar el contenido químico del material particulado (TSP, PM₁₀ o PM_{2.5}) es una herramienta útil para conocer con más detalle el impacto de la calidad del aire en los centros urbanos ubicados dentro de la región de influencia de una fuente de emisión industrial, por ejemplo, una zona minera.

En los últimos 10 años se han realizado Investigaciones con objeto de identificar el contenido químico y físico de partículas PM₁₀ en minería de carbón a cielo abierto. Aneja et al., (2012) investigaron la exposición ambiental a las concentraciones de partículas PM₁₀, de los residentes de una comunidad en el suroeste de Virginia Estados Unidos, generadas por las operaciones de minería de carbón a cielo abierto de la mina de Appalachia. Se tomaron dos puntos de muestreo en viviendas ubicadas a lo largo de las vías de tránsito de camiones de carboneros. En los sitios se encontraron presencia de Sb, Ni, As, Be, Cd, Cr, Co, Pb, Mn, Hg, Ni y Se. La determinación de metales en el material particulado se determinó usando la técnica de la EPA, Espectrometría de

Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS, por sus siglas en ingles). Los autores no estudiaron posibles fuentes de los contaminantes.

Dubey et al. (2012) realizaron la caracterización de partículas PM10 en treinta sitios incluyendo áreas mineras y no mineras en la región de Dhanbad, India. Se determinaron además de concentraciones, ocho metales traza (Fe, Mn, Pb, Ni, Zn, Cd, Cu y Cr). Los investigadores utilizaron la técnica de espectrofotometría de absorción atómica (EAA) en el análisis. Con los resultados, emplearon análisis de factores y factores de enriquecimiento para analizar las fuentes y sus contribuciones al material particulado. Los investigadores identificaron dominancia de la corteza terrestre en un 31,64% en áreas mineras y 28,62% en áreas no mineras. Cvetković et al. (2012) Caracterizaron Las partículas PM10 y PM2.5 en 4 sitios ubicados cerca de una mina de carbón a cielo abierto y una central eléctrica en la cuenca de Kolubara en Serbia. Se determinaron 10 elementos traza (O, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Cl, C, y S). Los estudios analíticos fueron realizados por la técnica microscopia electrónica de barrido con espectroscopia de energía dispersiva (SEM-EDS). Los resultados mostraron una composición mineral similar para todas las muestras. El espectro de emisión de los elementos mostró la mayor proporción de O, Al y Si y menor proporción de Fe, Ca y Mg. En los cuatro lugares se detectó principalmente, la influencia de la mina de carbón a cielo abierto.

En las zonas mineras a cielo abierto en Colombia, paralelamente a este estudio, se realizaron estudios de caracterización a filtros de PM₁₀ ubicados en sitios cercanos a la explotación minera. Huertas et al., (2012) realizaron la caracterización de partículas PM₁₀ y TSP colectadas en 15 estaciones de monitoreo de la Red de Vigilancia de Calidad de Aire de una mina de carbón a cielo abierto al norte de Colombia. Se analizaron la morfología, la distribución de tamaño y composición elemental de las partículas. El estudio fue limitado en la cantidad de especies químicas. Los resultados de este estudio mostraron que la composición química fue similar para todas las áreas de la misma muestra, y se obtuvo el mismo resultado para todas las muestras. Los autores señalaron que independientemente de la ubicación de la estación el C, Si y O

fueron los principales elementos presentes (aproximadamente el 89% de la concentración de masa) y el 2% de la masa correspondió a Na, Al, Ba, K, Zn, Ca, Fe, S y Mg. La técnica utilizada para la determinación de los elementos químicos fue la Microscopía electrónica de barrido con microanálisis de rayos X. (SEM-EDS, por sus siglas en inglés). Los autores también precisaron que la técnica utilizada SEM-EDS no permitió distinguir si las lecturas de C, Si y O correspondían a las partículas o al material del filtro. En la investigación se utilizó filtros de cuarzo.

Castro y Rojas (2015) Realizaron caracterización de PM₁₀ en una estación que hace parte del Sistema Especial de Vigilancia de Calidad de Aire de la Zona Carbonífera del Cesar, Norte de Colombia. Utilizaron dos equipos de muestreo un Partisol 2025 (Low-Vol) y simultáneamente un equipo de alto volumen (Hi-Vol) con filtros de cuarzo y de teflón. El análisis de los filtros se desarrolló con técnicas espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), cromatografía de iones (IC), análisis de carbono orgánico y elemental (ECOC) por reflectancia óptica térmica (TOR) y cromatografía de gases con desorción térmica y detector selectivo de espectrometría de masas (TD-GCMS). Los autores observaron concentraciones de carbón orgánico como el componente mayoritario con un 33%, los metales analizados representaron el 18.4% (Ca, Na, Al, Si, Mg, K, K, Pb, Fe), los iones aportaron un 20.6% (Na⁺, NH₄⁺, Cl⁻, SO₄⁼, NO₃⁻, K⁺) y baja concentraciones de Hidrocarburos aromáticos Policíclicos (PAH). El Si determinado mediante reconstrucción másica fue la tercera especie con mayor aporte en el PM₁₀. Estos estudios referenciados anteriormente tienen algo en común: son caracterizaciones realizadas sobre los filtros receptores. No presentan resultados de caracterización de filtros del material particulado en la fuente de emisión. Este estudio contempla la caracterización de los filtros receptores como también las caracterizaciones de los filtros ubicados en las fuentes más importantes emisoras de partículas PM₁₀ en minería de carbón a cielo abierto.

1.3.3 Perfil de fuente de partículas PM₁₀ en minería de carbón a cielo abierto

Los perfiles de fuentes son un componente esencial para determinar aportes de actividades de emisión. Muchas investigaciones han establecidos perfiles de fuentes de partículas PM₁₀ en zonas urbanas y rurales (Y. Chen, Xie, Luo, & Zhai, 2017; Jena & Singh, 2016; Oliveira, Slezakova, Delerue-matos, Carmo, & Morais, 2016; Sol, 2017). Estos estudios en su mayoría tienen como objeto tener información sobre las características de las partículas y sus fuentes de emisión, debido a los graves problemas de contaminación de aire que enfrentan las grandes metrópolis.

Los modelos matemáticos aplicados para estimar aportes de fuentes requieren información acerca de las características químicas de la fuente de emisión que podría afectar la concentración en el receptor. El modelo de receptor Balance Químico de Masa usado en este estudio, requiere la composición fraccional de las especies químicas de la fuente de emisión y los receptores; de igual manera, determinar la variabilidad de esta composición. Desde la utilización de esta técnica, una debilidad referenciada por los investigadores es la escasez de los perfiles cuantitativos de fuentes (Freeman et al., 1990; J. Watson & Chow, 2015).

Para el análisis de perfiles de fuentes de emisión, Watson et al. (2002) establece que las emisiones individuales pueden ser agrupadas dentro de categorías generalizadas, con perfil de fuente similar y cada categoría podría dividirse en subcategoría identificando especies como marcadores para cada una. En entrevista personal con Watson (2013), explicaba que en operaciones de minería a cielo abierto, muchas actividades tienen en sus emisiones similares componentes químicos. También decía que los perfiles de fuentes seleccionados debían abarcar el mayor porcentaje de emisión de partículas al ambiente. Un ejemplo de la aplicación de esta metodología es dada por Freeman et al. (1991). Este autor precisa que los principales tipos de fuente que contribuyen a la concentración de partículas en la vecindad de operaciones mineras a cielo abierto son: gases de escape de la maquinaria pesada y material geológico (partículas de vías, material estéril, áreas expuestas, polvo del suelo y el

mineral). También agrega el autor, que se podría incluir aerosoles secundarios resultantes de la conversión de gas a partículas durante el transporte de contaminantes desde fuentes distantes y fuentes ocasionales de combustión vegetativa tales como incendios forestales. Estas tres categorías podrían tener otras subcategorías.

Watson et al. (2016) establece que hay principales tipos de fuentes, subtipos y marcadores para diferentes actividades industriales, urbanas y otras. Esta guía es esencial para realizar estudios de aporte de contaminantes a través de modelo de receptor.

Investigadores como Viana et al. (2008), (Hopke y Cohen, 2011), Pant y Harrison (2012), Taiwo et al. (2014) han utilizado, con buenos resultados las subcategorías de fuente de emisión identificando marcadores para cada subcategoría. En la mayoría de los estudios de aporte de fuentes, se parte del supuesto que los perfiles de fuentes representan la variedad de subtipos dentro de una categoría de fuente.

1.3.4 Modelo de receptor de material particulado

La contaminación del aire es un asunto complejo pero vital que implica la identificación de las fuentes de contaminantes emitidos en el aire, la estimación cuantitativa de las tasas de emisión de los contaminantes, el transporte de los contaminantes, meteorología y el conocimiento de las características físicas y las transformación química que pueden ocurrir durante su transporte (Hopke, 2010). Todos estos elementos se pueden unir en un modelo matemático que se puede utilizar para estimar los cambios en las concentraciones en el aire si se aplican acciones (Hopke y Cohen, 2011). La relación entre las emisiones y las concentraciones de contaminantes medidas en un sitio receptor a una distancia de la fuente es complicada; aunque la proporcionalidad existe, otras variables, principalmente las variables meteorológicas, intervienen para hacer una pobre correlación (Watson y Chow, 2015). La mayoría de los estudios que realizan análisis de concentraciones y caracterización de partículas TSP,

PM₁₀ o PM_{2.5}, lo hacen como datos de entrada para modelos receptores. El uso de modelos de receptor busca identificar los aportes de las diferentes fuentes de emisión que están establecidas en un área (local, regional o global).

Los modelos de receptores son procedimientos matemáticos o estadísticos para identificar y cuantificar las fuentes de contaminantes del aire en un lugar receptor (EPA, 2016). Para identificar la presencia y para cuantificar las contribuciones de la fuente a las concentraciones del receptor, se han evaluado y propuesto diferentes técnicas, las cuales dependen de los datos que se tienen, el tipo de fuente que se quiere evaluar y el objeto de los resultados, por lo que se han reportado técnicas basados en: 1) Balance Químico de Masa (CMB) cuya técnica distribuye completamente las concentraciones de receptores a tipos de fuente químicamente distintos dependiendo de la base de datos de perfiles de origen y 2) factorización de matrices positivas (PMF) y el modelo de receptor multivariado (UNMIX) cuya técnica generan internamente perfiles de origen a partir solo de las concentraciones ambientales de los contaminantes en el receptor.

Watson et al. (2002), Watson y Chow (2007), Watson y Chow (2015) y Hopke (2003), Hopke y Cohen (2011), Hopke (2016) han presentado los resultados más importantes sobre el uso de estas técnicas y su desempeño en la búsqueda de minimizar la incertidumbre de los resultados, así como su aplicación en diferentes áreas de estudio y las comparaciones entre estas técnicas. En este sentido, la Tabla 2 presenta un resumen de estudios donde fue aplicado modelo de receptor a las concentraciones de material particulado ambientales en los últimos 5 años. Estos fueron realizados en sitios urbanos, suburbanos e industriales de todo el mundo. Los tipos de industria donde se localizaban los sitios de monitoreo de receptores incluyeron plantas metalúrgicas, refinerías de petróleo, fábricas petroquímicas y pequeñas fábricas. Según la revisión bibliográfica realizada se observa que se han llevado a cabo un alto número de estudios en áreas urbanas, suburbanas e industriales. En este último se incluyeron plantas metalúrgicas, refinerías de petróleo, fábricas petroquímicas y pequeñas fábricas. Para áreas de operaciones de minería de carbón a cielo abierto solo se presentaron dos estudios (Manousakas et al., 2015) y (Roy, Singh, & Yadav, 2016).

Estos estudios se realizaron con la técnica PMF, PCA y CMB, y no incluyeron los componentes suficientes para contabilizar la mayoría de la masa de partículas PM_{10} y $PM_{2.5}$ (generalmente elementos, iones, carbono orgánico y elemental).

Tabla 2 Resultados de estudios con aplicación de modelo de recetor en el mundo.

Referencia	Área de estudio	Método	Materia particulado	Sitio de fuente
Shi et al., 2011	Taiyuan, China	CMB	PM_{10}	Ciudad/Industrial
Srimuruganandam et al., 2012	Chennai, India	PMF	PM_{10} , $PM_{2.5}$	Urbana
Srimuruganandam et al., 2012b	Chennai, India	CMB	PM_{10} , $PM_{2.5}$	Urbana
Belis et al., 2013	Europa	PCA, PMF, CMB	PM_{10} , $PM_{2.5}$	Urbana
Wu et al., 2013	Shenzhen, China	PCA	PM_{10}	Industrial
Pey et al., 2013	Islas Baleares, España	PCA, PMF	PM_{10} , $PM_{2.5}$	Ciudad/Industrial
Gianini et al., 2013	Berna, Zúrich, Basel, Payarome, Cadenazzo, Magadino, Suiza	PMF, CMB	PM_{10}	Urbana/suburbano Industrial
Sharma et al., 2014	Delhi, India	PMF	PM_{10}	Urbano/Industrial
Huang y Wang, 2014	Harbin, India	CMB	PM_{10} , $PM_{2.5}$	Urbano/Industrial
Manousakas et al., 2015	Megalópolis, Grecia	PMF	PM_{10}	Industrial
Banerjee et al., 2015	India	EF, UNMIX, PCA, PMF, CMB	PM_{10} , $PM_{2.5}$	Urbana/suburbano Industrial
Kalaiarasan et al., 2016	Mangalore, India	PCA, EF	PM_{10}	Urbano/Industrial
PriyaDarshini et al., 2016	Baddi-Nalagarh, India	CMB	PM_{10}	Urbano/Industrial
Cesari et al., 2016	Barcelona, Algeciras, Lecce, España, Italia	PCA, PMF	PM_{10}	Urbano/Industrial
Contini, et al., 2016	Civitavecchia Italia	PMF, CMB	PM_{10}	Industrial
Roy et al., 2016	Damoda, India	PCA, CMB	PM_{10}	Industrial
Hanet al., 2017	Louisiana, USA	PMF	$PM_{2.5}$	Urbano/Industrial
Chen et al., 2017	Nanjing, China	CMB	PM_{10} , $PM_{2.5-10}$	Urbano/Industrial
Shi et al., 2011	Dhanbad, India	CMB	PM_{10}	Industrial

La mayoría de los estudios recogieron muestras de PM_{10} o $PM_{2.5}$, y pocos estudios recogieron datos sobre partículas suspendidas totales (TSP) o $PM_{2.5-10}$. También se observa en los resultados, que los elementos utilizados no fueron suficientes para identificar contribuciones de diferentes fuentes.

Según bibliográfica revisada, se observó que muchos estudios recientes en minas de carbón a cielo abiertos también tienen como objeto analizar químicamente y físicamente los contenidos de las partículas PM_{10} . Otros estudios han utilizado con buenos resultados, las subcategorías de fuente de emisión identificando marcadores para cada subcategoría. En la mayoría de los estudios de aporte de fuentes, se parte del supuesto que los perfiles de fuentes representan la variedad de subtipos dentro de una categoría de fuente. Estos estudios se realizaron con la técnica PMF, PCA y CMB,

y no incluyeron los componentes suficientes para contabilizar la mayoría de la masa de partículas PM_{10} y $PM_{2.5}$ (generalmente elementos, iones, carbono orgánico y elemental). Luego, los elementos utilizados no fueron suficiente para identificar contribuciones de diferentes fuentes. Muchos estudios incluyendo los anteriormente citados, han demostrado que para tener éxitos en la caracterización de fuentes para balance químico de masa, la técnica en clasificar las fuentes por categorías es la más usada con buenos resultados. Finalmente, en el estado de arte se puede observar la diferencia significativa de estudios realizados para áreas urbanas con comparación a estudios realizados en áreas de influencia de minerías de carbón a cielo abierto.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo general

Determinar la contribución de diversas fuentes a la contaminación atmosférica por material particulado PM_{10} aplicando el modelo de receptor balance químico de masas (CMB) en las poblaciones y fuentes de operación de la zona minera del Cerrejón (La Guajira Colombiana), y emplear los resultados como una herramienta para apoyar los procesos de reasentamiento de poblaciones.

1.4.2 Objetivos específicos

1. Estudiar la evolución histórica de los niveles de partículas TSP y PM_{10} relacionadas con las emisiones generadas por las actividades mineras en escenarios de control de emisiones.
2. Identificar y localizar las posibles fuentes de material particulado PM_{10} , en la zona bajo estudio.

3. Caracterizar el comportamiento de las variables meteorológicas en forma espacial y temporal, correlacionándolas con la concentración de partículas TSP y PM_{10} .
4. Determinar las concentraciones de PM_{10} en los puntos de muestreo en fuentes y en las estaciones de la red de calidad del Cerrejón, seleccionadas en el estudio.
5. Caracterizar química y físicamente el material particulado PM_{10} muestreado para postular los perfiles de composición química del material particulado en las fuentes de mayor impacto del área minera y en las estaciones seleccionadas.
6. Determinar el aporte de material particulado PM_{10} de la actividad carbonífera, mediante la aplicación del modelo de receptor Balance Químico de Masas.
7. Evaluar los cumplimientos de las normas nacionales e internacionales, así como las guías internacionales de los niveles de material particulado y elementos químicos en la zona de estudio.

CAPITULO II: MARCO TEORICO

2.1 EL MATERIAL PARTICULADO

El material particulado (MP) es el término generalmente usado para describir las partículas sólidas y/o líquidas que se encuentran en una masa de aire (Fang et al., 2006; Finlayson-Pitts y James N. Pitts, 2000; Malm, 2000). Específicamente el material particulado (MP) se define como cualquier sustancia a excepción del agua pura, presente en la atmósfera en estado sólido o líquido bajo condiciones normales y cuyo tamaño se considera está comprendido entre los 0,002-100 μm de diámetro (Meszaros, 1999). Según es citado por Lippmann (2008), al MP se le dio el nombre genérico de "aerosoles" en analogía al término hidrosoles usados para describir sistemas dispersos en agua. La composición y el tamaño de estas partículas varían. Algunas partículas son lo suficientemente grandes como para verse a simple vista como el polvo o la suciedad, mientras que otras son tan pequeñas que sólo se pueden ver con un microscopio de gran alcance.

Investigar los niveles, la composición y las fuentes de origen del material particulado es de gran interés y necesario por autoridades ambientales, universidades y otras instituciones. Hay varias razones en estudiar el MP. En este sentido, una de las razones de mayor peso es la salud humana. Existen numerosos estudios epidemiológicos que demuestran la correlación entre enfermedades alérgicas, depresivas, renales, coronarias, pulmonares y cardíacas y la contaminación por material particulado (Ferris, 1993; Pope y Dockery, 1999; Pope et al., 1999; Koenig, 1999; Le Roux, 1999; HEI, 2000; Brunekreef, 2002; WHO, 2003; Dockery et al., 2004; Trasande y Thurston, 2005; Pope y Dockery, 2006; Pope y Dockery, 2006; Pope, et al., 2008; Hendryx y Zullig, 2009; Pope et al., 2009; Autrup, 2010; Wiwatanadate y Liwsrisakun, 2011; Cheng, et al., 2013; Sun, et al., 2013; Brook y Pope, 2015; Hsu et al., 2015; Ierodiakonou et al., 2015; Mehta et al., 2016; Raaschou-Nielsen et al., 2016; Zijlema et al., 2015). Otras de las razones para estudiar el MP es la relación del nivel de material particulado (aerosoles) y el impacto sobre el clima (Sokolik y Toon,

1996; Rosenfeld, 2000; Kim et al., 2011; Fan, 2013). De igual manera, otras dos razones no menos importante son el impacto del MP sobre los materiales y estructuras (Hamilton et al., 1995; Stefanis et al., 2009; Bergin et al., 2015; Morillas et al., 2016) y el impacto en la visibilidad (Lippmann, 2008; Liu et al., 2011; Malm, 1999; Zhang et al., 2015; Zhou et al., 2016).

En la Figura 3, se presenta las principales características de la distribución del tamaño de partícula según su masa en la atmósfera (Watson, et al., 1998). Mucho del material particulado mayor de 2 μm es conocido como partículas gruesas; que resultan de las actividades de manipulación mecánica y están dominadas por el material de origen geológico. El polvo fugitivo domina este rango de tamaño. El polen y las esporas también habitan este rango de tamaño, al igual que residuos pequeños de basura, hojas y neumáticos. La Figura 3 muestra que este rango de tamaño tiene una cola que se superpone con otros rangos de tamaño, que se extienden hasta por debajo de 1 μm . Las partículas en el extremo inferior del rango de tamaño grueso también se producen cuando las gotas de nubes y la niebla se forman en un ambiente contaminado, luego de secarse. El pico del modo grueso puede cambiar entre 6 y 25 μm (Environment y Burton, 2008). Este pico alcanza el tamaño de partícula más grande cuando las emisiones de partículas están cerca del sitio donde se encuentra la medición, y se desplaza hacia el tamaño menor en lugares alejados de las emisiones (Watson y Chow, 2000).

El rango de nucleación, también denominado partículas ultrafinas mostrado en la Figura 3, se compone de partículas con diámetros aproximados menores de 0,1 micras que se emiten directamente de la combustión o que se condensan a partir de enfriamiento de gases una vez son descargados a la atmósfera a través de la fuente de emisión. Los estudios epidemiológicos han mostrado de forma consistente, asociaciones entre el aumento de efectos adversos para la salud y las partículas ultrafinas (Mehta et al., 2016; Pope y Dockery, 2006; Pope et al., 2009).

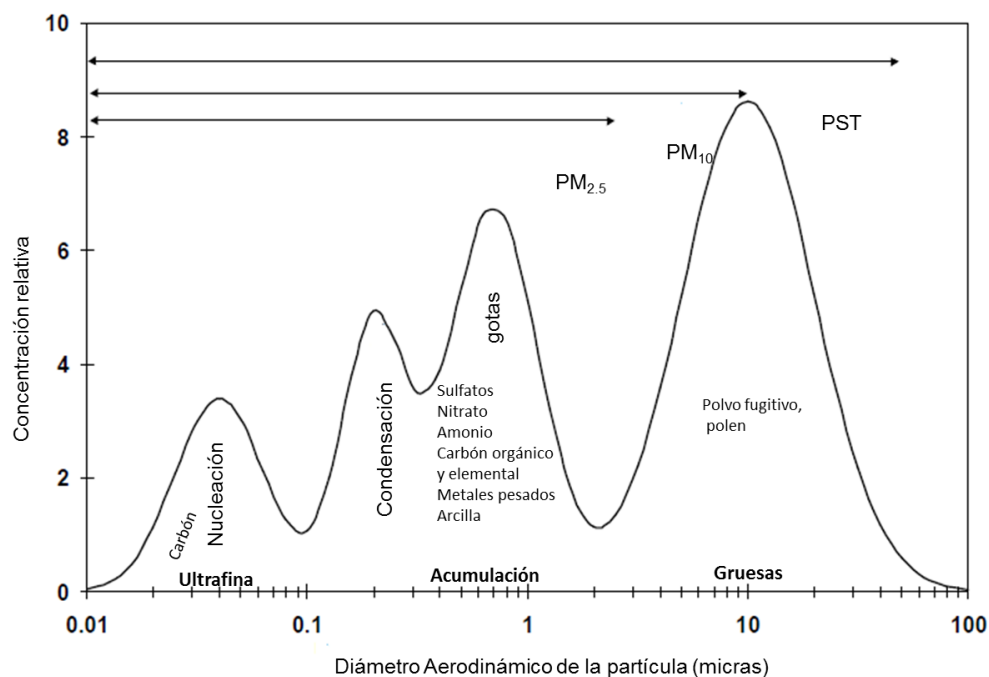


Figura 3. Distribución de tamaños de partículas idealizada en la atmósfera

El tiempo de vida de las partículas ultrafinas en la atmósfera es corto (< 1 hora), debido a su interacción con la meteorología de la zona que hace que sea núcleo de gotas de nube o niebla, ocasionando la coagulación o acumulación con ellas mismas o partículas más grandes (Eggersdorfer y Pratsinis, 2014; Sorribas et al., 2015). La mayoría del ácido sulfúrico (H_2SO_4), sulfato de amonio ($(NH_4)_2SO_4$), nitrato de amonio ($(NH_4)NO_3$), carbono orgánico (CO) y el carbono elemental (CE) se encuentra en este rango de tamaño (Watson y Chow, 2000) .

Los niveles de material particulado atmosférico se expresan en unidades de concentración de masa, volumen, superficie o número de partículas por unidad de volumen de aire ($\mu g/m^3$, cm^3/cm^3 , cm^2/cm^3 o ng/cm^3).

2.1.1 Clasificación del material particulado

Históricamente el MP se ha clasificado según sus dimensiones lineales, según su proceso de formación y según su origen.

Según sus **dimensiones lineales**, el MP se clasifica en Partículas Suspendidas Totales (TSP), partículas con diámetro aerodinámico menor de 10 μm (PM_{10}), Partículas con diámetro aerodinámico menor de 2,5 μm ($\text{PM}_{2.5}$) y las partículas con diámetro aerodinámico menor de 0,1 μm o ultra finas (PUF) (Watson et al., 1998).

Si se analiza nuevamente la Figura 3, se puede observar que las TSP, son todas las partículas de aerosol (incluso por encima de los 100 μm en tamaño) suspendidas en el aire. Las partículas gruesas son aquellas partículas con diámetro aerodinámico entre 2,5 μm y 10 μm (USEPA, 2010). Las partículas finas son aquellas partículas con diámetro aerodinámico menor 1 μm (PM_1), aunque en epidemiología esta última definición abarca hasta las partículas con diámetro aerodinámico menor 2.5 μm . Como se mencionó anteriormente, el rango de nucleación, se denomina partículas ultrafinas. Las partículas ultrafinas son aquellas con diámetro aerodinámico menor de 0,1 μm ($\text{PM}_{0.1}$).

Según al **proceso de formación**, hay una clasificación muy referenciada del MP y fue la realizada por Warneck (1999). Este autor clasifica el MP de acuerdo al proceso de formación en: **Primarias** cuando son emitidas directamente a la atmósfera y conservan su composición química en el tiempo de residencia en el aire. **Secundarias**, si han sido formadas en la atmósfera por reacciones químicas, que pueden consistir en la interacción entre gases precursores en el aire para formar una nueva partícula por condensación, o entre un gas y una partícula para dar lugar a un nuevo aerosol por absorción o coagulación.

Según su **origen**, el PM puede ser de origen natural o antropogénico. El origen antropogénico, puede proceder de diversas fuentes de emisión tales como tráfico, industria o agricultura. El origen natural de las partículas puede darse por erupciones volcánicas, descomposición de la materia orgánica entre otros.

Lippmann (2009) presentó una clasificación que no es precisa ni completa, pero es comúnmente utilizada en los campos de higiene industrial y contaminación

atmosférica: La terminología abarca el polvo (dust), condensados (smoke), humo (smoke), niebla (Mist), niebla (Fog), neblina (Smog), núcleos de condensación (Condensation nuclei), modo de acumulación (Accumulation mode), partículas gruesas (Coarse particle).

Polvo (dust): Es un aerosol formado por la subdivisión mecánica del material particulado en partículas más finas que tienen la misma composición química. Un término general para el proceso de subdivisión mecánica es la trituración, y se produce en operaciones tales como la abrasión, trituración, molienda, perforación, y voladura. Las partículas de polvo son generalmente sólidas y de forma irregular y tienen diámetros entre 1 μm a 125 μm (Kok, et al., 2012; Mahowald et al., 2014). Los polvos superiores a 10 micrones, generalmente no quedan suspendidos en el aire el tiempo suficiente, como para causar un problema de inhalación.

Condensados (fume): Es un aerosol de partículas sólidas formadas por la condensación de los vapores formados a temperaturas elevadas por combustión o sublimación. Las partículas primarias son generalmente muy pequeñas (menor de 0,1 μm) y tienen formas cristalinas esféricas o característicos. Pueden ser químicamente idénticos al material originario, o puede estar compuesto de un producto de oxidación tal como un óxido de metal. Ejemplo de este tipo de contaminantes son las partículas generadas por la soldadura y la combustión de diesel y gasolina (Lawal, et al., 2016). Ejemplo de condensados son: Fe_3O_4 , ZnO , PbO_2 y MnO_2 .

Humo (smoke): Es un aerosol formado por la condensación de productos de combustión, por lo general de materiales orgánicos. Las partículas son generalmente pequeñas gotas de líquido con un diámetro de menor de 0,5 μm . Aunque los hidrocarburos, ácidos orgánicos, óxidos de azufre y de nitrógeno son también producidos en los procesos de combustión, solamente las partículas sólidas, como resultado de la combustión incompleta de materiales carbonáceos, se consideran humo (He et al., 2016; Li et al., 2015; van Drooge et al., 2015).

Neblina (mist): Es un aerosol de gotas formado por cizallamiento mecánico de un líquido, por ejemplo, mediante atomización, nebulización, o pulverización. El tamaño

inicial de la gota puede cubrir una gama muy grande, por lo general desde aproximadamente 2 μm hasta más de 50 μm . Son formadas por condiciones meteorológicas como la ocurrencia de altas humedad relativa, las condiciones de temperatura y de combustión y la presencia de materiales catalíticos (Ahn, et al., 2011; Malandrino, et al., 2016). Un ejemplo de este contexto es la formación de la neblina del ácido sulfúrico.

Niebla (Fog): Es un aerosol líquido formado por la condensación de vapor de agua en los núcleos atmosféricos a altas humedades relativas. Los tamaños de gota suelen ser mayores que 1 μm . Niveles de contaminación de niebla, producen episodios ocasionado en gran porcentaje por la emisión local (Hu et al., 2015).

Neblina (Smog): Es un término popular para un aerosol de la contaminación derivada de una combinación de humo y niebla. Ahora se utiliza comúnmente para cualquier mezcla de la contaminación atmosférica. Los eventos de smog son asociados a niveles elevados de ozono en las ciudades con tráfico de automóviles pesados. Pero se ha demostrado que niveles elevados de ozono y de partículas también producen eventos a más de 2.000 kilómetros de las fuentes de origen, incluyendo las zonas urbanas y rurales (Sillman, 2014).

Núcleos de condensación (Condensation nuclei): Son pequeñas partículas atmosféricas (en su mayoría menor de 0,1 μm) formadas en los procesos de combustión y por la conversión química de un precursor gaseoso.

Modo de acumulación (Accumulation mode): Es un término dado a las partículas en la atmósfera que van desde 0,1 μm a alrededor de 1,0 μm , y que pueden extenderse hasta los 2,5 μm en ambientes húmedos. Estas partículas generalmente son esféricas, tienen superficies líquidas y se forman por coagulación y la condensación de partículas más pequeñas que se derivan de precursores gaseosos. Son demasiado pocas para la rápida coagulación, y demasiado pequeñas para la sedimentación efectiva. Además, tienden a acumularse en el aire.

Partículas gruesas (Coarse particle): Son partículas atmosféricas con diámetro aerodinámico mayor de $2,5 \mu\text{m}$ y menor de $10 \mu\text{m}$. Generalmente formadas por procesos mecánicos y resuspensión del polvo superficial.

Los rangos de tamaño de partículas conocidas como PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$, son regulados, tanto en las fuentes de emisiones como en el aire ambiente. Las partículas PM_{10} son aproximadamente igual a una séptima parte del diámetro de un cabello humano (Ver Figura 4). En Colombia el material particulado se mide en términos legales en TSP, PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ (MAVDT, 2010b).

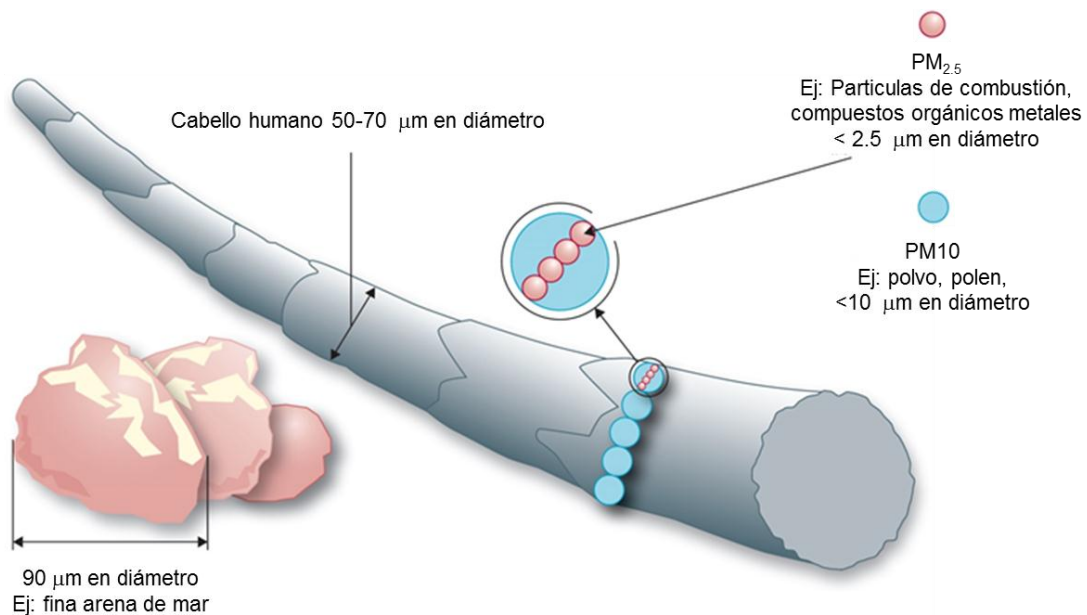


Figura 4. Distribución de tamaño del material particulado. Imagen traducida y adaptada de (USEPA, 2010)

Es de interés en este estudio el material particulado PM_{10} debido a que las partículas en este rango de tamaño constituyen una gran proporción de polvo que se puede alojar profundamente en los pulmones donde se pueden acumular, reaccionar, ser expulsada o ser absorbido.

2.1.2 Componentes químicos principales

El material particulado tiene composición química y física muy variada dependiendo de la naturaleza y el origen de la fuente de emisión. Hay tipos de material que pueden llegar a la atmósfera desde distintas fuentes, por lo que conocer la naturaleza del material no indica precisamente la fuente de la que procede, pero sí reduce todas las posibles, a un número limitado. Las concentraciones de partículas en el aire varían mucho a lo largo del globo; desde las concentraciones más bajas en las zonas vírgenes a los más altos niveles en los centros urbanos contaminados. Según Watson et al. (1998), la mayor parte de la masa de PM_{10} o $PM_{2.5}$ en zonas urbanas y rurales puede ser explicada por una combinación de los siguientes componentes químicos:

Material geológico: Los minerales geológicos son los componentes principales que representan del 45 al 82% de las masas de material partículas (Wang et al., 2015). El material particulado suspendido se compone principalmente de óxidos de aluminio (Al_2O_3), dióxido de silicio (SiO_2), dióxido de potasio (K_2O), monóxido de calcio (CaO), óxido de hierro (Fe_2O_3), aluminio (Al), silicio (Si), calcio (Ca), titanio (Ti), hierro (Fe) y otros óxidos metálicos (Chow y Watson, 1992; Watson y Chow, 2015). La combinación precisa de estos minerales depende de la geología de la zona y de los procesos industriales, tales como la minería, la producción de cemento, acerería entre otros. El material geológico es el principal componente en la fracción de partículas gruesas (Houck, 1991; Watson, et al., 2000), y lo constituye aproximadamente el 50% de PM_{10} mientras que entre el 5 al 15% lo componen $PM_{2.5}$ (Watson, et al., 1995). El estudio desarrollado por Houck (1991) también concluyó que los componentes geológicos más abundantes en material fugitivo de caminos son el Si (33%), el AL (15%), el Fe (9.5%), el Ca (5%) y el K (3%). La caracterización de material particulado en el aire de una zona de explotación de carbón a cielo abierto en el norte de Colombia, indicó que el C en forma de grafito, $CaCO_3$, K, y Si, fueron los principales elementos presentes en las partículas suspendidas totales (Huertas et al., 2012). El material geológico en su mayoría tiene tamaño entre $5\ \mu m$ y $25\ \mu m$; en proporción más grande, calcita, cuarzo y arcillas (Minguillón, 2007).

Aerosol Marino: El aerosol marino se encuentra en partículas suspendidas cerca de las costas marinas y playas. La composición química del aerosol marino deriva de su fuente de origen. Los aerosoles marinos son partículas primarias y poseen en su mayoría, origen natural. Principalmente este material particulado se compone por cloruro de sodio (NaCl) aunque también están presentes otras formas de cloruros y sulfatos (ej. MgCl₂, MgSO₄, K₂SO₄ o Na₂SO₄) (Minguillón, 2007). En su forma cruda, la sal se encuentra en la fracción de partículas gruesas y se clasifica como material geológico. Después de la evaporación de una gota de agua en suspensión (sal del mar), es abundante en la fracción PM_{2.5}. El cloruro de sodio a menudo se neutraliza por nítrico o ácido sulfúrico y se clasifica como un sulfato o nitrato (John G. Watson et al., 1998). Fitzgerald (1991) estableció que el aerosol marino se encuentra entre el 90 a 95% en el modo de partículas finas ($r < 0,3$ micras), y de estas, sólo el 5% de la masa total, se compone principalmente de sulfato, no originario del mar. También se puede observar en el aerosol marino, los componentes y las relaciones entre los principales elementos presentes en el agua de los océanos, descrita por Meszaros (1999) (ver Tabla 3).

Tabla 3 Principales componentes del agua del mar. Relación másico entre los diferentes iones (X) y Na⁺

Iones	Cl ⁻	SO ₄ ⁼	Br ⁻	CHO ₃ ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	CA ²⁺	K ⁺
mg/kg	19,3	2,7	67	142	10	800	1,3	412.399
X/Na	1,79	0,25	0,006	0,013	1	0,12	0,038	0,037

Fuente: (Meszaros, 1999)

La distribución del tamaño de aerosol varía en diferentes condiciones climáticas (Minguillón, 2007; L. Shen et al., 2016). Tradicionalmente se ha considerado que el aerosol marino se encuentra en la moda gruesa (Woodcock, 1972) sin embargo, estudios han demostrados que también se genera un elevado número de partículas ultrafina, fina y gruesa ($< 10 \mu\text{m}$) (Calvo et al., 2013; Babu et al., 2016; Morillas et al., 2016; Shen et al., 2016). Según Querol (2001) el aerosol marino se encuentra entre 1 y 5 μm , considerando la concentración en masa. En conclusión se puede decir que el

tamaño característico de los aerosoles marinos es está en el rango ultrafino, fino y grueso.

Sulfato: Los compuestos de azufre presentes en la atmósfera como material particulado, son principalmente sulfatos secundarios, generados como resultado de la oxidación de precursores gaseosos (Minguillón, 2007). Aproximadamente el 90% del sulfato que se forma en la atmósfera se origina por la oxidación en fase líquida del SO_2 en las nubes. El sulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), bisulfato de amonio ($(\text{NH}_4\text{HSO}_4)$), y ácido sulfúrico (H_2SO_4) son las formas más comunes de sulfato encontrado en material particulado en la atmósfera (Gianini et al., 2012; Schwarz et al., 2016; Song et al., 2014; USEPA, 2004; Watson et al., 1998). Estos compuestos son solubles en agua y son componentes del material particulado, principalmente de la fracción de tamaño $\text{PM}_{2.5}$. En las zonas costeras se puede encontrar el sulfato de sodio (Na_2SO_4) que se forma cuando el ácido sulfúrico ha sido neutralizado por cloruro de sodio (NaCl) en la sal del mar. El sulfato puede ser abundante en la fracción fina y gruesa del material particulado (Masková et al., 2015; Nie et al., 2013). Las concentraciones en masa de sulfato en la fracción fina, indican orígenes de fuentes antropogénicas, así como también la acumulación másica de la conversión de gas a partículas (Venkataraman et al., 2001). Los sulfatos en partículas finas se asocian con iones de hidrógeno o de amonio, mientras que los sulfatos de partículas gruesas se asocian con iones metálicos básicos. El sulfato en material particulado que se forma en la atmósfera a través de contaminante gaseoso, específicamente desde el SO_2 , y de origen antrópico, provienen la combustión de combustibles fósiles con alto contenido en azufre, principalmente carbón y fuel-oil en centrales térmicas y complejos industriales (Minguillón, 2007). Las mayores fuentes de emisiones de SO_2 son la combustión de combustibles fósiles en las centrales eléctricas (45 - 73%) y otras instalaciones industriales (20%). Las fuentes más pequeñas de las emisiones de SO_2 incluyen procesos industriales, tales como la extracción de metales a partir de minerales, y la quema de combustibles que contienen alto contenido de azufre en las locomotoras, barcos y equipos de gran tamaño (Nie et al., 2013; USEPA, 2007). La formación de sulfato en partículas de polvo mineral aumentan con la relación de $[\text{Ca}]/[\text{Si}]$, que es mayor en el polvo del suelo que en las

cenizas volantes (Hien et al., 2005). Los compuestos de sulfato mayoritariamente tienen tamaño menor a $1\ \mu\text{m}$ tales como el NH_4HSO_4 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; en menor medida se encuentran los compuestos de sulfato CaSO_4 , Na_2SO_4 con diámetro entre $1\ \mu\text{m}$ a $10\ \mu\text{m}$ (Minguillón, 2007; John G. Watson et al., 1998).

Nitratos: Los compuestos de nitrógeno presentes en el material particulado atmosférico son principalmente NO_3^- y NH_4^+ , que al igual que los sulfatos, son de origen mayoritariamente secundario y provienen de la reacción de precursores gaseosos, naturales y antrópicos. Las partículas de nitrato producidas por el proceso de oxidación afectan la salud humana, reducen la visibilidad, acidifican la lluvia y alteran el balance de radiación de la atmósfera (Mcmurry, et al., 2004). El nitrato de amonio (NH_4NO_3) es el compuesto de nitrato más abundante en la atmósfera. Este compuesto resulta de un equilibrio reversible de gas/partículas entre el gas de amoníaco (NH_3), el gas ácido nítrico (HNO_3) y las partículas de nitrato de amonio. Las partículas con más contenido higroscópico, tienden a contener más sulfatos, nitratos y compuestos orgánicos secundarios, mientras que las partículas con menos contenido higroscópico, tienden a contener más de carbono elemental, compuestos orgánicos primarios, y los componentes de la corteza terrestre (John G. Watson et al., 1998). Esto también se puede explicar por la influencia de la Humedad relativa sobre las partículas; a medida que aumenta la humedad relativa, las partículas finas crecen en este rango de tamaño; caso contrario, cuando la humedad relativa disminuye, las partículas más gruesas pueden ser abundantes en este rango de tamaño (Chow y Watson, 1994; Watson et al., 1998; Csavina et al., 2014). Los rendimientos de nitrato en partículas de polvo mineral, aumentan con la relación de $[\text{Ca}]/[\text{Si}]$, que es mayor en el polvo del suelo, que en el carbón cenizas volantes (Hien et al., 2005). Los principales gases precursores emitidos (por fuentes naturales y antrópicas) son NO , NO_2 , N_2O y NH_3 , cuya oxidación en la atmósfera da lugar mayoritariamente a la formación de ácido nítrico (HNO_3) y amonio (NH_4^+) (Hien et al., 2005; Minguillón, 2007; Wu et al, 2009). Los compuestos de nitrógeno tienen un tamaño entre $1\ \mu\text{m}$ a $10\ \mu\text{m}$ (NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) y menor de $1\ \mu\text{m}$ (NH_4NO_3) (inestable a $T > 25^\circ\text{C}$); dichos compuestos, como se indicó anteriormente, son mayoritariamente secundarios.

Compuestos de carbono: El carbono es uno de los elementos más abundantes en partículas en el aire (Pio et al., 2011; Godec et al., 2016; Zhou et al., 2016). El contenido de carbono en el material particulado, es un problema grave que influyen en el clima y la salud de las personas (Godec et al., 2016). El término de carbono total (CT) se refiere a todas las formas de carbono presentes en las muestras de partículas en el aire. En otras palabras, el carbono total se refiere a la suma de carbón orgánico (CO) y carbón elemental (CE). Además de los efectos adversos a la salud, el carbón elemental (CE) y el carbono orgánico (OC) como componente del MP, está asociado con el cambio climático y el impacto a la visibilidad (Andreae y Gelencsér, 2006; Gargava y Rajagopalan, 2015). Los aerosoles carbonosos, contribuyen entre el 20 al 80% en masa en el material particulado PM₁₀ en zonas urbanas e industrializadas (Park et al., 2001; Harrison et al., 2003).

El carbono elemental (CE): el carbono elemental es una fracción del aerosol carbonoso, comúnmente llamado black carbon (BC), (su nombre en Inglés) (Petzold et al., 2013; USEPA, 2012). Pero además se utilizan libremente y con frecuencia, los términos "hollín" o carbono que absorbe la luz (Chow, et al., 2001). Como black carbon se puede definir específicamente, como una forma sólida de carbono en su mayoría pura, que absorbe la radiación solar (luz) en todas las longitudes de onda (USEPA, 2012). El black carbon (BC) es el componente que más absorbe la luz del material particulado (MP), y se forma por la combustión incompleta de combustibles fósiles, los biocombustibles y la biomasa (Kozlov et al., 2016; Ramanathan y Carmichael, 2008; USEPA, 2012). El carbono elemental o BC, en ambientes interiores, se debe en gran parte, a la utilización de biocombustibles para cocinar los alimentos, como la madera y los residuos de cultivos. En exteriores se debe a la combustión de elementos fósiles (diesel y carbón), la quema de biomasa (asociado a la deforestación y la quema de residuos de cultivos) y a la utilización de biocombustibles para cocinar (Andreae, 1997; Ramanathan y Carmichael, 2008). El CE no se encuentra en la atmósfera en sus formas más puras de diamante (enlace de cuatro carbono) o grafito (enlace de tres carbono) (Chow et al., 2001). El carbono elemental tiene tamaño menor a 1 µm, aunque el 83% en número es menor de 0,1 µm; aunque se ha observado que entre el 25 y el

40% de Compuestos de carbono en la fracción de PM₁₀ (Constantini Samara et al., 2014; Yttri et al., 2007). Su formación es mayoritariamente primaria (Andreae, 1997; Minguillón, 2007; USEPA, 2012). Se espera que la concentración de CE y la relación de EC a carbono total (CT) en los aerosoles atmosféricos, pueden ser más altas alrededor de las regiones de alta densidad vehicular (Pipal et al., 2014).

Carbono Orgánico (CO): El carbono orgánico en el material particulado esta constituido de 100 a 1000 compuestos separados que contienen más de 20 átomos de carbono (>C₂₀) (John G. Watson et al., 1998). El CO es una mezcla compleja de muchos grupos de compuestos procedentes de fuentes primarias y secundarias (Seinfeld y Pandis, 2016). A diferencia del CE, el carbono orgánico (OC) contenido en las partículas no absorbe la luz (Chow, et al., 2001). El carbono orgánico (OC) puede ser emitido directamente a la atmósfera en forma de partículas o puede estar formado en la atmósfera por la conversión de gas a partícula (Andreae, 1997; Seinfeld y Pandis, 2016). Las principales fuentes primarias antropogénicas de emisión de CO son la quema de biomasa y de combustibles fósiles. La combustión de biomasa incluye la quema agrícola, la combustión para la producción de calor y fogones de leña entre otros. El 70% de OC de origen primario, puede originarse del transporte regional en lugar de fuentes locales (Saarikoski et al., 2008). La forma de origen secundario puede depender de las condiciones meteorológicas y estaciones del año, alcanzando mayores concentraciones en verano que otras estaciones o épocas del año (Kondo et al., 2007; Saarikoski et al., 2008). Igual que el carbono elemental, se ha observado entre el 25 y el 40% de Compuestos de carbono en la fracción de PM₁₀ (Constantini Samara et al., 2014; Yttri et al., 2007). el carbono orgánico tienen un tamaño menor entre 1 y 2.5 µm, aunque el 83% en número es menor de 0,1 µm; su formación es mayoritariamente primaria (Andreae, 1997; Minguillón, 2007; USEPA, 2012).

2.2 IMPACTOS DEL MATERIAL PARTICULADO

2.2.1 Impactos sobre la salud

El tamaño de las partículas está directamente relacionado con su potencial para causar problemas de salud. Las partículas pequeñas menores de 10 micrómetros de diámetro, plantean los mayores problemas, ya que pueden penetrar profundamente en los pulmones, y algunas pueden incluso, entrar en el torrente sanguíneo. Las partículas más grandes tienden a ser atrapadas en la nariz, la boca o la garganta. Específicamente hablando, el material particulado grueso, con diámetro aerodinámico de 2.5 a 10 micras, se deposita principalmente en las vías del tracto respiratorio superior. El MP fino o $PM_{2.5}$ se deposita a lo largo de las vías respiratorias, especialmente en las vías respiratorias inferiores y en los alvéolos. El material particulado ultrafino (<0.1 micras) se deposita en los alvéolos. Las partículas PM_{10} incluyen la gruesa, fina, y las fracciones ultrafinas (Figurar 5).

La contaminación del aire se asocia con alrededor de 6,5 millones de muertes cada año a nivel mundial. De igual manera, se prevé que las muertes prematuras por la contaminación exterior, aumenten de 3 millones a 4,5 millones para 2040 (Lancet, 2016). La Organización Mundial de la Salud estimó que alrededor del 80% de las muertes prematuras relacionadas con la contaminación del aire exterior se debieron a la cardiopatía isquémica y accidentes cerebrovasculares, mientras que el 14% de las muertes, se debieron a enfermedad pulmonar obstructiva crónica o infecciones respiratorias agudas bajas; y el 6% de las muertes se debieron a cáncer de pulmón (WHO, 2014).

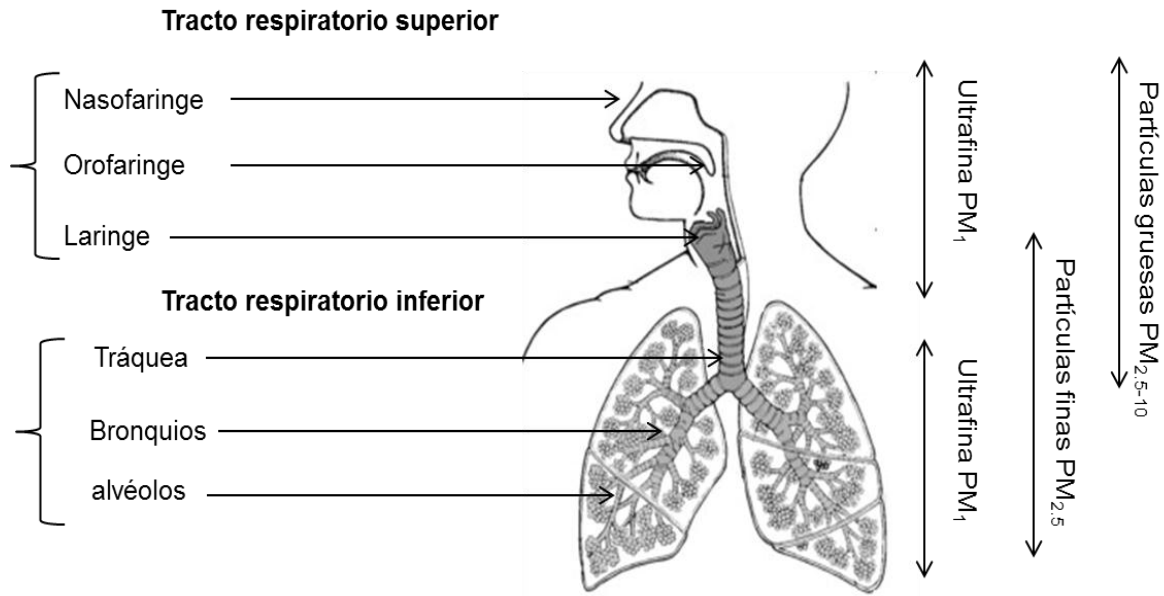


Figura 5 Deposición de la materia particulado en el sistema respiratorio.

Los costos de la degradación del medio ambiente se estimaron por primera vez en Colombia por el Banco Mundial. Ese reporte estableció que en Colombia, la contaminación del aire en exteriores e interiores es uno de los factores ambientales que más contribuyen a muertes prematuras en Colombia. Se calcula que aproximadamente 6.000 muertes y 7.400 nuevos casos de bronquitis crónica anuales son atribuibles a la calidad del aire en exteriores (DNP, 2008). El promedio del costo anual por la carga en la salud, atribuible a la calidad del aire en exteriores asociado a PM_{10} en Colombia, representa el 0,8% del PIB (1.5 billones de pesos) (Sánchez-Triana, et al., 2007).

Un segundo estudio realizado en 2012; el más actualizado según la oficina de Gestión de la Calidad de Aire del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sustentable de Colombia, reportó que el costo más grande, es atribuible a la contaminación del aire urbano, a la que se expone una gran parte de la población (World Bank, 2012). Se observa cuatro años después, que la contaminación del aire todavía es uno de los factores ambientales que más contribuyen a muertes prematuras en Colombia. También se observa que el costo en la salud asociados con la contaminación del aire urbano, aumentó como porcentaje del PIB. En este estudio, se reporta que 5.000

muerres prematuras y cerca de 4.700 nuevos casos de bronquitis crónica cada año son atribuibles a la contaminación del aire en las ciudades. La mortalidad representa aproximadamente la mitad de la carga de enfermedad atribuible a la contaminación del aire y la morbilidad da cuenta de la otra mitad.

Colombia, ha progresado considerablemente en los últimos años, en la reducción de la exposición de la población a la contaminación urbana del aire y la contaminación del aire en interiores. En el país se redujeron en un 17% las muertes prematuras y cerca de 37% los nuevos casos de bronquitis crónica cada año, atribuible a la contaminación del aire. No obstante, el promedio del costo anual por la carga en la salud, atribuible a la calidad del aire. Colombia pasó de un costo de 1.5 billones de pesos a 5.2 billones de pesos al año. Lo resultados de estos estudios muestran que estas formas de degradación ambiental, continuarán teniendo un impacto significativo en la sociedad colombiana, en términos de enfermedades y mortalidad prematura.

La exposición de la salud humana a los contaminantes particulados ha sido investigada extensivamente y asociada con excesos en la morbilidad y mortalidad (Brunekreef, 2002; Pope y Dockery, 2006; Cheng, et al., 2013; Shi et al., 2015). Se ha reportado que una disminución de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la concentración de las partículas finas, se asocia con un aumento estimado de la esperanza de vida entre 0,60 y 0,80 años (Pope et al., 2009). Entre los distintos contaminantes del aire, el material particulado muestra fuerte evidencia de efectos adversos en la salud (Pope y Dockery, 1999; Pope y Dockery, 2006; Pope et al., 2008; Dostal et al., 2013; Raaschou-Nielsen et al., 2016; (A. C. Pope & Dockery, 1999; C. Arden Pope et al., 2008; C Arden Pope & Dockery, 2006; Raaschou-Nielsen et al., 2016).

Numerosos estudios científicos, han relacionado la exposición a la contaminación de partículas con una variedad de problemas, incluyendo la muerte prematura en personas con enfermedad cardíaca o pulmonar; ataques al corazón no fatales, latido del corazón irregular, asma agravada, disminución de la función pulmonar, y aumento

de los síntomas respiratorios, tales como irritación de las vías respiratorias, tos o dificultad para respirar (USEPA, 2003).

Investigaciones han relacionado el nivel de material particulado y el tiempo de exposición con asma en niños y adultos (Trasande y Thurston, 2005; Guarnieri y Balmes, 2014; Georas, et al., 2015; Glick, et al., 2015) . Inclusive, se ha estudiado la influencia de la contaminación del aire por partículas en el útero; reportándose que los efectos sobre los trastornos respiratorios postnatales pueden diferir según el tiempo de exposición (Hsu et al., 2015). Un estudio interesante, evaluó los efectos de la exposición a PM₁₀ durante el embarazo y después del nacimiento con relación al peso del niño en la primera infancia; se concluyó que la contaminación del aire por partículas PM₁₀, puede afectar el crecimiento en la primera infancia, y los niños menores de un año de edad pueden ser especialmente susceptibles a los efectos adversos de la contaminación del aire (Kim et al., 2016).

Por otro lado, la presión arterial elevada, es un factor de riesgo para las enfermedades coronarias y accidente cerebrovascular. Un aumento tan pequeño como 1 mm de Hg en la presión sistólica habitual se estima que aumentará en un 2-4% el riesgo de muerte por enfermedad cardiovascular. Los estudios han examinado la exposición de partículas del aire en relación al aumento de presión arterial con más número de correlación significativa que no significativa (Baccarelli et al., 2011; Fuks et al., 2016; Zhang et al., 2016). Un cuerpo creciente de investigación epidemiológica y clínica, también han proporcionado evidencia contundente de la exposición a la contaminación atmosférica por material particulado y el desarrollo de enfermedades cardiovasculares, inclusive, el desencadenamiento de eventos cardíacos agudos (Pope et al., 1999; Franklin et al., 2015; Brunekreefe y Hoffmann, 2016). Hoek et al., (2013) realizó una revisión bibliográfica de la asociación entre el material particulado y el desarrollo de enfermedades cardiovasculares, la cual documentó en muchos estudios. Se determinó que otros factores se asocian con el nivel de contaminación atmosférica, como por ejemplo fumar, que da como resultados un proceso de sinergia entre contaminantes que agravan la situación. Sin embargo, las estimaciones del efecto

diferían sustancialmente entre los estudios; la mayoría de los estudios muestran un aumento de menos del 10% en la mortalidad para un incremento de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en partículas de rango fino. Estos efectos constituyen un mayor riesgo de mortalidad cuando la contaminación es a largo plazo (Zhou et al., 2014).

También se ha relacionado la contaminación por material particulado y su relación con las funciones cognitivas y psicológicas en adultos. Los autores relacionaron cuatro indicadores de la contaminación del aire, y cuatro medidas en el estado de ánimo depresivo de las personas (Zijlema et al., 2016). La prevalencia del estado de ánimo fue baja (1,6% a 11,3%). Los resultados fueron bajos debido al método de medidas utilizado en el estudio (Kawada, 2016). Luego, según los investigadores, sí existe relación en el nivel de contaminación, el tiempo de exposición y las funciones cognitivas y psicológicas en adultos. Tzivian et al. (2015), apoyan la hipótesis que la contaminación del aire ambiente y el ruido, está asociada con las funciones neurocognitivas, trastornos del estado de ánimo y las enfermedades neurodegenerativas, en las personas expuestas a largo plazo.

El material particulado es un contaminante criterio que se utiliza como indicador de contaminación. El MP se asocia con una cantidad importante de compuestos orgánicos e inorgánicos que son en gran medida los responsables del daño a la salud. Especialmente las partículas inhalables o PM_{10} , pueden contener altas concentraciones de metales de interés toxicológico. Algunos de estos compuestos son más dañinos que otros para la salud humana, como es el caso del As, Cd, Hg, Ni e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) (Albuquerque et al., 2017; Megido et al., 2016). Por lo tanto, puede presentarse una alta concentración de material particulado asociado a baja presencia de compuestos orgánicos e inorgánicos tóxicos o lo contrario baja concentración de material particulado asociado a altas concentraciones de compuestos orgánicos e inorgánicos tóxicos. Por eso es muy importante la caracterización del material particulado. En consecuencia, las concentraciones de metales en el aire ambiente están reguladas y evaluadas por la legislación nacional e internacional (Zhang et al., 2017).

2.2.2 Impactos sobre los cuerpos de agua

La lluvia es una de las principales fuentes para reponer las masas de agua y el agua del subsuelo. Estas fuentes de agua dulce proveen a los humanos, agua para beber y otros usos domésticos. Cualquier cambio en la naturaleza física o química de esta agua, tendrá un impacto adverso en la salud de los seres humanos (Singh et al., 2016). Los sedimentos depositados en las carreteras por el tráfico, son portadores de contaminantes potencialmente tóxicos, como los metales pesados. Durante las lluvias, estos metales son absorbidos en el aire y la superficie y son arrastrados hacia los cuerpos de agua. Este proceso genera un impacto negativo en la calidad del agua (Egodawatta et al., 2013; Huber et al., 2016; Zhao, et al., 2016). Otra forma de observar el impacto del contaminante particulado sobre los cuerpos de agua es a través de la precipitación húmeda. Estudios realizados por Al-Khashman (2009) y (Arsene et al., 2007), concluyeron que la química del agua de lluvia está fuertemente influenciada por las fuentes locales de origen antropogénico diferentes a los gases contaminantes. Es decir, las partículas juegan un papel importante en este impacto. Otros resultados muestran que la contribución de contaminantes gaseosos en el agua de lluvia, es más importante en ecosistemas de sabanas y bosques húmedos, mientras que las partículas dominan la composición química de la lluvia en la sabana seca (Akpo et al., 2015). En conclusión, los gases y partículas cuando son precipitados en forma húmeda y/o seca, pueden cambiar la naturaleza física o química de los cuerpos de agua, como consecuencia, este cambio tendrá un impacto adverso en la salud de los seres humanos, al consumir el preciado líquido.

2.2.3 Impactos sobre la visibilidad

Históricamente, la "visibilidad" se ha definido como "la distancia máxima a la que un observador puede ver un simple objeto negro visto en el horizonte". Su degradación es producida principalmente, por la dispersión (scattering) y absorción de la luz, por partículas finas suspendidas en el aire. La partícula dispersa la luz cuando la reirradia

en cualquier dirección, a la misma longitud de onda con que la recibió (Malm, 1999). Hay instrumentos ópticos que utilizan una fuente de luz para medir la capacidad de la atmósfera para dispersar y absorber la luz y relacionar estas mediciones con concentraciones de partículas en el ambiente (Rojano et al., 2011).

Las partículas, cuando son mayores que la longitud de onda de la luz, pueden dispersar la luz como resultado de una combinación de cuatro fenómenos: difracción, refracción, fase de cambio y absorción. La Difracción es un fenómeno característico de las ondas, que se basa en la desviación de éstas, al chocar con la partícula. La refracción representa la luz, cuando cambia su dirección (refractada) a medida que pasa, a través de la partícula. La fase de cambio es un efecto resultante de la desaceleración de un fotón. Consideremos que dos fotones se aproximan a una partícula; cada uno vibrando uno con el otro. Uno, pasa por la partícula, conservando su velocidad original, mientras que el otro, pasa a través de la partícula, cambiando su velocidad. La Absorción indica cómo una la luz puede ser absorbida por la partícula (Ver Figura 6).

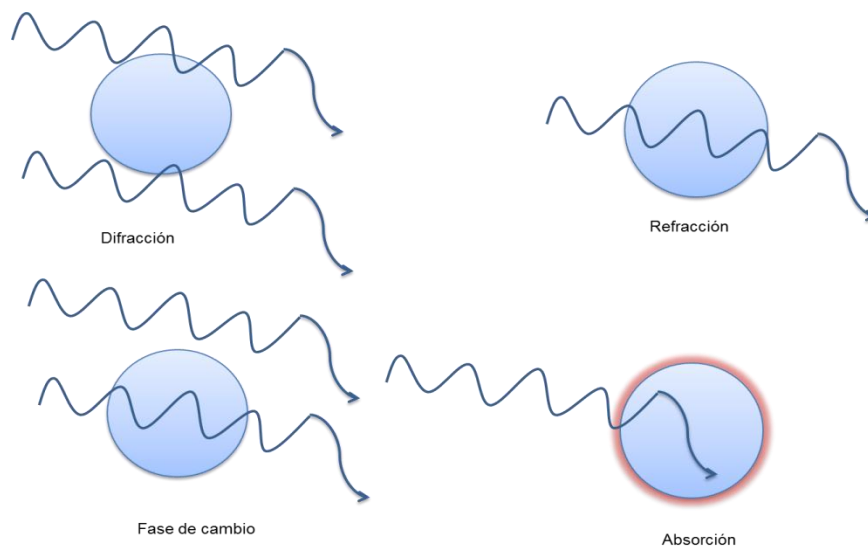


Figura 6. Dispersión y absorción de la luz por material particulado en la atmósfera. Imagen traducida y adaptada de (Malm, 1999).

La eficiencia con la que una partícula puede dispersar la luz y la dirección en que se redistribuye la luz incidente depende de estos cuatro efectos. El rango de visibilidad (km) está relacionado con el tamaño de las partículas de aerosol (μm); aplicable también para la concentración en masa del mismo aerosol (por ejemplo $\text{PM}_{10} = 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Tie y Cao (2009) citan, que cuando las partículas de aerosol son menores a $1\mu\text{m}$ la visibilidad es inferior a 10 km (baja visibilidad). Con el aumento de tamaño de las partículas de aerosol (mayores de $1\mu\text{m}$), la visibilidad se mejora significativamente, mientras que se mantenga la concentración de la masa de partículas.

La alta ocurrencia de eventos que afectan la calidad de aire, causa profunda preocupación en la comunidad científica, en los últimos años. Las concentraciones extremadamente altas de MP provocan baja visibilidad, debido al crecimiento higroscópico de partículas de aerosol, ocasionado por el aumento de la humedad relativa (HR) (P. F. Liu et al., 2011; Quan et al., 2011).

Los aerosoles y la humedad relativa son dos factores importantes que causan eventos de baja visibilidad. Estudios realizados en China, concluyeron que en los eventos de alta concentración de material particulado, la visibilidad disminuye rápidamente de <20 km a <2 km en 1 a 2 días, debido al nivel de las concentraciones de MP y los valores de la humedad relativa (Q. Zhang et al., 2015). Entre marzo y abril de 2016, en Medellín en el centro de Colombia, se presentó emergencia de salubridad debido al material particulado PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$. Estos contaminantes ocasionaron disminución en la visibilidad y aumento de los casos de morbilidad en la ciudad (Pérez, 2016).

2.2.4 Impactos sobre los materiales

Los compuestos químicos que se encuentran suspendidos en la atmósfera, pueden reaccionar directamente sobre diferentes materiales del entorno, promoviendo reacciones químicas y físicas que pueden ocasionar procesos de desintegración de los

materiales. Históricamente, se ha relacionado el daño de materiales con contaminantes gaseosos. Sin embargo, recientes estudios han abordado el papel del material particulado en esta década. En particular, porque el material particulado o el aerosol puede transportar diferentes tipos de sustancias químicas que se pueden depositar en los materiales de construcción y, por la deposición seca, promueve diferentes vías de desintegración. Investigaciones han concluido que tanto el polvo (sedimentable) y las partículas de sulfato y nitrato contribuyen al deterioro de los materiales. En general, los resultados indican que las partículas absorbentes de luz juegan un papel importante en el cambio de color de la superficie (Bergin et al., 2015; Morillas et al., 2016). De igual manera, los componentes químicos de estas partículas y su conversión de gas a partículas sumado a las condiciones meteorológicas de la zona, determinan el impacto sobre estos materiales (Hamilton et al., 1995).

Estudios, han concluido contundentemente, que la deposición de aerosol marino afecta el estado de conservación de la piedra. Una vez que el aerosol marino se ha depositado sobre la superficie de la piedra, y de acuerdo con las condiciones del microclima, los ciclos de disolución de sal y precipitación soluble tienen lugar, lo que lleva a la fractura de los poros y la decadencia de piedra. Esta dinámica dependerá de la composición mineralógica de la roca. Se ha comprobado, que el grado de desgaste de la piedra de construcción es proporcional al contenido de sal marina en ella (Stefanis et al., 2009). Pero no solo los compuestos de azufre, nitrógeno, o los aerosoles marinos ocasionan el deterioro de los monumentos. Análisis recientes sobre piedras y morteros de los monumentos y edificios históricos de Italia y Europa, encontraron que, una fracción significativa del carbono orgánico también ocasiona el crecimiento de costras negras y su efecto catalítico en la deformación del yeso (Sabbioni et al., 2003; Ruffolo et al., 2015). Como se puede apreciar, la interacción de los contaminantes particulados, en su mayoría antropogénico, sumado a las condiciones climáticas, ocasionan cambios negativos de forma y color en los materiales que constituyen las edificaciones y monumentos, entre otros.

2.2.5 Impactos sobre el clima

El material particulado juega un papel importante en el clima de una zona por dos razones: uno, es la regulación solar absorbida por la atmósfera y dos, que las partículas en suspensión actúan como núcleos de condensación para la formación de nubes. El primer caso, conocido como forzamiento radiactivo, se define como la densidad de flujo neta entrante o saliente de radiación en la parte superior de la atmósfera (tropopausa) que resultaría si se aplicara instantáneamente (es decir, sin intercambio de temperatura de aire en la superficie) (Wallace y Hobbs, 2000). Los aerosoles antropogénicos influyen en el forzamiento radiactivo por sus propiedades ópticas. Estas propiedades se pueden describir según Haywood y Boucher (2000) en tres parámetros: el coeficiente de extinción, que determina el grado de interacción de la radiación y las partículas de aerosol; el albedo, que determina el grado de absorción; y la fase de dispersión, lo que determina la distribución angular de la radiación dispersa. Estos mismos autores estimaron el rango de forzamiento radiactivo de seis elementos, todos material particulado: Sulfato (-0,2 a -0,8 W/m²), Carbono elemental (0,03 a 0,3 W/m²) y carbono orgánico (-0,02 a -0,04 W/m²) de combustible fósil, carbono elemental y orgánico de quema de biomasa (-0,14 a -0,74 W/m², como suma de los dos componentes), partículas mineral (-0,46 a 0,09 W/m²) y nitrato (-0,03 W/m²). Estas características de los aerosoles han ocasionado que se desarrollen estudios del efecto del material particulado en el cambio climático, por su papel importante en la regulación de la cantidad de radiación solar absorbida por la atmósfera de la tierra (Sokolik y Toon, 1996; Khan et al., 2010). En segundo caso, las partículas en suspensión actúan como núcleos de condensación para la formación de nubes, ya que la sobresaturación en las nubes no es suficiente para iniciar la nucleación homogénea (Mészáros, 1999). Las gotitas pueden crecer, por condensación, en un entorno sobresaturado y al chocar y coalescer con otras gotas de las nubes. Una pequeña porción de aerosol atmosférico sirve como partícula, sobre la cual el vapor de agua se condensa para formar gotas pequeñas que se activan y crecen por condensación, para formar gotas más grandes en la atmósfera, ocasionando sobresaturación que da origen a las nubes (~ 0,1 a 1%). Estas partículas se llaman núcleos de condensación de nubes (CCN, por su sigla en

inglés) (Wallace y Hobbs, 2000). Este proceso, forma un efecto indirecto de forzamiento radiactivo discutido anteriormente, que es el albedo, que determina el grado de absorción; y la fase de dispersión, lo que determina, la distribución angular de la radiación dispersa. Este proceso, incrementa la cantidad de radiación solar absorbida por la atmósfera de la tierra. En conclusión, el material particulado en la atmósfera, sirve como núcleo de condensación de nubes. Si bien, esta participación es mínima, queda clara su afectación al clima de una zona.

2.2.6 Elementos traza y salud

Investigaciones, han sugerido que los metales de transición, contenidos en el material particulado presente en el ambiente (por ejemplo, Fe, Ni y V), contribuyen, de forma parcial a los efectos nocivos para la salud (Kelly, 2003). De igual manera, los metales de transición (por ejemplo, Cu y Fe) pueden promover, la generación de especies reactivas de oxígeno, los cuales han sido responsables de efectos en la salud asociados al material particulado y las enfermedades cardiopulmonares (Shen et al., 2011). Un estudio, a nivel personal, con trabajadores mineros, asocia posibles daños genéticos en la minera de carbón, con los elementos inorgánicos, como Al y Si, contenidos en el material particulado (León-Mejía et al., 2011, 2014).

La EPA, en el marco de la Ley de Aire Limpio, regula las emisiones de contaminantes peligrosos de aire (HAP, por su sigla en inglés) (EPA, 2017). Esta lista incluye 187 contaminantes tóxicos del aire, del cual se sabe o se sospecha que causan cáncer u otros efectos graves en la salud, como efectos reproductivos o defectos congénitos, o efectos ambientales adversos. La lista incluye entre otros: P, Cd, Co, Pb, Hg, Ni, Se, As, Sb, Be, Mn.

La Organización Mundial de la Salud, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, La Comunidad Europea, Canadá y Colombia tiene niveles mínimos para elementos químicos tales como: As, Cd, Hg y Ni.

Colombia, establece y clasifica, niveles máximos permisibles de elementos químicos presentes en la atmósfera. Estos elementos, son denominados contaminantes no convencionales, con efectos carcinogénicos y específicamente, son el Pb y sus compuestos, Cd, Hg y V (MADS, 2010a).

2.2.7 Impactos en la salud pública de la minería de carbón a cielo abierto

Anteriormente se hizo referencia a la comprobada relación del material particulado y los daños a la salud humana. Caso de interés de esta investigación es referenciar estos efectos a la salud, con estudios específicos de minería de carbón a cielo abierto. Las evidencias existentes de estudios científicos, confirman que este tipo de actividad incrementa los casos de morbilidad y mortalidad de las comunidades que viven cerca de las explotaciones mineras (Bernhardt et al., 2012; Hendryx y Ahern, 2008, 2009; Hendryx y Innes-Wimsatt, 2013; Hendryx et al., 2007; Hendryx, 2015; Jenkins et al., 2013; Mueller et al., 2015; Woolley et al., 2015). Comunidades regionales que están geográficamente próximas a las operaciones de carbón, tienen consistentemente altas concentraciones de material particulado, a menudo, mucho más alta que en los grandes centros urbanos (Barnes, 2012). Investigaciones, han mostrado coincidencias entre las personas que viven cerca de sitios de minería de carbón a cielo abierto y elevadas tasas de mortalidad de la población (Barnes, 2012; Hendryx y Zullig, 2009; Hendryx, 2015; Woolley et al., 2015). De igual manera, se ha registrado que cuando la producción de carbón se incrementa, la tasa de la enfermedad cardiopulmonar, la enfermedad pulmonar, la enfermedad cardiovascular, la diabetes y la enfermedad renal, aumentan (Hendryx y Zullig, 2009). Un estudio reciente, mostró evidencias sobre el impacto biológico entre las personas que viven en las comunidades mineras (Hendryx y Entwistle, 2015). Otros investigadores, mostraron evidencias en las relaciones entre la mortalidad del cáncer y la incidencia del cáncer de pulmón y la mortalidad, con la proximidad a una mina de carbón. Sin embargo, los investigadores, sugirieron más estudios, donde los efectos ambientales de la minería de carbón deben

ser explorados mediante exposiciones a nivel individual y los resultados del cáncer (Mueller et al., 2015b).

Van-Steenis (2008) confirmó que el material particulado fino y ultra fino (PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1) causó un aumento en el asma al 33% de niños que viven a una milla de una mina de carbón a cielo abierto, con un aumento acumulado de 21%, a dos millas e incluso hasta un 12% a menos tres millas. Arregoces (2016) evaluó el riesgo relativo ocasionado por PM_{10} en la mina el Cerrejón obteniendo como resultados que por cada $1 \mu g/m^3$ de PM^{10} producido en las emisiones mineras, se genera un incremento de los casos de eventos de salud en un 1.58% seis días después, con un intervalo de confianza del 95%. De igual manera el mismo autor concluyó que de las Infecciones Respiratorias Agudas (IRAs), el 96.3% de los casos en la zona minera son por Rinofaringitis Aguda donde la población infantil (≤ 5 años) es la más afectada con una proporción del 45.5%, seguida por infecciones respiratorias agudas no especificadas con 14% y Amigdalitis Aguda no especificadas con 12.6%. Investigaciones con estudio más específicos de trabajadores dentro del complejo carbonífero sugieren posible aumento de las frecuencias del test del micronúcleo, a una consecuencia de daño oxidativo, como resultado de su exposición a los residuos de carbón, incluyendo los elementos inorgánicos, como Al y Si (León-Mejía et al., 2011, 2014).

2.2.9 Impactos a la calidad de aire de la minería a cielo abierto

Los impactos ambientales de la minería a cielo abierto están relacionados con seis áreas de interés: la calidad del aire, calidad y cantidad de agua, desechos líquidos, los impactos ecológicos, impactos sobre la tierra y los efectos económicos (Jain et al., 2016). Todas estas áreas de interés, están fuertemente relacionadas. Estudiando estos impactos, sus consecuencias y sus implicaciones ambientales y ecológicas, se podría tener alternativas de soluciones para que los procesos mineros a cielo abierto sean más sostenibles. Como fue mencionado anteriormente, la minería de carbón a cielo abierto, genera mayores impactos al medio ambiente que la minería subterránea. Todas las

operaciones que impliquen movimientos de tierra o carbón o la exposición de las superficies erosionables, generan polvo fugitivo (EPA, 1995). En particular, causa deterioro a la calidad del aire debido al material particulado y a los contaminantes gaseosos emitidos a la atmósfera (Ghose y Majee, 2007; Melody y Johnston, 2015; Vijay y Singh, 2013). Las fuentes de contaminación del aire en áreas de extracción de carbón generalmente incluyen actividades como perforación, voladura, carga y descarga de material estéril, carga y descarga del carbón, apilamiento de carbón, vías de acarreo, vías de transporte, botaderos de escombros, planta de manejo de carbón, pilas de almacenaje de carbón y estéril y mantenimientos de vías (Amponsah-Dacosta, 1997; CMRI, 1999; EPA, 1995). Hay estudios que han reportados la emisión de material particulado específicamente, partículas PM_{10} por fuentes de emisión de actividades de minería de carbón a cielo abierto. Amponsah-Dacosta (1997) reportó el inventario de las emisiones de material particulado en una mina del Sur África. Los resultados mostraron que el 78% de las emisiones totales de PM_{10} fueron atribuibles al polvo generado por las vías de acarreo. La segunda fuente en importancia fue el manejo de suelo (7,5%), seguido por el manejo de estéril (4,6%) y el manejo del carbón (2,3%). Sin embargo, las tasas de emisión en la mina el Cerrejón son diferentes, en comparación con las minas de Sur África, debido a las diferencias en la naturaleza de la minería, las condiciones geológicas, las medidas de control, proceso de extracción y las condiciones climáticas. El 68.5% de la emisión total de PM_{10} en la Mina el Cerrejón es debido a las vías de acarreo (Rojano, et al., 2015).

La Figura 7, muestra los resultados presentados por el convenio suscrito entre el MADS y la Universidad de Antioquia para la formulación del programa de reducción de la contaminación del aire en la zona carbonífera del Cesar. Esta región minera, ha sido catalogada como área fuente de contaminación debido a la concentración de partículas que en varias partes superan los niveles permitidos por las normas.

Los resultados muestran que la emisión total de PM_{10} en las Minas del Cesar, debido, a las vías de acarreos, está entre 70% y el 90%, considerando los mecanismos de control, que por lo general, es el riego de las vías de tránsito de camiones

transportando el material. La mina el Cerrejón tiene sistema de riego en las vías y aspersores en los tajos, que mitigan la emisión de material particulado en aproximadamente el 50%.

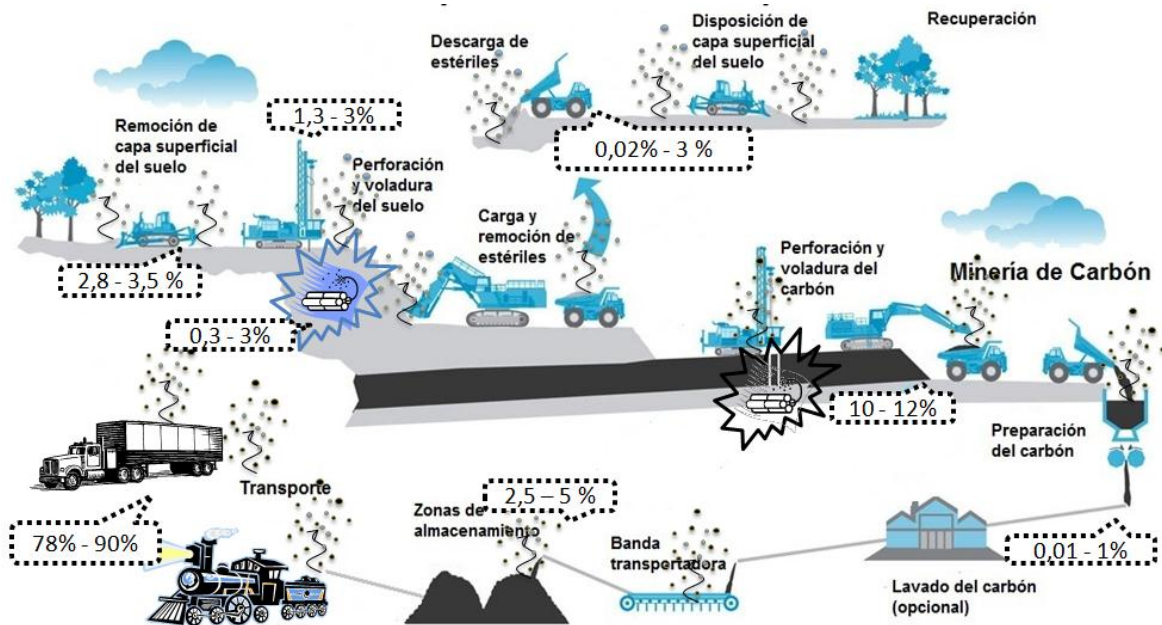


Figura 7. Emisiones de material particulado por actividad. Minas del departamento del Cesar, Norte de Colombia (MADS, 2013).

Además de las partículas, los contaminantes gaseosos en menor emisión, también ocasionan impacto a la salud, en la minería de carbón a cielo abierto. Los contaminantes generados por la combustión de carbón espontánea son similares a la generada a partir de la quema de combustibles fósiles. Los contaminantes, pueden clasificarse en términos generales como material particulado, gases, compuestos orgánicos volátiles entre otros. Muchos, son conocidos por ser perjudiciales para la salud humana, tales como CO, HAP, benceno, arsénico, flúor, mercurio, selenio, formaldehído, nitrógeno y azufre (Klika y Martinec, 2012; Singh, 2013; Melody y Johnston, 2015).

2.3 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE MATERIAL PARTICULADO

La caracterización de partículas PM_{10} se utiliza para identificar su composición, la distribución del tamaño de partícula y su morfología. Se analizan críticamente para identificar la presencia de ciertas especies, que se supone, han evolucionado, a partir de fuentes identificadas, transportadas a través de la turbulencia atmosférica y finalmente evaluadas en el sitio receptor. Un modelo de receptor, utiliza principalmente estas especies químicas para identificar la contribución de la fuente en un área bajo investigación y, eventualmente se establece una relación entre la fuente y el receptor. Banerjee et al. (2015) presenta la generación de elementos inorgánicos y orgánicos, a través de varias fuentes que pueden ser urbanas, suburbanas e industriales (Ver Figura 8).

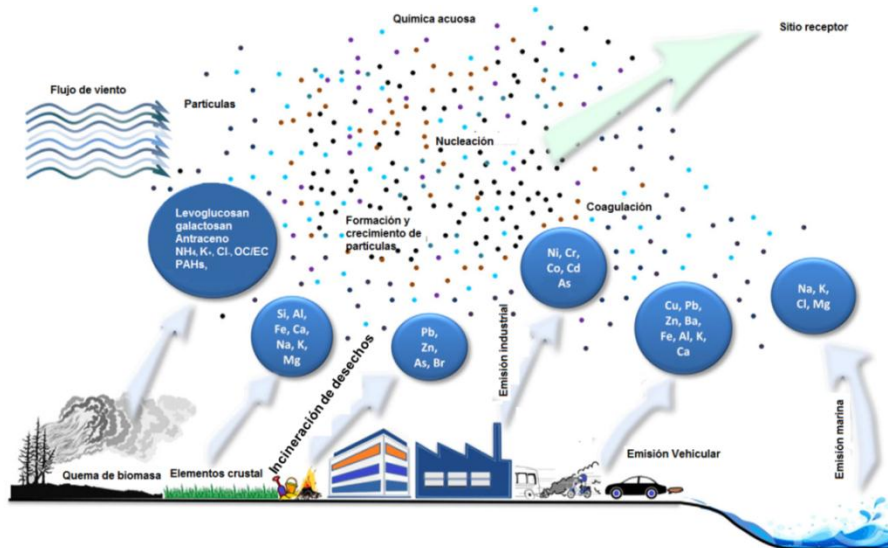


Figura 8. Generación de elementos inorgánicos y orgánicos, a través de varias fuentes que pueden ser urbanas, suburbanas e industriales. Figura adaptada de Banerjee et al. (2015).

La EPA (1999), presenta un compendio de 6 métodos para caracterizar contaminantes inorgánicos en el aire, teniendo en cuenta su nivel en el aire y sus interferencias. El compendio precisa, que la determinación de compuestos en el aire es compleja, por la amplia variedad de compuestos de interés y porque se debe estandarizar el procedimiento y análisis de muestreo. Muchos compuestos inorgánicos

pueden ser muestreados y analizados por varias técnicas a menudo con diferentes interferencias y limitaciones en la detección. La caracterización de PM₁₀ implica definir su composición, la distribución del tamaño de partícula y su morfología. La Tabla 4 presenta el compendio establecido por la EPA para el análisis de elementos inorgánicos en partículas TSP y PM₁₀.

Tabla 4. Compendio para análisis de elementos inorgánicos en partículas TSP y PM₁₀. (EPA, 1999a). Las siglas están por su nombre en inglés.

Tamaño de Partículas	de	Metodología de muestreo	Metodología Analítica
Concentración media de PM ₁₀	Muestreo de alto volumen para partículas (método de referencia TSP o PM ₁₀) [Capítulo IO-2]		Absorción Atómica de Llama (FAA) [Método OI-3.2]
			Absorción Atómica de Horno de Grafito (GFAA) [Método IO-3.2]
			Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP) [Método OI-3.4]
	Muestreo de bajo volumen para partículas Partisol dicotómico [Capítulo IO-2]		Plasma acoplado inductivamente/espectroscopia de masas (ICP/MS) [Método OI-3.5]
			Análisis de Activación de Neutrones (NAA) [Método OI-3.7]
			Fluorescencia de rayos X (XRF) [Método OI-3.3]
Muestreador continuo para partículas por atenuación beta - TEOM [Capítulo OI-1]		Espectroscopia de emisión de rayos X inducida por protones (PIXE) [Método OI-3.6]	
		Análisis de Activación de Neutrones (NAA) [Método OI-3.7]	
Concentración media de TSP	Muestreo de alto volumen para partículas (método de referencia TSP o PM ₁₀) [Capítulo IO-2]		Absorción Atómica de Llama (FAA) [Método OI-3.2]
			Absorción Atómica del Horno de Grafito (GFAA) [Método IO-3.2]
	Muestreo de bajo volumen para partículas Partisol dicotómico		Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP) [Método OI-3.4]
			Plasma acoplado inductivamente/espectroscopia de masas (ICP/MS) [Método OI-3.5]
			Análisis de Activación de Neutrones (NAA) [Método OI-3.7]
		Fluorescencia de rayos X (XRF) [Método OI-3.3]	

Concentración media de PM_{10} <2,5 μ m y <10 μ m	[Capítulo IO-2]	Espectroscopia de emisión de rayos X inducida por protones (PIXE) [Método OI-3.6]
		Análisis de Activación de Neutrones (NAA) [Método OI-3.7]
Concentración instantánea de PM_{10}	Muestreador continuo para partículas por atenuación beta - TEOM [Capítulo OI-1]	

Se puede observar que los métodos dependen del tamaño de partículas a determinar, la metodología de muestreo y la metodología analítica a emplear. Estos métodos pueden analizar presencia y concentración de todos los metales de la tabla periódica. Las muestras recolectadas sobre filtros, que luego pueden extraerse por filtración en ácido previamente preparadas en digestión por microondas.

Los métodos analíticos para caracterizar las muestras de PM_{10} se resumen en: el método de absorción atómica de flama (FAA), absorción atómica con horno de grafito (GFAA), Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), análisis de activación de neutrones (NAA) y La fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (XRF). Estas metodologías pueden identificar y cuantificar todos los elementos de la tabla periódica. Muchos de estos elementos están asociados a la minería a cielo abierto (Li, Be, Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, V, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Ga, As, Se, Sr, Rb, Mo, Cd, Ag, In, Sb, Ba, Cs, Hg, Tl, Pb, Bi, U, entre otros).

La caracterización química de material particulado depositada en filtros, también es usada para determinar compuestos orgánicos. Los compuestos orgánicos, constituyen, típicamente, una fracción sustancial de las partículas atmosféricas. Estos elementos orgánicos están asociados a las partículas en el aire. Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH, por su sigla en inglés), el carbono orgánico (OC) y el carbono elemental (EC), el carbono orgánico total (TOC, por su sigla en inglés); son elementos orgánicos utilizados por estar asociados a problema de salud, por lo que es importante identificar su origen. Watson y Chow (2015) y Taiwo et al. (2014) listan una serie de elementos orgánicos asociados al material particulado, ampliamente utilizado como marcadores en modelo de receptor.

Las especies inorgánicas solubles en agua, son otros componentes significativos en el material particulado. Están influenciados principalmente por factores meteorológicos, condiciones geográficas y las fuentes de emisiones (Satsangi, Pachauri, Singla, Lakhani, & Maharaj Kumari, 2013). Muchas de las propiedades de los aerosoles se deben a sus componentes solubles en agua. Elementos como el Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , son encontrados en partículas PM_{10} , en actividades de minería a cielo abierto.

En la utilización de los filtros para muestreo de partículas, no hay nada particularmente definitivo. Realmente depende, de las tasas de flujo para el muestreo y los elementos que se desean medir. Los filtros de cuarzo son frágiles por lo que requieren mayor cuidado. Pueden perder fibras y por lo tanto, pueden ser un problema para el trabajo cuantitativo. Sin embargo, se puede hacer determinación de OC/EC en ellos, así como filtrar especies con agua o ácido para obtener muestras ICP-MS. Según Hopke (2016a) los filtros de teflón son muy utilizados para determinar masas, debido a que son relativamente no reactivos. Poseen una película delgada y buena para el análisis XRF. Sin embargo, es difícil para filtración debido a que no se humedece fácilmente. Los filtros de cuarzo, pueden ser utilizados para muestreo, con caudales altos, mientras que los filtros de teflón son usados para muestreo de bajo flujo.

Hay muchos referentes en las aplicaciones de estas técnicas en modelos de receptor balance químico de masa. Watson, Chow, & Frazier (1999) demuestran que la técnica de fluorescencia de rayos X (XRF), puede ser aplicada para determinar las concentraciones de más de 40 elementos diferentes en las partículas en los filtros de aire, sin destruir la muestra. En él se describen los principios y la aplicabilidad de fluorescencia de rayos X para filtros utilizados en muestras de aire. De igual manera, Samara et al. (2003) utilizó, con éxito, la técnica de análisis de activación de neutrones (NAA) para metales y cromatografía iónica, para iones solubles en agua. Los resultados fueron utilizados para aplicarse en modelo de receptor balance químico de masa.

Estas referencias indican que son muy usadas, las técnicas de caracterización de partículas colectadas en filtro, a través de muestreadores de alto volumen, y los resultados se pueden utilizar como información en modelos receptores balance químico de masa.

2.4 MODELO DE RECEPTOR

Los modelos de receptores, son herramientas matemáticas que estiman las contribuciones de los tipos de fuentes de partículas, usando mediciones de las propiedades químicas y físicas de las partículas. Los modelos de receptores son un complemento de los modelos de dispersión, que estiman las concentraciones de contaminantes, utilizando los inventarios de emisiones, la meteorología del transporte y las condiciones físicas del terreno.

El principio fundamental del modelado de receptores, es el principio de conservación de masas. La conservación de masas puede ser asumida y un análisis de equilibrio de masa, puede ser usado para identificar y asignar concentraciones a fuentes de contaminantes en la atmósfera (Hopke, 2016a).

El modelo de receptor, requiere determinar concentraciones de elementos químicos, en una serie de muestras. Una ecuación de balance de masa, se puede escribir para tener en cuenta todas las especies químicas m en las n muestras como contribuciones de p fuentes independientes. Según Hopke (2016) esta ecuación puede ser escrita así:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} \quad (1)$$

Donde x_{ij} es la concentración de la j^{th} especie química estudiada en la muestra i^{th} , f_{kj} es la concentración de la especie j^{th} obtenida desde la k^{th} fuente, y g_{ik} es la contribución de contaminante desde la fuente k^{th} a la muestra i^{th} .

La ecuación de balance de masa (1) se puede resolver de diferentes maneras, dependiendo de la información disponible sobre la naturaleza de las fuentes y sus características químicas y/o físicas. Si las fuentes y sus perfiles químicos son conocidos, el modelo apropiado para obtener resultados con menor incertidumbre, es el modelo de receptor balance químico de masa (CMB).

Cuando se desconoce el número y la naturaleza química de las fuentes, puede aplicarse el modelo de receptor factorización de matrices positivas (PMF) o el modelo de receptor multivariado (UNMIX).

Cuando se conoce la información de la naturaleza de las fuentes y sus características químicas y/o físicas, el problema en ecuación de balance de masa (1) se resuelve muestra por muestra, de modo que la ecuación se reduce a:

$$x_j = \sum_{k=1}^p g_k f_{kj} + e_{ij} \quad (2)$$

Donde x_j es la concentración de la especie química j medida en la muestra de interés; f_{kj} sigue siendo la concentración de la especie j obtenida desde la fuente k ; g_{ik} es la contribución de masa de contaminante desde la fuente k a la muestra de interés y e_{ij} es la porción no modelada de la variación. Como se mencionó anteriormente, a este planteamiento se le denomina balance químico de masa (CMB).

El CMB, es el modelo receptor fundamental. Consiste en una solución de mínimos cuadrados aplicada a un conjunto de ecuaciones lineales, que expresan la concentración de una especie química en un receptor, como la suma lineal de los productos entre perfiles de especies de las fuentes y la contribución de las fuentes con las siguientes asunciones:

Asunción 1. La composición de las emisiones desde las fuentes es constante sobre el periodo de muestreo del ambiente y las fuentes. Estado estacionario.

Asunción 2. Las concentraciones de las especies químicas en el receptor, se suman linealmente.

Asunción 3. Todas las fuentes con potencial contribución en el receptor han sido identificadas y caracterizadas.

Asunción 4. La composición de las fuentes son linealmente independientes una de la otra.

Asunción 5. El número de fuentes J es menor o igual al número de especies químicas I .

Asunción 6. El error de medición es aleatorio, no correlacionado y normalmente distribuido.

El modelo CMB, por primera vez se aplicó para estimar aporte de partículas según estudios de Winchester y Nifong (1971), Friedlander (1971) y Watson (1979). Otras aplicaciones recientes se listaron en la tabla 2 de este documento. Watson (2004), desarrolló el protocolo para utilizar el modelo de la CMB en aplicaciones prácticas, para determinar las contribuciones de diferentes fuentes al material particulado y gases contaminantes. La descripción general del protocolo, incluye el procedimiento de modelado CMB, el cual requiere: 1) identificación de tipos de fuentes que contribuyen a la concentración de contaminantes; 2) selección de las especies químicas u otras propiedades a ser incluidos en el cálculo; 3) estimación de la fracción de cada una de las especies químicas que están contenidas en cada tipo de fuente (perfiles de origen); 4) la estimación de la incertidumbre en las concentraciones ambientales y los perfiles de origen 5) la solución de las ecuaciones de balance químico de masas. Además, presenta ejemplos actualizados de material particulado PM_{10} , $PM_{2.5}$ y compuestos orgánicos volátiles (COV), utilizando conjuntos de datos reales para varios tipos de fuentes.

2.5 PROCESO DE OBTENCIÓN DEL CARBÓN (MINA EL CERREJÓN)

La operación en minería a cielo abierto, comienza limpiado de vegetación, la capa superficial del suelo. Esta capa es recogida y almacenada con el objeto de estar en condiciones técnicas para la rehabilitación. El siguiente paso es retirar el material estéril que es transportado para su almacenamiento y mantenimiento para posteriores usos; luego, se accede a las capa de carbón; por último, el proceso de minado y

transporte de carbón hacia pilas de almacenamiento, que luego, a través de bandas transportadoras, se sube a los silos para el llenado del tren, donde es conducido al puerto de embarque. Esta secuencia se presenta en la Figura 9 y es resumida por:

- Perforación y voladura de la roca y el carbón para triturarlo y facilitar su retirada.
- Extracción, carga y transporte de material estéril y carbón con palas de gran capacidad y una flota de camiones de acarreo que llevan el material estéril a los sitios de disposición y el carbón, a las áreas donde se procesa, respectivamente.

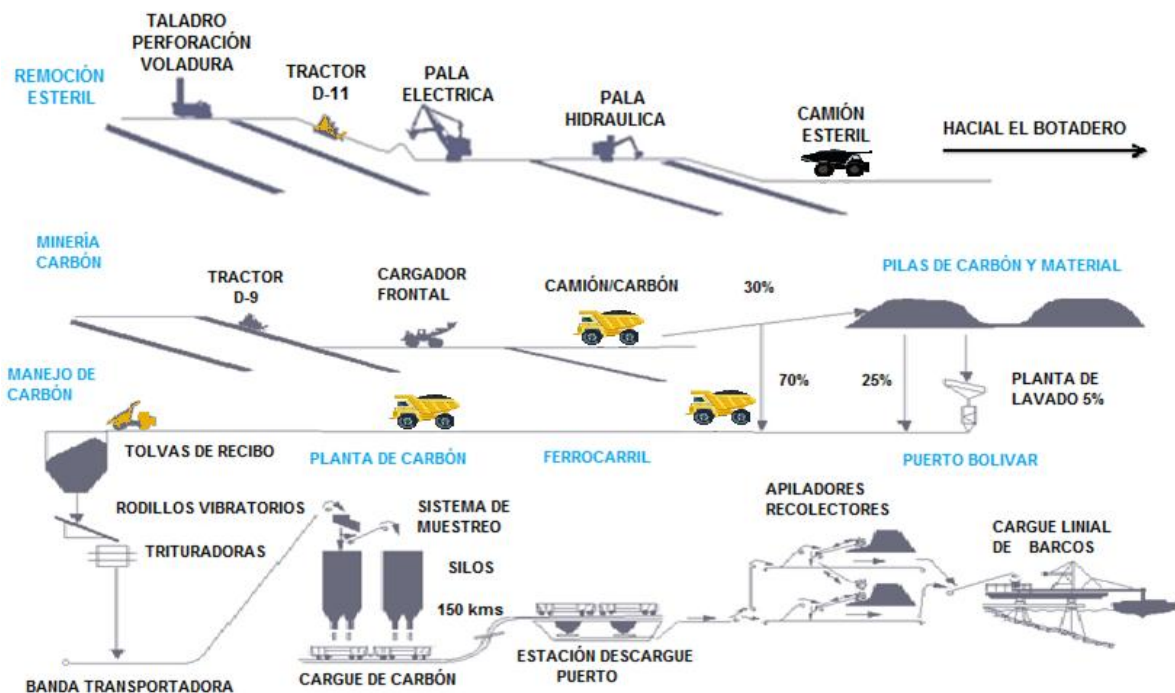


Figura 9. Proceso de obtención del carbón. Mina el Cerrejón. (Cerrejón, 2014)

- Preparación del carbón, que incluye mezcla, trituración y, en un pequeño porcentaje, lavado para quitar contenido en cenizas.
- Carga en vagones y transporte al puerto de embarque, en ferrocarril.
- Almacenamiento del carbón y carga de barcos en el puerto de embarque.

Cerrejón (2014) hace la descripción de su procesos, explicando que aproximadamente el 70% del carbón minado se envía a una de las dos plantas de

trituration con que cuenta la mina de carbón Cerrejón. La producción de una de ellas es de 2.200 ton/h, mientras que la segunda línea, alcanza una producción de 3.000 ton/h. El 25% del carbón, es almacenado de acuerdo con su poder calorífico, contenido de cenizas y azufre. La mina tiene tres áreas para el almacenamiento de carbón, con 18 pilas de mantenimiento diario. Todas las pilas almacenan hasta 3.2 toneladas de carbón. El 5% entra a la planta de lavado para limpiarlo del contenido de material estéril y contenido de cenizas. El proceso de lavado se realiza con ciclones y espirales, alimentándose con carbón de 9.800 BTU/lb y obteniéndose un carbón limpio de 11.300 BTU/lb. Su índice de recuperación es del 73% y su capacidad de lavado de 300 t/h, lo que permite obtener una producción anual de 1,8 millones de toneladas. El carbón almacenado y lavado es triturado e incorporado al flujo normal con el fin de ajustar la calidad del carbón despachado en un momento dado. El material de salida de los equipos de trituración, de 0-5 mm, se envía mediante sendas bandas transportadoras a unos silos de 12.800 toneladas de capacidad cada uno, que son los responsables de realizar la carga sobre el ferrocarril. Estos silos de 70 metros de altura y 20 metros de diámetro realizan la carga de los vagones ferroviarios a una velocidad de 9.500 ton/h, lo que supone que cada tren de 120 vagones se carga en 72 minutos, en un proceso continuo, donde el tren, se desplaza a una velocidad de 1 km/h para su llenado.

Los trenes se componen de 120 vagones con capacidad de 110 toneladas cada uno. Los vagones, hacen la carga por la parte superior y descarga por la inferior. La mina cerrejón realiza el proceso con 17 locomotoras de 4.400 CV de potencia cada una y 562 vagones para el transporte del carbón. El transporte se hace de forma nivelada, humectada y compactada, como medida de control ambiental, para prevenir las emisiones de partículas, durante el transporte. El tren utiliza combustible diesel.

Una vez, el carbón transportado llega al destino (Puerto Bolívar, Norte de Colombia), el carbón se descarga en cuatro tolvas diferentes a razón de 5 segundos por vagón. Estas tolvas cuentan con un alimentador cada una que suministra el material a la banda transportadora a una velocidad de 6.400 ton/h, y que puede enviar el carbón a

uno de los tres equipos de apilado con que cuenta el parque de carbones o, enviarlo directamente al buque.

Otra actividad, a lo largo de la vida de la mina, es la de rehabilitación de tierras, que se desarrolla continuamente; las pilas de relleno son suavizadas y contorneadas por buldóceres. La capa superficial del suelo, se coloca sobre los rellenos con material estéril y la tierra se prepara para la revegetación. Desde el momento en que se altera una zona hasta que la nueva vegetación emerge, todas las áreas perturbadas están sujetas a la erosión eólica (EPA, 1995).

Fue citado en este documento que la minería de carbón a cielo abierto genera mayores impactos al medio ambiente que la minería subterránea, en términos de indicadores, los recursos consumidos por toneladas de carbón en la minería a cielo abierto, son 2,77 a 7,74 veces más que el de la mina de carbón subterránea.

CAPITULO III: METODOLOGÍA

3.1 DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

El yacimiento de carbón el Cerrejón (11° 5' 2"N; 72° 40' 31"W, ver Figura 2) es una mina a cielo abierto ubicada en el departamento de La Guajira, al noreste de Colombia, muy cerca de la frontera con Venezuela; entre los municipios de Albania, Hatonuevo y Barrancas; a una distancia de 150 km de la costa, a 100 km de Riohacha, capital del departamento de La Guajira; a 290 km de la ciudad vacacional de Santa Marta y a 400 km de la ciudad industrial de Barranquilla (Ver Figura 10). La población total del departamento de La Guajira no supera el 1000.000 habitantes (DANE, 2010). Alrededor del yacimiento carbonífero habitan 59.089 personas, de los cuales el 34% es indígena. El 70% de dicha población se ubica a menos de 10 km del yacimiento. Los depósitos de carbón se localizan en un área aproximada de 80.000 hectáreas. El carbón aparece a diferentes profundidades, buzamientos y con estructuras muy dispares, como consecuencia de la geología de la zona. El techo de las capas superiores de carbón puede variar entre 10 y 50 metros, y su espesor entre varios centímetros y casi, la decena de metros. La profundidad máxima a la que se está extrayendo carbón en Cerrejón es a 200 metros bajo la cota 0.

La operación minera alcanzó una producción de carbón de 33,4 millones de toneladas durante 2015. Para el 2016 bajó a 32 millones de toneladas debido al cierre de algunos tajos, por la influencia del fenómeno del niño (Cerrejón, 2016). La mina tiene aprobados, planes de expansión para aumentar la producción a 42 Mt en 2017 (Cerrejón, 2011b). La operación se desarrolla en 6 áreas denominadas, de norte a sur: La Puente pit (LPU_p), Tabaco pit (TAB_p), Patilla pit (PAT_p), Comunero pit (COM_p), 100 pit (100_p) y Oreganal pit (ORE_p), como se presenta en la Figura 10.

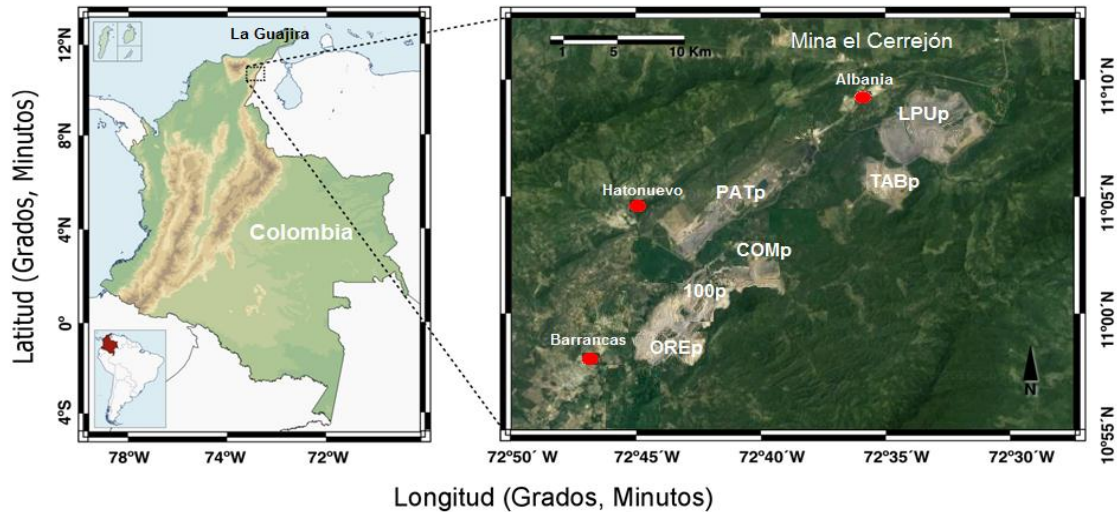


Figura 10. Localización geográfica de la mina de carbón Cerrejón y las estaciones de monitoreo en La Guajira, ID estaciones BR es Barrancas; LA es Las Casitas; PT es Patilla; PV es Provincial y SS es Sol y sombra; (Panel izquierdo: modificado de Mapa de Colombia (orografía) .svg Wikipedia, <https://goo.gl/Wq6Tzl>, consultado 2016-03-02, DigitalGlobe 2016. <http://www.earth.google.com>, (consultado el 2017-03-10).

La topografía del terreno se caracteriza por ser una llanura aluvial en la cuenca del río Ranchería, entre los sistemas montañosos de la Serranía de Perijá en el este y la Sierra Nevada de Santa Marta en el oeste (Ver Figura 11).

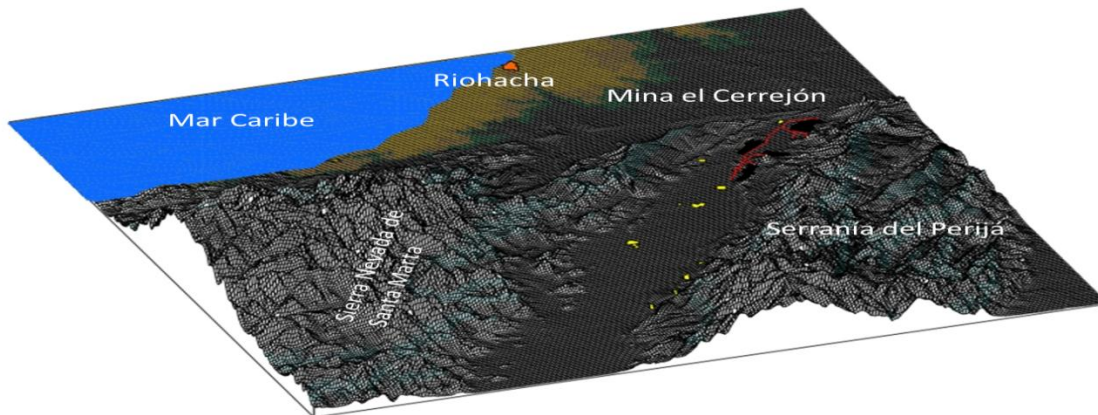


Figura 11. Topografía de la mina de carbón el Cerrejón, con las estaciones de monitoreo (rombos amarillos) y vías de acarreo (líneas rojas). Fuente autor.

El clima, está fuertemente influenciado por la proximidad a los sistemas montañosos de la serranía de Perijá y Sierra Nevada de Santa Marta. Las temperaturas varían entre los rangos de 13 a 36°C, con temperatura media anual de 30°C (Rojano, Arregocés, Angulo, & Restrepo, 2016). La velocidad promedio del viento es de 3,90 m/s; vientos más fuertes se presentan en febrero, marzo y julio. El valor máximo más alto se presenta en febrero (5,2 m/s) y el mínimo en septiembre (1,7 m/s). La dirección predominante de los vientos es noreste (NE) con frecuencias superiores al 30%, aunque también las direcciones NNE y ENE, presentan frecuencias considerables. La pluviometría asciende 489 mm anuales, con un promedio de 72 días de lluvia y alta humedad relativa, entre 39 a 93 (media anual del 70%). La Guajira es de clima cálido y está catalogada como la zona más seca de Colombia. Las lluvias son escasas y mal distribuidas. Las precipitaciones se distribuyen según un pronunciado patrón bimodal, con una estación lluviosa de cuatro meses; de septiembre a diciembre. Posteriormente, se presenta una temporada de sequía, de enero a abril, por la presencia de los vientos alisios, con fuerte intensidad, predominando del noreste. A causa de un debilitamiento de los vientos, se presentan precipitaciones y corresponde a la segunda estación húmeda en el mes de mayo. Presentándose luego, la segunda temporada de sequía entre los meses de junio a agosto (CIOH, 2010; Ramírez & del Valle, 2012).

3.2 DATOS METEOROLÓGICOS

Los datos meteorológicos utilizados en el análisis, se obtuvieron de la Red de calidad de aire del Cerrejón. Esta red está compuesta por 19 estaciones, de las cuales 3, tienen sensores meteorológicos automáticos. El objetivo de estos sensores es proporcionar datos meteorológicos para mejorar la gestión de la calidad de aire en el complejo carbonífero.

Las especificaciones de los sensores meteorológicos y las variables se presentan en la Tabla 5. Los valores horarios se almacenan para cada variable meteorológica. Las variables validadas para el estudio son: Las temperaturas horaria,

diaria, media, máxima y mínima ($T_{hr}, T_d, T_m, T_{max}, T_{min}$, respectivamente); humedad relativa horaria, diaria y media diaria (HR_{hr}, HR_d, HR_m , respectivamente); la velocidad del viento horaria, diaria y media diaria (u_{hr}, u_d, u_m , respectivamente); la dirección del viento horaria y diaria (dv_{hr}, dv_d , respectivamente); la precipitación diaria (w_d) y la presión horaria, diaria y media diaria (p_{hr}, p_d, p_m , respectivamente).

Tabla 5. Especificaciones de los sensores instalados en la estación meteorológica.

Sensor	Variables	Precisión	Rango
DS7817	Temperatura	± 0.5 °C	- 45/60 °C
DS6382	Humedad Relativa	$\pm 3\%$ (0-90% RH) $\pm 4\%$ (90-100% RH)	1/100%
DS7911	Velocidad del viento Dirección del viento	± 0.5 m s ⁻¹ $\pm 7\%$	0/89 m s ⁻¹ 0/360°
DP17140	Presión	± 0.15 mm Hg	26/2625 mm Hg
DS7852	Precipitación	0.2 mm	

En la selección del periodo de datos meteorológicos a estudiar, se tuvo en cuenta la medición histórica de TSP y PM10 en las estaciones de la red de Calidad de Aire, seleccionadas para la aplicación del modelo receptor CMB, sumada al periodo de estudio del proyecto. En este estudio, se utilizaron datos meteorológicos, en el periodo 2012 a 2016. La ubicación geográfica de las estaciones, se muestra en la Figura 12. Las estaciones están distribuidas, de manera uniforme, a lo largo de la zona de explotación minera. En los puntos donde no hay sensores meteorológicos, caso las estaciones Sol y Sombra y Patilla, los parámetros fueron estimados a través del software CALMET. Las elevaciones del área de estudio se encuentra entre el intervalo de 112 a 162 m sobre el nivel del mar, las coordenadas entre la longitud de 72.30° a 72.49° y latitud desde 11.07° a 10.59°.

La Tabla 6, presenta la localización y elevación de la red meteorológica del Cerrejón utilizada en esta investigación. Estas estaciones se encuentran ubicadas en las mismas coordenadas de la red de calidad de aire, como se detalla más adelante.

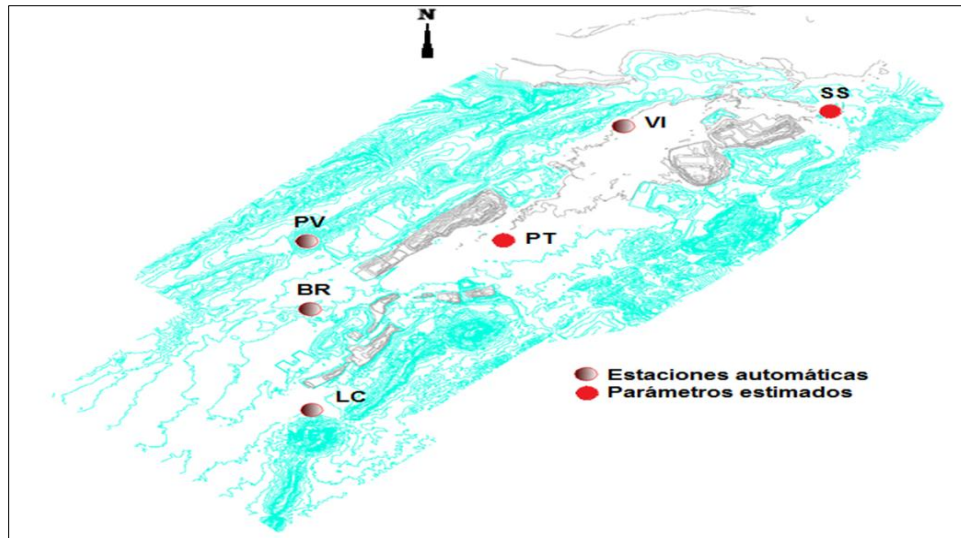


Figura 12. Distribución espacial de las estaciones meteorológicas automáticas de la Red de Calidad de Aire del Cerrejón.

Tabla 6. Localización y elevación de la red meteorológica del Cerrejón utilizada en esta investigación.

ID	Estaciones	Latitud (°)	Longitud (°)	Elevación (m)	VARIABLES MEDIDAS
Vi	Vivienda	11.137	-72.616	100	T, P, ws y wd
SS	Sol y Sombra*	11.143	-72.519	117	T, P, ws y wd
PT	Patilla*	11.050	-72.671	115	T, P, ws y wd
PV	Provincial	11.022	-72.742	156	T, P, ws y wd
BR	Barrancas**	10.960	-72.780	150	T, P, ws y wd
LC	Las Casitas	10.955	-72.741	162	T, P, ws y wd

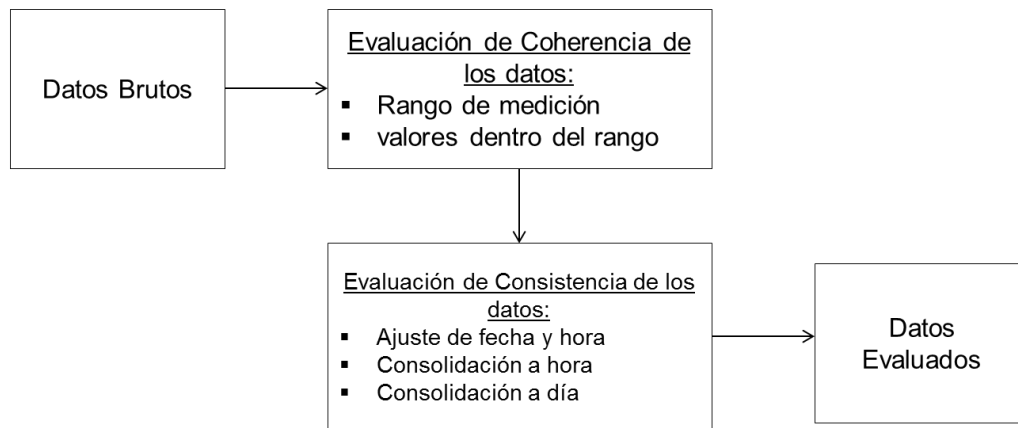
*Los datos T, ws y wd fueron estimados a través del software CALMET

** La estación meteorológica en la estación Barranca pertenece a Corpoguajira

3.2.1 Validación de los datos

Para el análisis de la información meteorológica, se utilizaron los aspectos importantes de las metodologías sugeridas por Estevez et al. (2011), MAVDT (2010), IDEAM (2001) y Szepesi (1987); las cuales incluyen criterios de calidad, coherencia y consistencia, para la identificación de datos sospechosos que requieran una verificación

posterior. En la Figura 13, se presenta la metodología de estructuración y evaluación de datos meteorológicos empleada en este trabajo.



Coherencia: Que los datos estén en un intervalo posible.

Consistencia: Que se represente de forma lógica el comportamiento de la variable.

Figura 13. Estructuración y evaluación de datos meteorológicos

La metodología de estructuración y evaluación de datos meteorológicos, se estableció en dos componentes principales: Evaluación de coherencia de los datos y la evaluación de consistencia de los mismos. La primera actividad correspondió a la verificación de coherencia, que incluyó, el rango y valores de medición de los datos. Este componente, tenía como objeto, corroborar que todos los datos almacenados estuviesen en las mismas unidades y que los valores reportados se encontraran dentro del intervalo de valores posibles de las variables. Para la revisión y evaluación de la consistencia de los datos meteorológicos, se adoptaron los criterios establecidos por el IDEAM, para las variables temperatura, temperatura máxima, temperatura mínima y humedad relativa (IDEAM, 2001); y los criterios establecidos por Grange (2014) y Hopke (2014), donde se procede al manejo de la dirección del viento como vector y la velocidad del viento como escalar.

Para las variables meteorológicas en cada estación, se realizaron diagramas de caja horarios. En estos gráficos, se identificaron datos sospechosos o fuera del rango establecido de la variable, los cuales fueron estudiados.

Para la revisión y evaluación de los datos meteorológicos, se utilizó el software *openair*. *Openair* es un paquete de R, desarrollado principalmente, para el análisis de los datos de medición de las ciencias de la atmósfera, específicamente, para datos de contaminación del aire. El *openair* es de acceso libre, como un paquete del software estadístico R. Los detalles sobre la instalación de R y paquetes opcionales que incluyen *openair*, se pueden encontrar en <http://www.r-project.org> o consultar en Carslaw y Ropkins (2012).

3.2.2 Comportamiento horario de las variables meteorológicas

Para el análisis histórico de los datos, periodo de estudio 2012 a 2016, se estudió el comportamiento horario de los datos de las variables temperaturas, humedad relativa, dirección y velocidad del viento, precipitación y Presión (T_{hr} , HR_{hr} , u_{hr} , dv_{hr} , p_{hr} y p_{hr} , respectivamente). En este análisis se emplearon series de tiempo, con diferentes promedios de tiempo, diagramas de cajas, rosas de viento, rosas de viento de contaminación, rosas probabilísticas, frecuencias polar, función de probabilidad condicional, clúster, gráficos de dispersión de datos entre variables, entre otros. Además de estas gráficas, el análisis comprenderá promedios, variabilidad, rango y valores máximos y mínimos.

3.2.3 Comportamiento diario de las variables meteorológicas

La Resolución 610 de 2010, por la cual se establece la Norma de Calidad del Aire o Nivel de Inmisión, para Colombia, establece el nivel máximo permisible de 24 horas para el contaminante PM_{10} ; es decir, la medición de material particulado PM_{10} tiene resolución temporal diaria, por lo que fue necesario analizar el comportamiento de las variables meteorológicas para este intervalo de tiempo. Este análisis incluyó cálculos de las medias diarias, a partir de las mediciones horarias para las variables tipo escalar: temperatura, humedad relativa, la velocidad del viento, precipitación y la

presión (T_d , HR_d , u_d , p_d y w_d , respectivamente). Para las variables vectoriales como la dirección del viento (dv_d), se realizó, determinando las componentes vectoriales (u y v) y calculando los promedios diarios según lo establecido por D. Carslaw (2015).

3.2.4 Uso de variables meteorológicas para estimar las contribuciones locales de PM_{10}

La asociación del comportamiento de las variables meteorológicas y las variables TSP y PM_{10} medidas en las estaciones de calidad de aire, fue de gran importancia debido a que esto permitió relacionar estas variables y determinar el impacto de la meteorología, en los niveles de material particulado, usando la metodología establecida por Morales (2013). Esta asociación, también fue utilizada, para identificar las direcciones probables de fuentes de contaminación, en la zona de estudio, con el objeto de fortalecer el estudio de modelo de receptor (Hopke, 2014; Squizzato y Masiol, 2015). Para este análisis, se contemplaron dos elementos: la distancia entre las estaciones de calidad de aire y las estaciones meteorológicas y la relación entre temperatura, humedad relativa, precipitación, velocidad y dirección del viento, con las concentraciones de TSP y PM_{10} .

3.2.5 Estimación de parámetros meteorológicos

Como fue mencionado anteriormente, las estaciones PT y SS no tienen sensores meteorológicos, por lo que fue necesario estimar las variables velocidad del viento, la dirección del viento y temperatura. La estimación, se realizó con el modelo meteorológico CALMET del CALPUFF, usando la metodología explicada por Scire et al. (2000). El modelo CALMET, combina un procedimiento de análisis objetivo, usando observaciones de temperatura, dirección y velocidad del viento, con los parámetros de flujos de pendiente, los flujos de los valles, efectos cinemáticos del terreno, efectos de bloqueo del terreno, y circulaciones. La simulación de los vectores de vientos, fue

representativa. Los datos de radiosondeo utilizados, fueron los registrados por la estación Almirante Padilla ubicada a 100 km de la mina el Cerrejón.

El modelo meteorológico fue calibrado con datos de dirección y velocidad de los vientos, registrados en la estaciones VI. La Figura 14, muestra la correlación entre las variables ambientales, estimada por el modelo CALMET (velocidad y dirección de vientos) y las registradas en la estación VI.

El modelo, proporcionó una confiabilidad significativa para la utilización del modelo meteorológico, en la dispersión y transporte de contaminantes. Esto permitió, su utilización para otras actividades de cálculo y estimación en la investigación, tales, como, determinar las distancias óptimas de ubicación de los equipos de muestreo de fuentes y estudiar el comportamiento del material particulado, en las estaciones donde no había sensores meteorológicos.

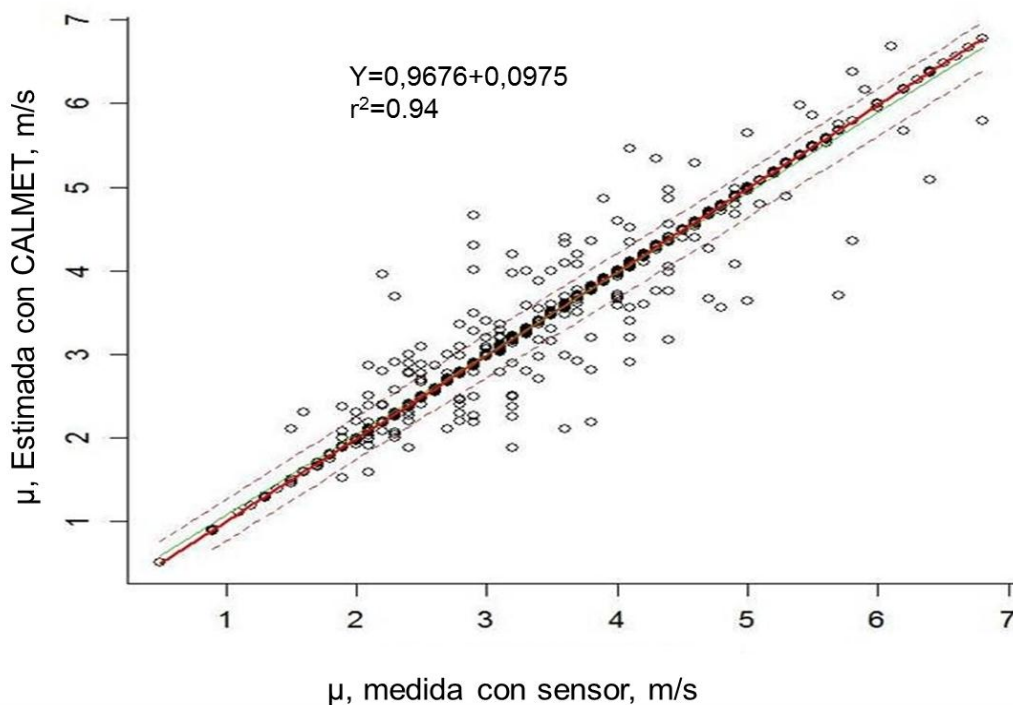


Figura 14. Correlación entre las variables ambientales, estimada en la estación SS (velocidad y dirección de vientos) y las registradas en la estación Vivienda

3.3 ELECCIÓN DEL TAMAÑO DEL MATERIAL PARTICULADO DE ESTUDIO

Las características del área de estudio antes descrita, jugaron un papel importante en la elegibilidad del tamaño de material particulado en el presente trabajo. De estas características se pueden destacar:

- Por su naturaleza de minería a cielo abierto, existen grandes áreas expuestas, con significativa emisión y aportes de materia mineral, debido a procesos de erosión y resuspensión, por acciones del viento.
- Influencia de la actividad minera con manipulación de polvo, con emisiones de partículas de origen primaria, en su gran mayoría superior al rango PM_{10} .

El estudio de estas dos características, dieron como resultado argumentos suficientes para concluir que el tamaño de partícula idónea para controlar y hacer seguimiento sistemático a la contaminación por material particulado en la zona de estudio fue el PM_{10} .

Sumado a lo anterior, se tuvo en cuenta, el marco legal colombiano, donde se establece la Norma de Calidad del Aire o Nivel de Inmisión (MAVDT, 2010). Esta norma, en su artículo primero, establece los niveles máximos permisibles a condiciones de referencia para contaminantes criterio. Estos contaminantes criterio, incluyen el material particulado TSP, PM_{10} y $PM_{2.5}$. Esta norma aclara que las autoridades ambientales seguirán midiendo TSP si ya lo hacían; medirán continuamente PM_{10} y medirán $PM_{2.5}$ cuando se presente incumplimiento de los niveles máximos permisibles de PM_{10} . En conclusión, la exigencia directa de medición es sobre el PM_{10} . Además, la red de calidad de aire del Cerrejón, dispone de un mayor número de datos de TSP y PM_{10} que de $PM_{2.5}$ y como se explicó anteriormente, los problemas de salud, están ligado al material inhalable y respirable. Por estas razones, el presente estudio se centró principalmente en la fracción PM_{10} .

3.4 ELECCIÓN DE LAS ESTACIONES DE MUESTREO RECEPTOR

Al momento de inicio del estudio (2012), la red de Calidad del Cerrejón constaba de 11 estaciones fijas distribuidas en toda la geografía de la zona de estudio:

- Barrancas
- Las Casitas
- Patilla
- Provincial
- Sol y Sombra
- Vivienda, Nuevo Roche
- Campoalegre
- Papayal
- Remedios
- Fonseca

Se tuvieron en cuenta tres criterios para definir las estaciones, según lo establecido por Chow et al. (2002): 1) Se comprobó la idoneidad de las estaciones, en relación a la representatividad espacial de las concentraciones; 2) la disponibilidad de recurso financiero del proyecto y 3) Incluir estaciones con presencia de comunidades asentadas en la zona de estudio. Se estudiaron los datos de PM_{10} y TSP, con comparación estadística de medias similares. Se hicieron corridas con el modelo meteorológico y de dispersión CALPUFF, utilizando el inventario de emisión, de acuerdo a los volúmenes, parámetros y cálculos descritos en Cerrejón (2013). Con estos resultados y con los criterios de la cantidad de recursos disponibles y la demografía de la zona de estudio, se evaluó la representatividad de los datos de las once estaciones. Una limitación adicional, fue el deseo de estimar el impacto de las fuentes puntuales de las actividades mineras.

Con los resultados se decidió escoger cinco estaciones distribuidas de norte a sur en la Mina el Cerrejón. De las cinco estaciones se decidió reubicar en la misma zona pero en diferentes coordenadas dos estaciones (Patilla y Barrancas). Además de

estos criterios, también se tuvo en cuenta que las estaciones cubrieran las 6 áreas de explotación denominadas LPU_p, TAB_p, PAT_p, COM_p, 100_p y ORE_p, como se describió en el ítem de área de estudio.

Las estaciones seleccionadas están localizadas en la zona norte: estación Sol y Sombra (SS); zona centro: estación Patilla (PT) y estación Provincial (PV) y zona sur: estación Barranca (BR) y estación Las Casitas (LC) del yacimiento el Cerrejón. Las estaciones de muestreo utilizadas en el estudio, su ubicación geográfica y las variables medidas se presentan en la Figura 15 y la Tabla 7. Los sitios SS y BR representan las estaciones de fondo viento arriba y viento abajo (según los vientos prevalecientes), útiles para determinar el flujo de contaminantes, dentro y fuera de la zona de estudio. Los sitios PT, PV y LC representan las estaciones de las actividades industriales desarrolladas en la actividad minera. Adicionalmente, los sitios PV y LC, incluyen otras actividades realizadas por los habitantes ubicados en zonas adyacentes a estas estaciones.

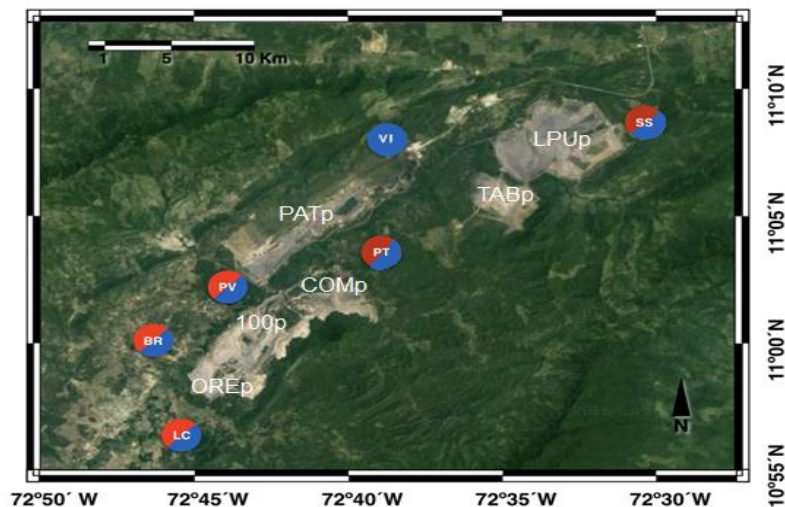


Figura 15. Localización geográfica de la mina de carbón de Cerrejón y de las estaciones de monitoreo en La Guajira (región del Caribe de Colombia). Fuente google tierra v7.1.5.1557, 2016-03-02, DigitalGlobe 2016. <http://www.earth.google.com>, consultado el 2017-03-10

Aunque más sitios mejorarían las estimaciones de la media geográfica, se ha representado cada elemento importante de la operación minera, del uso de la tierra, en el área de influencia directa, de tal manera, que se pueden obtener valores representativos.

Tabla 7. Ubicación y elevación de los puntos de muestreos en la Mina el Cerrejón utilizados en esta investigación.

ID	Estaciones	Latitud (°)	Longitud (°)	Elevación (m)	VARIABLES MEDIDAS
SS	Sol y Sombra	11.143	-72.519	117	TPS y PM ₁₀
PT	Patilla	11.050	-72.671	115	TPS y PM ₁₀
PV	Provincial	11.022	-72.742	156	TPS y PM ₁₀
BR	Barrancas	10.960	-72.780	150	TPS y PM ₁₀
LC	Las Casitas	10.955	-72.741	162	TPS y PM ₁₀

En conclusión, estas cinco estaciones, cubren toda el área de estudio y abarcan las principales actividades mineras y otras actividades de zonas adyacentes que pueden interactuar y verse afectadas por las emisiones de material particulado.

3.5 MUESTREADORES DE TSP Y PM₁₀ EN RECEPTORES

En este estudio, para la medición de partículas TSP y PM₁₀ en receptores, se tuvieron en cuenta los equipos con que disponía la Red de Calidad de Aire del Cerrejón. La empresa, utilizaba muestreador de alto volumen en sus estaciones. Se decidió utilizar la misma tecnología en el proyecto. De esta manera, las concentraciones de partículas TSP y PM₁₀ se determinaron por el método gravimétrico con muestreador de alto volumen, procedimiento establecido en el Método de Reference Method of the CFR (Code of Federal Regulations) (Appendix B to Part 50 for TSP and Appendix J to Part 50 for PM₁₀). Se empleó equipos Hi-Vol para TSP y PM₁₀ de la Marca Tisch Environmental, modelo TE-6070 para PM₁₀ y modelo TE-5170 para TSP (Figura 16). Estos equipos utilizaban escobillas, a base de carbono en sus motores. Este elemento puede interferir con las mediciones de los compuestos de carbono, a determinar en las caracterizaciones de los filtros.



Figura 16. Muestreadores de alto volumen TE-6070 y TE-5170 para la determinación de PM_{10} y TSP por método gravimétrico. Cortesía de Tisch Environmental, Inc.

Por tal razón, el proyecto adquirieron 5 equipos PM_{10} de la misma marca Tisch Environmental, modelo TE-6070DV-BL. La diferencias de estos con el modelo TE-6070 es que estos últimos no tienen escobillas (Brushless). Estos equipos, se ubicaron, cada uno, en las cinco estaciones seleccionadas en el estudio y trabajaron simultáneamente con los equipos de la red. Con los equipos modelo TE-6070DV-BL al no tener escobillas, se evitó la recolección de elementos de carbono a causa de escape o emisiones de motor del equipo. Con la elección de este sistema no se causó interferencias en las determinaciones de carbono orgánico y carbono elemental. Estos métodos y equipos cumplen con la Resolución 650 de 2010 (MADS, 2010b), en la que se adopta el Protocolo para el monitoreo y seguimiento de la calidad del aire y se establece el método gravimétrico, como de referencia.

El muestreador de alto volumen para PM_{10} recoge partículas a un caudal entre 1,01 - 1,70 m^3/min a través de un cabezal de corte (PM_{10}). A medida que las partículas entran al muestreador, las partículas más grandes quedan atrapadas en el cabezal de corte y las partículas menores a 10 micras continúan viajando a través del equipo y se

recogen en el filtro de 8 "x 10". El caudal del equipo se controló mediante un controlador de flujo volumétrico. El muestreador de aire de alto volumen para TSP recoge partículas suspendidas totales en el aire. Los motores aspiran el aire hasta los filtros a un caudal entre 1,01 - 1,70 pie³/min. Los muestreadores de partículas de aire TSP, no utilizan un separador de partículas por lo tanto recogen todo el material particulado.

Los equipos se calibraron al inicio de la campaña de muestreo, determinando los caudales de calibración y la pendiente e intercepción resultante para cada equipo, siguiendo los procedimientos establecidos por el fabricante (Tisch, 2010, 2014). La campaña de muestreo se realizó durante cinco años, en ciclos de 24 horas cada tres días para TSP y cada seis días para PM₁₀. Los caudales se midieron antes y después del muestreo con un rotámetro. Se estableció un temporizador para iniciar cada muestreador a medianoche y correr 24 horas. Un reloj independiente midió el tiempo real de muestreo. Cada filtro se pesó antes y después de la recolección de muestras para determinar la ganancia neta de masa, debido al material particulado, utilizando una balanza analítica, (Marca: Ohaus, Modelo: EX125D), con una precisión de 0,01 mg. El pesaje se realizó después de que las muestras se habían acondicionado a 30 ± 10% de humedad relativa y 20 ± 2 °C durante más de 24 h. Los filtros se almacenaron en un refrigerador a 4 ± 2 °C, hasta 2 horas antes del análisis gravimétrico. Se llevaron a cabo dos campañas intensivas de muestreo: campaña de época de lluvia (invierno) y campaña de época seca (verano). La época del año, se detalló en el ítem de descripción del área de estudio. Se obtuvieron un total de 2801 muestras para TSP y 2630 para PM₁₀. Del total de muestras, se caracterizaron 210 muestras de PM₁₀ distribuidas en las cinco estaciones.

3.6 ELECCIÓN DE LOS PUNTOS DE MUESTREO EN FUENTE

El éxito del estudio de aportes de material particulado desde operaciones mineras a cielo abierto, depende significativamente de la selección de las fuentes de emisión, la ubicación para la representatividad de las fuentes por su volumen y características de emisión y de los parámetros meteorológicos que influyen en la

dispersión y transporte de este contaminante. Teniendo claro estos preceptos, la elección de las estaciones de muestreo en fuente, se determinaron, utilizando los factores de emisiones de la EPA (1995), específicamente, las secciones: 11.9 (Western Surface Coal Mining), 13.2.2 (Unpaved Roads) y 13.2.4 (Aggregate Handling and Storage Piles), sumado a los volúmenes de material extraído, transportado y almacenado y, los resultados de los estudios de las características físicas de las vías y materiales del Cerrejón, donde se incluyeron promedios de contenido de limo y contenido de humedad de los pits, vías y materiales, se cuantificó las emisiones de material particulado PM₁₀ para cada actividad y para cada uno de los tipos de fuentes identificadas en la operación minera. Se determinó cuáles fueron las operaciones de más emisiones en la mina. Adicionalmente, para la elección de las estaciones de muestreo en fuentes, se tuvieron en cuenta los parámetros de seguridad de la empresa y el fácil acceso de los equipos portátiles de PM₁₀. En la Tabla 8 se presenta el inventario de emisión por actividad específica en la mina el Cerrejón, ordenada por actividad de mayor emisión.

Tabla 8. Inventario de emisión de PM₁₀ desde actividades específica, Mina el Cerrejón

Actividades Especifica	Emisiones, g/s	Emisiones, %
Acarreo	132.528	34.982
Erosión eólica áreas expuestas	65.412	17.266
Voladura	60.717	16.027
Cargue	33.638	8.879
Descargue	33.616	8.873
Pilas activas de carbón (Erosión eólica y mantenimiento)	26.790	7.071
Mantenimiento de Vías	16.335	4.312
Empuje tractor en botaderos	3.000	0.792
Empuje tractor en areas pala	3.000	0.792
Perforación	1.924	0.508
Remoción con tractor	1.005	0.265
Empuje tractor en mantos	0.622	0.164
Remoción con trailla	0.263	0.069
Total	378.850	100.000

Adicionalmente, se incluyeron en el muestreo de fuentes, actividades domésticas de los habitantes con influencia directa de la mina (población dentro del área de explotación), principalmente, quema de leña para la cocción de los alimentos. Con estas actividades, se garantizaba muestrear las fuentes que aportan más del 90% de la emisión minera. Estas actividades fueron: Vías, cargue y descargue, Pilas activas de carbón (Erosión eólica y mantenimiento), manejo de suelo y área expuesta. Los puntos de muestreo de fuentes, se distribuyeron de tal manera que se cubrieran las 6 áreas de explotación denominadas LPU_p, TAB_p, PAT_p, COM_p, 100_p y ORE_p, como se describió en el ítem de área de estudio. La Tabla 9, presenta la ubicación y elevación de los puntos de muestreos de fuentes, utilizados en esta investigación, así como la identificación de los sitios de muestreo representativo de cada área.

Tabla 9. Ubicación y elevación de los puntos de muestreos de fuentes utilizados en esta investigación.

ID	Punto de muestreo	Latitud (°)	Longitud (°)	Fuentes	Altura (m s.n.m.)
COM _m	Mirador Comuneros	11.023	-72.679	Vías	192
EMB _m	Mirador El Embajador	11.025	-72.684	Vías	115
100 _p R	Tajo 100-Rampa	10.980	-72.717	Vías	95
100 _p BT	Tajo 100-Bahía Tanquero	10.980	-72.716	Vías	111
TP _p RLL	Tajo Patilla-retrollenado	11.055	-72.703	Vías	63
PAT _p PL18	Patilla-Pala 18	11.044	-72.710	Cargue	57
CN _{tv}	Centrales y Norte - Tolva	11.131	-72.587	Pilas de almacenaje	112
COM _p PL	Comunero-Pala Q2	11.029	-72.682	Cargue	112
TAB _p	Tabaco- Vías	11.116	-72.580	Vías	94
TAB _p PL26	Tabaco-Pala 26	11.128	-72.575	Cargue	-19
TAB _p PL23	Tabaco-Pala 23	11.129	-72.575	Cargue	-19
BC _s	Banco de suelos - el pueblo	11.085	-72.596	Suelo - área expuesta	108
CN _{vía}	Centrales y Norte-vía centro	11.115	-72.587	Pilas de almacenaje	101
PR _q	Provincial	11.020	-72.742	Provincial quema	156
LC _q	Las Casitas	10.950	-72.741	Las Casitas quema	162

La Figura 17 muestra la localización geográfica de las estaciones de muestreo de fuentes, utilizadas en el estudio.

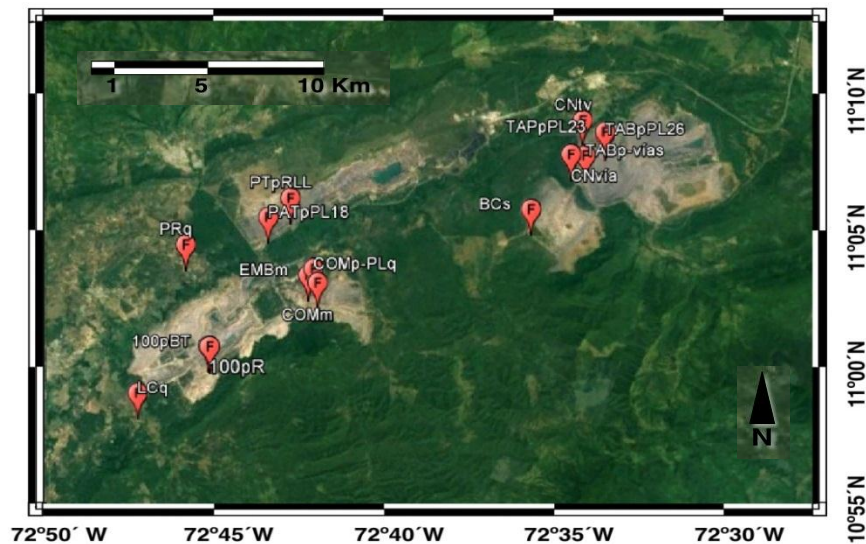


Figura 17. Localización geográfica de las estaciones de muestreo de fuentes. Fuente google tierra v7.1.5.1557, 2016-03-02, Digital Globe 2016. (<http://www.earth.google.com>, consultado el 2017-03-10).

3.7 MUESTREADORES DE PM₁₀ EN FUENTES

Para el muestreo de PM₁₀ en las fuentes de operación mineras, se utilizó el método gravimétrico, con muestreador de bajo volumen MiniVol TAS (Muestreador Táctico de Aire) (Figura 18). Este muestreador portátil, utiliza tecnología de bajo flujo patentada. Fue desarrollada conjuntamente, con la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA), en un esfuerzo por abordar la necesidad de tecnología de muestreo de aire portátil. Este método y equipo, cumplen con la Resolución 650 de 2010 (MADS, 2010b), en la que se adopta el Protocolo para el monitoreo y seguimiento de la calidad del aire y se establece el método gravimétrico como de referencia. El MiniVol TAS, es básicamente una bomba controlada por un temporizador programable, que puede configurarse para realizar hasta seis programaciones en 24 horas. Está equipado para funcionar con fuentes de alimentación de corriente alterna (CA) o La corriente continua (CC). El muestreador funciona, a partir de un paquete de baterías, haciendo así que el sitio de muestreo sea independiente del suministro de energía. Una batería cargada es capaz de operar el muestreador durante un mínimo de 24 horas con

una sola carga. Para el muestreo de partículas, el aire se pasa a través de un separador de tamaño de partícula y luego a través del filtro. La separación del tamaño de partícula se logra por impactación. El caudal volumétrico real debe ser de 5 litros por minuto (5 lpm) en condiciones ambientales. Para asegurar un caudal constante de 5 lpm, el muestreador se ajustó para cada campaña de muestreo. El equipo, se calibró al inicio de la campaña de muestreo, determinando los caudales de calibración y la pendiente e intercepción resultante para cada equipo, siguiendo los procedimientos establecidos por el fabricante (Airmetrics, 2008).

De igual manera que para los muestreadores de alto volumen, los filtros se pesaron antes y después de la recolección de muestras, utilizando una balanza analítica (Marca: Ohaus, Modelo: EX125D) con una precisión de 0,01 mg. El pesaje se realizó después de que las muestras se habían acondicionado a $30 \pm 10\%$ de humedad relativa y $20 \pm 2^\circ \text{C}$ durante más de 24 h. Los filtros se almacenaron en un refrigerador a $4 \pm 2^\circ \text{C}$ hasta 2 horas antes del análisis gravimétrico.



Figura 18. Muestreador de bajo volumen MiniVol Tactical Air Sampler (TAS) para la determinación de PM_{10} por método gravimétrico. Cortesía de Airmetrics.

3.8 CONFIGURACIONES DEL MUESTREO EN LAS FUENTES DE MINERÍA A CIELO ABIERTO.

La ubicación del muestreador en fuente, también es importante para obtener datos representativos. La ubicación del muestreador viento abajo de la fuente, es especialmente crítico para asegurar que las muestras se toman en representativos, por estar dentro de la nube contaminante a una concentración medible. Se puede hacer una estimación aproximada de ubicaciones de muestreo aceptables viento abajo de la fuente, utilizando la ecuación básica para la dispersión de gases y partículas en la atmósfera, desde una fuente al nivel del suelo. Para este cálculo se utilizó la ecuación presentada por Turner(1994), que ha sido utilizada para obtener muestras de fuentes, en estudios de modelo de receptor, con resultados significativos (Watson et al., 2011; Watson et al., 2010). Esta ecuación estima la distancia a un nivel de concentración de interés, para una liberación a nivel del suelo.

Esta ecuación está dada por:

$$\sigma_y \sigma_z = \frac{Q}{\pi \mu C_i} \quad (3)$$

Donde,

C_i : Concentración de interés del contaminante, gr/m³

Q : Tasa de emisión de la fuente, gr/sec

$\sigma_y \sigma_z$: Producto de las desviaciones estándar de la distribución vertical (z) y horizontal (y), m²

μ : Velocidad del viento, m/s

Esta ecuación de dispersión asume una distribución gaussiana de contaminante en los ejes vertical y horizontal y no hay deposición o reacción del contaminante con la superficie del suelo. Para la configuración de los puntos de muestreo, en las fuentes de minería a cielo abierto, los valores de las variables de la ecuación de dispersión fueron calculados, teniendo los resultados de estudio de campo del proyecto, donde:

Q : Fue estimado por el inventario de emisión de PM_{10} , desde actividades específicas de la mina el Cerrejón.

C_i : Para la concentración de interés del material particulado PM_{10} , fue utilizado el nivel máximo permisible para PM_{10} presentado en la norma colombiana ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

μ : fue utilizado el promedio diario de la velocidad del viento en cada área de explotación.

La distancia de interés de ubicación del muestreador para cada fuente, en la dirección del viento, se determinó, utilizando la gráfica de parámetros de dispersión de Pasquill-Gifford (Ver Anexo A1), la tasa de emisión, la dirección del viento y la concentración de interés. Los muestreos de fuentes se desarrollaron con tiempo de una y dos horas pero no se ganó masa significativa de PM_{10} . Se aumentó el tiempo de muestreo a seis y ocho horas y se comprobó visualmente ganancia de masa. Para la mayoría de las fuentes, el tiempo de muestreo se hizo de 8 de la mañana a 4 de la tarde, por cuestiones de seguridad y políticas de la empresa. De esta manera se aseguró el tiempo de muestreo de máximo de ocho horas. Para los cálculos de las categorías de estabilidad atmosférica de Pasquill, se utilizó como promedio de velocidad del viento $3,0 \text{ m/s}$. Se utilizó las insolaciones fuerte, moderada y débil. Estas categorías son listadas y explicadas en el Anexo A2. Como resultado se obtuvo un rango de estabildades en las categorías A, B y C. Con cada estabilidad y utilizando la ecuación 3, se calculó el producto de σ_y y σ_z . Este producto permitió estimar la distancia viento abajo donde se alcanza la concentración de interés ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Este procedimiento se repitió para cada actividad específica listada en la Tabla 10. Esta tabla presenta la distancia máxima de ubicación de los muestreadores por actividad específica, para la Mina el Cerrejón. La distancia adecuada para la ubicación del equipo puede ser, cualquier distancia menor a la distancia máxima determinada.

Para la elección de las distancias reales se tuvieron en cuenta los parámetros de seguridad de la empresa y el fácil acceso de los equipos portátiles de PM₁₀, respetando estas distancias calculadas. Se puede analizar en la tabla que las distancias dependen de la tasa de emisión de la actividad. Para actividades con altas emisiones, se establecen mayores distancias desde la fuente. En desarrollo del muestreo, estas distancias se pueden ajustar, dependiendo los inconvenientes a favor o en contra del proyecto.

Tabla 10. Distancia máxima de ubicación de muestreadores por actividad específica, determinada en la Mina el Cerrejón.

Operación minera	Actividad específica	Emisión g/seg	$\sigma_y\sigma_z$ (m ²)	X _{max} (m)
Manejo de suelo	<i>Remoción</i>	4	1212.60909	250
	<i>Cargue</i>	5	1515.76136	300
	<i>Descargue</i>	5	1515.76136	300
Manejo de meteorizado	<i>Cargue</i>	33	10004.025	710
	<i>Descargue</i>	33	10004.025	710
Manejo de estéril	<i>Perforación</i>	9	2728.37045	390
	<i>Voladura</i>	17	5153.58863	590
	<i>Empuje Tractor en Áreas Pala</i>	9	2728.37045	390
	<i>Cargue</i>	11	3334.675	430
	<i>Descargue</i>	11	3334.675	430
	<i>Empuje Tractor en Botaderos</i>	5	1515.76136	300
	Manejo de Carbón	<i>Empuje Tractor en Mantos</i>	4	1212.60909
<i>Cargue</i>		49	14854.4614	900
<i>Descargue</i>		41	12429.2432	810
Vías de acarreo	<i>Acarreo de Materiales y Tráfico de Vehículos Livianos</i>	756	229183.118	1000
	<i>Mantenimiento de Vías</i>	98	29708.9227	1000
Otras Actividades	<i>Pilas Activas de Carbón</i>	57	17279.6795	990
	<i>Erosión Eólica Áreas Expuestas</i>	139	42138.1659	1000

3.9 PERIODOS DE MUESTREO EN FUENTE Y RECEPTOR

Una vez definidos las estaciones de muestreo de receptores y los puntos de muestreos de fuentes, se diseñó la campaña de muestreo. Para el diseño se tuvo en cuenta la estación lluviosa de cuatro meses; de septiembre a diciembre; la temporada de sequía de enero a abril; la segunda estación húmeda en el mes de mayo y la segunda temporada de sequía entre los meses de junio a agosto. Según este comportamiento y siguiendo la programación de la Red de Calidad de aire del Cerrejón, se diseñaron dos campañas intensivas de muestreo, para receptores: campaña de sequía (verano) y campaña de lluvias (invierno). Para el muestreo en fuentes, se diseñó una campaña intensiva que cubrió las dos estaciones antes mencionadas.

3.9.1 Campaña de sequía (verano) y lluvia (invierno), en las estaciones

La Campaña de sequía (verano), se llevó a cabo entre los años 2012 a 2016, con un periodo de muestreo cada tres días entre el 1 de enero al 31 de marzo, denominada la primera temporada de sequía y entre el 1 de junio al 31 de agosto, denominada la segunda temporada de sequía. La Campaña de lluvia (invierno) se llevó a cabo entre el mismo periodo de estudio, con un periodo de muestreo cada tres días entre el 1 de abril al 31 de mayo, denominada la primera temporada de lluvia y entre el 1 de agosto al 31 de diciembre, denominada la segunda temporada de lluvia. El muestreo se realizó en periodos de 24 horas entre las 00:00 hora hasta 24:00 horas del día siguiente. Se realizaron 2801 muestras para TSP y 2388 para PM₁₀ entre fuentes y receptores. En total, en todas las estaciones se analizaron químicamente 210 muestras de PM₁₀ para su utilización en el modelo de receptor CMB (ver Tabla 11).

Tabla 11. Número de muestras de TSP y PM₁₀ totales y analizadas de PM₁₀ en la campaña 2012 - 2016.

ID	Estaciones	TSP	PM ₁₀	Análisis químico, PM ₁₀
SS	Sol y Sombra	591	490	50
PT	Patilla	579	506	49
PV	Provincial	455	383	27
BR	Barrancas	581	502	51
LC	Las Casitas	595	507	33
Total		2801	2388	210

En la programación de muestreo hubo inconvenientes con las comunidades aledañas a las estaciones Provincial y Las Casitas. Estos inconvenientes, afectaron el número de muestras programadas para estas estaciones.

3.9.2 Campaña de sequía (verano) y lluvia (invierno) en las fuentes

La campaña intensiva de muestreo de fuentes cubrió las dos estaciones. Se llevó a cabo el año 2015, con un periodo de muestreo cada día, entre el 1 de junio al 30 de septiembre, para la estación de sequía y entre el 1 de octubre al 31 de diciembre, para la estación de lluvias. Campaña fue intensiva, debido a los programas de seguridad de la mina el Cerrejón. Como se mostró en la Tabla 10, este muestreo, cubrió zonas de acceso difícil y con máximas exigencias de seguridad.

3.10 SELECCIÓN Y MANEJO DE FILTROS PARA EL MUESTREO Y ANÁLISIS EN RECEPTORES Y FUENTES

Para el muestreo y post análisis de los filtros, en los muestreos, en estaciones receptoras, se seleccionaron filtros de cuarzo marca Whatman, tamaño de 8 por 10 pulgadas y con tamaño de poro de 2 µm; para el análisis de elementos químicos, iones, carbono orgánico y carbono elemental y filtros de Teflón marca Whatman, tamaño de 8

por 10 pulgadas y con tamaño de poro de 2 μm , para el análisis elemental de compuestos químicos en las partículas PM_{10} . Para el muestreo y post análisis de los filtros en los muestreos, en fuentes, se utilizaron filtros de teflón y cuarzo marca Whatman, tamaño de 47 mm y tamaño de poro de 2 μm . Inicialmente, los filtros de PM_{10} y TSP, se Inspeccionaron para detectar posibles agujeros, partículas y otras imperfecciones. Luego, fueron identificados claramente, con tinta a prueba de agua, para que la identificación no sea afectada por acción de la humedad del aire, de los gases contaminantes presentes en el aire succionado o por las temperaturas a las cuales están sometidos los filtros. Fueron equilibrados en un desecador, antes del muestreo, por un tiempo de 24 horas, en condiciones de humedad relativa de 20 a 45%, con variación $< \pm 5\%$, y temperatura de 15 a 30°C, con variación $< \pm 3^\circ\text{C}$. Después de equilibrado, se pesó cada filtro, en una balanza analítica marca RADWAG modelo MYA 11.3Y, con una sensibilidad de 0,1 mg. Finalmente se registró el peso del pre-muestreo, con el número de identificación de cada filtro y se almacenaron para su utilización. Para el trabajo en campo, los filtros fueron transportados a las estaciones y puntos de muestreo, en sus respectivos portafiltros. Luego del muestreo, los filtros utilizados se transportaron, en el portafiltro al laboratorio. Se pesaron, seguidamente se equilibraron en un desecador por un tiempo de 24 horas, en condiciones de humedad relativa de 20 a 45%, con variación $< \pm 5\%$, y temperatura de 15 a 30°C, con variación $< \pm 3^\circ\text{C}$. Después de las 24 horas, se pesaron dos veces en la misma balanza analítica del premuestreo, para determinar la concentración final de PM_{10} . Se comprobó que la diferencia de las dos pesadas de los filtros desecados sea de menor del 5%. Los filtros utilizados se almacenaron con las condiciones descritas en la resolución número 0650 de 2010, por la cual se adopta el protocolo para el monitoreo y seguimiento de la calidad del aire en Colombia.

3.11 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL MATERIAL PARTICULADO PM₁₀

3.11.1 Preparación del filtro

El análisis químico y físico de los filtros se realizaron en las instalaciones del Centro del Recursos Aire Ingeniería y Ciencia (CARES, por su sigla en inglés) de la Universidad de Clarkson en Potsdam estado de New York (USA). Los filtros de cuarzo se hornearon en un horno de mufla durante 16 horas a 550°C. Los filtros de cuarzo horneados y los filtros de teflón, se colocaron en la instalación de pesaje del CARES acondicionados a $35 \pm 5\%$ de humedad relativa y 23 ± 1 °C en un tiempo de 24 horas. Los filtros se pesaron con un una microbalanza marca Sartorius MC 5. El procedimiento se desarrolló de acuerdo al U.S Code of Federal Regulations 40CRF50, Appendix J, que especifica el acondicionamiento del filtro. Este procedimiento es reconocido y avalado en Colombia a través de la resolución número 0650 de 2010, por la cual se adopta el protocolo para el monitoreo y seguimiento de la calidad del aire.

3.11.2 Análisis elemental de filtros de teflón

Los filtros de teflón de 47 mm, utilizados para el muestreo en fuentes (muestreador MiniVol TAS), se analizaron, usando la metodología de fluorescencia de rayos X con energía dispersiva (XRF). La metodología XFR es muy utilizada en análisis de partículas en el aire, debido a que no es destructiva, no necesita la preparación de la muestra y determina la concentración de más de 40 elementos, en el material particulado (Watson et al., 1999). Para el análisis XFR de los filtros se utilizó un Spectro X-Lab 2000 (Ver Anexo A3), aplicando el protocolo descrito por Sunder et al. (2008). El equipo tiene un sistema de excitación primario, compuesto por un ánodo del tubo de rayos X de paladio (Pd) de 400 W de potencia, con siete sistemas de excitación secundario compuesto por: tarjeta de dispersión Mo-K-Compton, tarjeta de polarización B₄C, tarjeta de polarización Al₂O₃, tarjeta secundaria Co-K, tarjeta secundaria Si-K,

tarjeta secundaria Al-K y un cristal de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG, por su sigla en inglés). Los sistemas secundarios de excitación, proporcionan la oportunidad de elegir las apropiadas condiciones de las tarjetas de análisis (Kramar, 1997; Sunder Raman et al., 2008). El equipo cuenta con un sistema de detección Si(Li) de 20 mm² con energía de 155eV a 5,9KeV. La Tabla 12 presenta los límites mínimos de detección para análisis XFR del equipo para cada elemento. Se analizaron 44 elementos (Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Pb, P, Ar, Co, Ga, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, La, Ce, Sm, W, Au, Hg, Pb, Bi). Las muestras se colocaron en una copa con capacidad de hasta 20 muestras, con diámetro de muestra de 32 mm. Se fijaron en su posición mediante un soporte de filtro. La rutina de medición se construyó, a partir de cuatro objetivos diferentes, con diferentes parámetros de tubo, para analizar todos los elementos con las mejores condiciones de excitación. Para este estudio, los elementos desde Na hasta Cl, fueron analizados con la tarjeta HOPG. Los elementos de Mo hasta Cd, fueron analizados con la tarjeta Al₂O₃. Los elementos de K hasta Mn, fueron analizados con la tarjeta secundaria Co-K y los elementos de Mn hasta Zr, fueron analizados con la tarjeta secundaria Mo-K-Compton. La Tabla 12, presenta los límites mínimos de detección para el análisis XFR en un Spectro X-Lab 2000. Los resultados del análisis químico por el equipo, fueron presentados por elemento, indicando su concentración en ng/cm², el error absoluto ng/cm², número de impulso, nombre del elemento, su símbolo y su número atómico. Seguidamente, las masas de los elementos químicos contenidos en cada muestra fueron calculado conforme a la ecuación 4:

$$ngC = \frac{ng}{cm^2} * \text{area total del filtro} \quad (4)$$

Donde ngC es la masa del elemento químico en la muestra, en nanogramos, ngC/cm² es el resultado de la medición por el equipo, multiplicado por el área del filtro utilizado en el análisis (área calculada a partir de un filtro de 47 mm).

La concentración del elemento en la muestra de aire se calculó con la siguiente ecuación:

$$ngC/m^3 = \frac{ngC}{V_{std}} \quad (5)$$

Donde ngC/m^3 es la concentración del elemento en la muestra en ng/m^3 , V_{std} Volumen de aire estándar en m^3 . Este volumen se calcula a partir del volumen muestreado por el equipo, corregido a temperatura y presión de referencia (25 ° C y 760 mm Hg) como se muestra en la ecuación 6.

$$V_{std} = V_m * \left(\frac{T_{std}}{T_m}\right) \left(\frac{P_{bar}}{P_{std}}\right) \quad (6)$$

Donde V_{std} es el volumen estándar, T_{std} y T_m temperatura estándar y temperatura de muestreo, P_{std} y P_{bar} presión estándar y presión barométrica de muestreo.

Tabla 12. Límite mínimo de detección para análisis XFR en un Spectro X-Lab 2000. (Spectro, 1999).

Elemento	LMD [ng/cm ²]	LMD teórico [ng/cm ²]
Na	50	
Mg	9	
Al	5,4	2,1
Si	4	2
P	0,6	
S	0,4	
Cl	0,9	
K	28,2	
Ca	5,2	
Ti	1,6	
V	3,1	
Cr	4,4	
Mn	9,6	2,5
Fe	12,3	1,9
Co	3,5	1,8
Ni	1,9	
Cu	4,7	1,4
Zn	6,3	1,5

Ga		1,3
As	1,7	0,9
Se	1,2	
Br	1,8	
Rb		2,4
Sr	2,7	
Zr		12
Mo		12
Ag		13
Cd	26	
In		22
Sn	25	17
Sb	17	
Ba	23	
La		25
W		3,2
Au		4,5
Tl		3,7
Pb	5,1	
U		20

Adicionalmente, a los filtros de teflón, se le realizó un análisis óptico mediante la medición de la absorción de la luz transmitida ocasionada por el depósito de material particulado PM₁₀ en el filtro. La medición, se realizó en dos rangos de absorción: Con absorción de luz a 880 nm interpretada como Black Carbon (BC), también conocido como carbón elemental (EC) y con absorción de luz a 370 nm designada como UVBC, interpretada como un indicador de compuestos orgánicos aromáticos como los que se encuentran en el humo del tabaco, la madera y la quema de biomasa. Se utilizó un solo blanco para el análisis de todos los filtros, como se describe en el manual del equipo (MSC, 2016). La absorción de la luz se aproxima por la atenuación de luz (b_{att}) del material particulado PM₁₀ depositado en la superficie del filtro. La b_{att} se calcula con la siguiente ecuación:

$$b_{att} = A_f * 100 * \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (7)$$

Donde A_f es el área del filtro utilizado en el análisis en cm^2 ; I_0 es la intensidad transmitida por el filtro en blanco para el rango ultravioleta (UVBC) o infrarrojo (BC) e I , es la intensidad transmitida por el filtro muestreado para el rango ultravioleta o infrarrojo. La concentración de BC y UVBC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en las partículas PM_{10} se calcula con la eficiencia de absorción de masa, el área del filtro utilizado en el análisis (47 mm) y el volumen estándar de muestreo (ecuación 6). Este procedimiento se describe con más detalle en reporte de trabajo encargado por la U.S EPA (EPA, 2014a) empleando la siguiente ecuación:

$$[BC] = \left(\frac{b_{att}}{\sigma_{att}(\lambda)} \right) / V_{std} \quad (8)$$

Donde $[BC]$ es la concentración de black carbón en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, $\sigma_{att}(\lambda)$ es la eficiencia de absorción de masa (MAE, por su sigla en inglés) en m^2g^{-1} y V_{std} es el volumen estándar de muestreo (ecuación 6). A una longitud de onda dada (λ), la eficiencia de absorción de masa (MAE) se define como la relación del coeficiente de absorción de luz del aerosol y su concentración en masa.

3.11.3 Análisis elemental de filtros de cuarzo

Se utilizaron filtros de cuarzo para muestreo en receptores y fuente. Los filtros de cuarzo de 254 x 203 mm, utilizados en el muestreo de receptores, se adecuaron para el análisis químico, como fue descrito anteriormente. Seguidamente, se le hicieron tres punzadas de 47 mm, los que se colocaron en 15 ml de una solución de extracción (HNO_3 al 5,5%/HCl al 16,75% diluido con agua Milli-Q) en un recipiente de digestión con Teflón. Las muestras, se digirieron en un microondas CEM MARSXpress, usando un programa con una rampa de 23 min a 185 °C siguiendo el Método IO-3.1 de la EPA (EPA, 1999c). Las muestras extraídas se centrifugaron. Posteriormente se diluyó una alícuota en proporción 1:10, con agua Milli-Q. Antes de cada uso, los recipientes de

digestión se lavaron a fondo, usando ácido HNO₃ destilado en un Milestone TraceClean system.

Las muestras digeridas y diluidas con ácido, se analizaron, usando una ICP-MS Thermo X-series 2, según el Método IO-3.5 de la EPA (EPA, 1999b). Para las curvas de calibración se utilizaron estándares de múltiples elementos Spex CLMS-2, CLMS-3 y CLMS-4. (SPEX CertiPrep, Metuchen, NJ). Se realizaron chequeos de calibración, utilizando los estándares de calibración y duplicados cada 40 muestras. Se utilizó un patrón interno, utilizando Bi, Ge, 6Li, Sc, Tb, e Y, diluido a 50 ppb, para corregir la desviaciones en el instrumento. Los valores de masa resultantes, se volvieron a escalar, por las relaciones de áreas, para reflejar la masa total de cada elemento, en el filtro. Las muestras fueron medidas tres veces y los blancos cada 20 muestras. Los blancos, (incluidos los filtros), fueron aproximadamente el 10% de todas las muestras, con una desviación estándar relativa inferior al 5%. La precisión y exactitud medida de la mayoría de los elementos, se encontró en el rango de 5-10%. Los resultados del análisis de ICP-MS son presentados por elemento, indicando su concentración en ng/cm², el error absoluto ng/cm², número de impulso, nombre del elemento, su símbolo y su número atómico. Con esta información, se calculó la concentración de metal en la muestra de aire con la siguiente ecuación:

$$[C] = \frac{\left(m_e V_d A_T / A_f - f_b \right)}{V_{std}} \quad (9)$$

Donde m_e es la masa del elemento en el análisis en µg/mL; V_d volumen final de digestión en mL; A_T área total del filtro en cm²; A_f área del filtro utilizado en el análisis en cm²; f_b promedio de la concentración del filtro blanco en µg y V_{std} , el volumen estándar de muestreo (ecuación 6). El mismo procedimiento se le aplico a los filtros de cuarzo de 47 mm, utilizados para el muestreo en fuentes (muestreador MiniVol TAS). Los resultados del análisis elemental de filtros de cuarzo se presentan en el capítulo 4.

3.11.4 Análisis de iones en filtros de cuarzo

Para el análisis de iones en filtros de cuarzo, se tomó un sacabocado, y se hicieron perforaciones con un diámetro de 47 mm en cada uno de los filtros de cuarzo, de 254 x 203 mm. Estas muestras, se extrajeron, utilizando 30 mL de agua ultrapura y 100 µl de etanol puro.

El análisis de cationes y aniones se realizó en un sistema de cromatografía iónica Dionex DX-500 (Ver Anexo A4). Para los cationes, la separación de gradiente se realizó, usando una columna Ionpac CS12A y un eluyente H₂SO₄ 22 mM. Los detalles del procedimiento se describen en el documento de la EPA: Procedimiento estándar para análisis de catión en material particulado.

Para los aniones, la separación isocrática, se realizó usando una columna Ionpac AS4A-SC y 2,7 mM Na₂CO₃/0,3 mM y un eluyente NaHCO₃. Los detalles del procedimiento se describen en el documento de la EPA: Procedimiento estándar para análisis de aniones en material particulado. Los valores de masa de iones resultantes, se calcularon para todos los filtros, utilizando la relación del área de total filtro y el área del filtro perforado, para el análisis. Los resultados de aniones y cationes para los filtros de cuarzo, se presentan en el capítulo 4.

3.11.5 Determinación de carbono orgánico (CO) y carbono elemental (EC)

Los filtros de cuarzo y teflón de las muestras de receptores y fuentes, se analizaron, para determinar la concentración de carbono orgánico (CO) y el carbono elemental (EC), usando el método termo/óptico descrito por Chow et al. (2007), conocido como protocolo térmico IMPROVE_A, a través de un analizador marca DRI 2001 OC/EC. El analizador funciona mediante: 1) un punzón de muestra pequeño extraído de un filtro de fibra de cuarzo. Se liberan compuestos de carbono en diferentes ambientes de temperatura; 2) convertir estos compuestos en dióxido de carbono (CO₂),

pasando los compuestos volatilizados, a través de un oxidante (dióxido de manganeso calentado, MnO_2); 3) reducción de CO_2 a metano (CH_4), haciendo pasar el flujo, a través de un metanizador (catalizador de níquel enriquecido en hidrógeno); y 4) cuantificación de equivalentes de CH_4 , con un detector de ionización de llama (FID).

Siguiendo la guía de los autores, con una herramienta de perforación de acero inoxidable, se tomó una porción de $0,5\text{ cm}^2$ (5/16 pulgadas) de los filtros de cuarzo (254 x 203 mm) y teflón (47 mm) y se colocó en el analizador. La muestra se calienta en He al 100%, a múltiples temperaturas y el carbono evolucionado se oxida a CO_2 . El CO_2 se convierte en metano y la cantidad de metano se analiza con un detector de ionización de llama (FID, por su sigla en Inglés). Para el protocolo térmico IMPROVE_A, los picos reportados para OC son cuatro: OC1, OC2, OC3 y OC4, correspondientes a 140, 280, 480 y 580 °C en la atmósfera de He, respectivamente. El control de temperatura es tal que no se produce cada subida hasta que la señal de carbono vuelve a la línea de base. Después de que se ha completado el ciclo OC de temperaturas, el gas se cambia en 98% de He con O_2 al 5%, para oxidar el carbono más refractario (EC) a CO_2 y permitir su cuantificación, igualmente por metano y FID. Los picos reportado para EC son tres: (EC1, EC2 y EC3), correspondientes a 580 °C, después de la introducción de O_2 , 740 y 840 °C, respectivamente. La Tabla 13, muestra los rangos de temperaturas para detección de fracción de carbono, en el protocolo IMPORVE_A.

Después de cumplidos el protocolo de temperaturas, se calcula la medida de masa de cada OC y EC, por la relación del área del punzón extraído y la medida de masa de cada filtro, por la relación del área total del filtro, usado para las mediciones. Las ecuaciones 10 y 11 muestran el cálculo de estas relaciones.

Tabla 13. Rangos de temperaturas para detección de fracción de carbono Protocolo IMPORVE_A (DRI, 2005).

Fracción de carbono	Protocolo IMPROVE_A (°C)
OC1 en 100% de HE	140
OC1 en 100% de HE	280
OC1 en 100% de HE	480
OC1 en 100% de HE	580
EC1 en 98% de HE - 2% de O ₂	580
EC1 en 98% de HE - 2% de O ₂	740
EC1 en 98% de HE - 2% de O ₂	840

Los valores de carbono por porciones se convierten en $\mu\text{g C}/\text{cm}^2$ mediante la ecuación:

$$\mu\text{gC}/\text{cm}^2 = \frac{(\mu\text{gC}/\text{punch})}{\text{punch} - \text{area}} \quad (10)$$

Seguidamente, los valores de carbono son convertidos a $\mu\text{g C}/\text{filtro}$ mediante:

$$\mu\text{gC}/\text{filtro} = \mu\text{gC}/\text{cm}^2 * \text{area total del filtro} \quad (11)$$

Finalmente OC, EC y carbono total (TC), son calculados desde las ocho fracciones de carbono así:

$$OC = OC1 + OC2 + OC3 + OC4 + OP \quad (12)$$

$$EC = EC1 + EC2 + EC3 - OP \quad (13)$$

$$TC = OC + EC \quad (14)$$

La incertidumbre para cada fracción individual se define por la siguiente ecuación:

$$Inc_i = \sqrt{(CV * C_i)^2 + LMD^2} \quad (15)$$

Donde CV, es coeficiente de variación del análisis; Ci es la fracción individual de carbono y LMD, es el límite mínimo de detección del equipo. El protocolo IMPROVE_A, se basó en los análisis de 214 filtros de fibra de cuarzo en blanco, para determinar el LMD (DRI, 2005). El LMD, es definido como tres veces la desviación estándar de sus resultados medidos; estos son:

OC total	0,45 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
EC total	0,06 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
TC	0,45 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

A manera de ejemplo de cálculo de la incertidumbre, se tomaron las 9 primeras resultados de CT de las muestras receptoras. Con estos resultados y, aplicando la ecuación 8, se calcularon las incertidumbres de 9 resultados (ver Tabla 14). Se registró un promedio de incertidumbre 5.02 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, con una desviación estándar de 2.88 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Tabla 14. Incertidumbre determinada para nueve muestras de carbono total en 10 filtros de receptores según el protocolo IMPORVE_A.

ID Muestra	Fecha de análisis	TC $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	CV %	LMD $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	CT	Inc $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Inc %
COL-QMA-0003	2/2/16 1:01 PM	313,54	3,00	0,45	9,42	3,00	
COL-QMA-0004	2/2/16 1:54 PM	42,46	2,70	0,45	1,23	2,90	
COL-QMA-0005	2/2/16 2:28 PM	246,94	3,10	0,45	7,67	3,11	
COL-QMA-0006	2/2/16 3:11 PM	333,66	3,10	0,45	7,02	2,10	
COL-QMA-0007	2/2/16 3:45 PM	284,39	2,30	0,45	6,56	2,31	
COL-QMA-0008	2/4/16 11:23 AM	126,47	3,50	0,45	4,45	3,52	
COL-QMA-0009	2/4/16 12:22 PM	56,34	1,90	0,45	1,16	2,06	
COL-QMA-0010	2/4/16 1:12 PM	145,60	2,20	0,45	3,23	2,22	
COL-QMA-0011	2/4/16 1:53 PM	175,99	2,80	0,45	4,95	2,81	

3.11.6 Estimación de la incertidumbre

Se calcularon las concentraciones de las especies químicas en microgramos por metro cúbico ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), utilizando las ecuaciones establecida para cada técnica de determinación. Se corrigieron las concentraciones según los resultados de caracterización de los filtros blancos. Se calcularon la precisión de la técnica y las incertidumbres resultantes. Para la el cálculo de la incertidumbre, se tuvo en cuenta el contenido de la especie química en el filtro y en el filtro blanco. Todos estas estimaciones, se realizaron utilizando los procedimiento y ecuaciones presentado por Chow et al. (2010) y Watson (2001). Las siguientes ecuaciones son las utilizados para las estimaciones:

$$C_i = (M_i - B_i)/V \quad (16)$$

$$V = F * t \quad (17)$$

$$B_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n B_{ij} \quad \text{para } B_i > \sigma_{B_i} \quad (18)$$

$$B_i = 0 \quad \text{para } B_i \leq \sigma_{B_i} \quad (19)$$

$$\sigma_{B_i} = STD_{B_i} = \left[\frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (B_{ij} - B_i)^2 \right]^{1/2} \quad \text{para } STD_{B_i} > SIG_{B_i} \quad (20)$$

$$\sigma_{B_i} = SIG_{B_i} = \left[\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (\sigma_{B_{ij}})^2 \right]^{1/2} \quad \text{para } STD_{B_i} \leq SIG_{B_i} \quad (21)$$

$$\sigma_{C_i} = \left[\frac{\sigma_{M_i}^2 + \sigma_{B_i}^2}{V^2} + \frac{\sigma_V^2 (M_i - B_1)}{V^4} \right]^{1/2} \quad (22)$$

Dónde:

B_i = Cantidad promedio de la especie i en los blancos, μg

B_{ij} = Cantidad de la especie i encontrada en el blanco j, μg

C_i = Concentración ambiental de la especie i, $\mu\text{g}/\text{m}^3$

F = Flujo volumétrico en el periodo de muestreo, m^3/min

M_i = Cantidad de la especie i en el filtro analizado, μg

n = Número total de muestras del filtro blanco (muestra con concentraciones mayores la incertidumbre).

SIG_{Bi} = Raíz cuadrada del error, la raíz cuadrada de la suma promedio del cuadrado del σ_{Bij} , μg

STD_{Bi} = Desviación estándar del blanco, μg

σ_{Bi} = Precisión del blanco para la especie i, μg

σ_{Bij} = Precisión de la especie i encontrada en el blanco j, μg

σ_{Ci} = Precisión propagada (incertidumbre) para la concentración de la especie i, $\mu\text{g}/\text{m}^3$

σ_{Mi} = Precisión de la cantidad de la especie i en el filtro analizado, μg

σ_V = Precisión del volumen de la muestra, m^3

t = Tiempo de muestreo, min

V = Volumen de aire de la muestra, m^3

Para las técnicas que no utilizaron determinación de blanco en los filtros, se utilizó la ecuación propuesta por la EPA (2014b). Esta ecuación utiliza el error absoluto de las concentraciones y el límite de detección de método (MDL):

$$Inc = \sqrt{(error\ Absoluto * C_i)^2 + (0.5 * MDL)^2} \quad (23)$$

Si la concentración es menor o igual a la MDL, la incertidumbre (Inc) se calcula usando una fracción fija de la MDL, según la ecuación Polissar et al., 1998, citado en este documento:

$$\frac{5}{6} * MDL \quad (24)$$

Las estimaciones de las incertidumbres para todas las especies estudiadas, se presenta en el capítulo 4.

3.12 APOORTE DE PM₁₀ POR FUENTES EN LA ZONA MINERA

La identificación de los aportes de las fuentes de material particulado PM₁₀ en el área de estudio, se realizó, aplicando la técnica de modelo receptor, determinando de igual manera el aporte cuantitativo de cada una de las fuentes, a la masa total de PM₁₀, para cada una de las estaciones establecidas en el estudio. Para el perfil de fuentes, se establecieron las actividades de vías de acarreo, cargue de carbón, pilas de almacenaje, manejo suelo, área expuesta, combustión de biomasa (leña de uso doméstico).

La aplicación del modelo receptor, el manejo de la incertidumbre y su validación, se realizaron, siguiendo el protocolo de Watson (2004), que proporciona una estructura para las estimaciones de relación fuente-contribución, basado en el peso de la evidencia de la caracterización de las fuentes y los receptores.

Para este estudio, el modelo receptor Balance Químico de masas (CMB) fue la herramienta principal para el análisis. El CMB consistió, en la solución por mínimo cuadrados a un conjunto lineal de ecuaciones las cuales expresan cada concentración de una especie química en el receptor, como una suma lineal de productos de especies de perfil de fuente y contribuciones de fuente. La solución se realizó, aplicando el método de la varianza efectiva ponderada (EV) propuesto por Watson et al. (1984). Este método hace una ponderación de la ecuación que incluye, las incertidumbres de

las concentraciones del receptor y de la fuente. Esta ponderación, da menos influencia a los componentes en fuente y receptor que tienen mayor incertidumbre y da mayor influencia a aquellos que son más precisos. Inicialmente, para la matriz se consideraron 42 elementos inorgánicos, 9 iones y los componentes de carbono (OC, EC, black carbón y UVBC). Sin embargo, los resultados del análisis químico concluyeron, que no todos los elementos considerados estaban presentes en la fuente o receptor o sus niveles no fueron detectados por las técnicas utilizadas. Finalmente, se incluyeron en la matriz 16 elementos inorgánicos (Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Rb, Tl, Pb), 9 iones (Na^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-}) y los componentes de carbono (OC y EC).

3.13 ANÁLISIS y CÁLCULO DE LOS DATOS METEOROLÓGICOS, DE CONCENTRACIONES TSP Y PM_{10} Y CONTRIBUCIÓN DE PM_{10}

Los datos disponibles se tabularon en una hoja de cálculo (MS-Excel® 2016 para Windows, Microsoft Corporation, Redmond, WA, EE.UU.). El análisis estadístico descriptivo se realizó utilizando el mismo software (MS-Excel © 2011) con la herramienta de tablas dinámicas. Además, se utilizó el software de código abierto R (RCoreTeam, 2016. Lenguaje y medio ambiente para la informática estadística, R Foundation for Statistical Computing, Viena, Austria) con el entorno de desarrollo integrado RStudio para R (RStudio Boston, MA. [Http://www.rstudio.org/](http://www.rstudio.org/)) y el paquete de herramientas para el análisis de la calidad del aire en R llamado OpenAir (Carslaw, 2015; Carslaw y Ropkins, 2012). Las tendencias temporales fueron estimadas usando el enfoque de Theil-Sen (Sen, 1968, Theil, 1950). La prueba de Theil-Sen calcula las pendientes entre todos los pares de puntos, y la mediana de las pendientes se selecciona como la estimación de Theil-Sen, que se toma como la tendencia del contaminante para el período dado. La opción de deseason (no tener en cuenta las estaciones del año) se usó para desestacionalizar los datos. El análisis de la rosa del viento se realizó utilizando la opción polarPlot (Carslaw y Beevers, 2013). Para la estimación de la contribución de PM_{10} , se utilizó la técnica de balance químico de masa (CMB), bajo el programa EPA-CMB8.2 para Windows® (32-bit), Incluyendo una interfaz

con pestañas que facilita la progresión necesaria para hacer el cálculo de CMB. Los ajustes necesarios del programa EPA-CMB8.2, se realizaron siguiendo el manual de la EPA. Para validar los resultados del modelo CMB, se utilizó la técnica de Factor de Enriquecimiento (FE). Los datos se calcularon con el software MS-Excel © 2011. De igual manera, se validaron los resultados de CMB con la técnica Función de Probabilidad Condicional (CPF), utilizando el paquete OpenAir. A todos los datos se les observó la coherencia y consistencia ante los cálculos pertinente.

3.14 EVALUACIÓN DE LA NORMA Y LAS DIRECTRICES INTERNACIONALES

Para evaluar el posible impacto en la salud, de PTS, PM₁₀ y los metales pesados estudiados, las concentraciones ambientales, se compararon con estándares o lineamientos de diferentes organismos nacionales e internacionales, tales como la Norma de Calidad del Aire y sus niveles máximos permisibles del estado Colombiano (AQS-COL), los lineamientos de la Organización Mundial de la Salud (GDL-WHO), los AQS de Estados Unidos de Norte América (AQS-USA), las directrices o estándares de la Comunidad Europea (AQS-EUR) y los estándares del estado de Ontario Canada (AQS-CAN). Las concentraciones límites establecidas en estas normas o directrices, se presentan en la Tabla 15. La Tabla presenta el contaminante, el nivel legal o estándar, el tiempo de exposición y el país que presenta la regulación.

También se hace un análisis de metales tóxicos especialmente para Arsénico (As), Cadmio (Cd), Niquel (Ni), Manganeso (Mn), Plomo (Pb) y Vanadio (V). La selección de los metales se llevó a cabo en consideración a la clasificación de contaminantes peligrosos del aire (Hazardous Air Pollutants), a sus reconocidos efectos en la salud y que existen estándares o recomendaciones Colombiana (resolución 610 de 2010), de la Unión Europea o de la US-EPA.

Tabla 15. Estándares de calidad de aire o lineamientos de contaminantes atmosféricos establecidos por el estado de Colombia (AQS-COL), Organización Mundial de la Salud (GDL-WHO), Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos de Norte América (AQS-USA), Comunidad Europea (AQS-EUR) y/o del estado de Ontario Canadá (AQS-CAN).

Contaminante	Estándar o lineamiento (μgm^{-3})	Tiempo de exposición	de Observación
PM10	20	Annual	GDL-WHO
	50	24-hours	AQS-CAN & GDL-WHO
	50	Annual	AQS-COL
	150	24-hours	AQS-COL
PTS	60	Annual	AQS-CAN
	120	24-hours	AQS-CAN
	100	Annual	AQS-COL
	300	24-hours	AQS-COL
Arsenic (As)	0.006	Anual	AQS-EUR
	0.3	24-hours	AQS-CAN
Cadmio (Cd)	0.005	Anual	AQS-EUR, GDL-WHO & AQS-COL
	0.025	24-hour	AQS-CAN
Mercurio (Hg)	1	Anual	AQS-EUR
	2	24-hour	AQS-CAN
Niquel (Ni)	0.02	Anual	PM10/ AQS-CAN
	0.1	24-hour	PM10 / AQS-CAN
	0.04	Anual	PTS / AQS-CAN
	0.2	24-hour	PTS / AQS-CAN
Manganese (Mn)	0.15	Anual	AQS-EUR & WHO
	0.2	24-hour	PM10 / AQS-CAN
	0.4	24-hour	PTS / AQS-CAN
Plomo (Pb)	0.5	Anual	AQS-EUR, GDL-WHO & AQS-COL
	0.2	1-month	AQS-CAN
	0.5	24-hours	AQS-CAN
	1.5	24-hours	AQS-COL
Vanadio (V)	1	24-hours	AQS-COL
	2	24-hours	AQS-CAN

CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA VARIACIÓN ESPACIAL, TEMPORAL y RELACIONES ENTRE LAS VARIABLES METEOROLÓGICAS EN LA ZONA MINERA

En este capítulo, se presentan los resultados del análisis de las series temporales, de los datos meteorológicos registrados en la zona minera el Cerrejón, norte de Colombia, durante un periodo de cinco años (2012 – 2016). Se tomó cada variable meteorológica y se le realizó un estudio estadísticos, con el objeto de aproximarse a su comportamiento, en la zona de estudio. A la fecha, se hacen las mediciones de estas variables y se informan sus promedios diarios y mensuales. Sin embargo, no existe información detallada de tendencia, correlación y comportamiento estacional. En el periodo de estudio, se presentaron situaciones que se escaparon del control de los investigadores, como daños ocasionados en los equipos, lo que causó pérdida de datos. Sin embargo, todos los datos fueron analizados por un proceso de validación, el cual incluyó criterios de calidad, coherencia y consistencia, para la identificación de datos sospechosos, como fue descrito en la sección 3.2.1 de Capitulo III.

Se definió en el sección 3.4 del capítulo III, las estaciones seleccionadas en esta investigación fueron: En la zona norte: estación Sol y Sombra (SS); en la zona centro: estación Patilla (PT) y estación Provincial (PV) y en la zona sur: estación Barranca (BR) y estación Las Casitas (LC). Sus ubicaciones se mostraron en la en la Figura 15 y la Tabla 8. Estas estaciones son importantes por tener representatividad en la geografía de la mina y se caracterizan por:

- **Sol y Sombra (SS):** Estación clasificada como blanco, por estar viento arriba de la operación minera y ubicada en área rural, libre de fuentes antropogénicas importantes.
- **Estación Patilla (PT) y estación Provincial (PV):** Estaciones ubicadas en el centro de la explotación minera, e influenciadas por tres tajos que están situados viento arriba de estas estaciones. La estación PV se encuentra en el resguardo

indígena Provincial, de ahí deriva su nombre. En esa estación, está asentada una comunidad de aproximadamente 150 personas.

- **Estación Barranca (BR) y estación Las Casitas (LC):** Estas estaciones están ubicadas al sur de la explotación minera e influenciadas por cinco tajos, que están viento arriba de su ubicación. La estación LC se encuentra instalada en el caserío de Las Casitas, donde está asentada una comunidad de aproximadamente 350 personas.

Las estaciones PV y LC sirven de referencia al aporte externo, debido a la presencia de pequeñas comunidades, que realizan actividades cotidianas de emisión. Las demás estaciones son indicadores de aporte minero, por la influencia ejercida por las actividades específicas de la mina el Cerrejón. Estas actividades fueron detalladas en el inventario de emisión presentado en la sección 3.6 del capítulo III. También es importante recordar, que las estaciones PT y SS no tienen sensores meteorológicos por lo que fue necesario estimar las variables velocidad del viento, la dirección del viento y temperatura: Esta estimación se realizó con el modelo meteorológico CALMET del CALPUFF.

Para la caracterización de la variación espacial, temporal y relaciones entre las variables meteorológicas en la zona minera: Inicialmente, se tabularon en una hoja de cálculo (MS-Excel® 2016 para Windows, Microsoft Corporation, Redmond, WA, EE.UU.). El análisis estadístico descriptivo se realizó utilizando el mismo software (MS-Excel © 2011), con la herramienta de tablas dinámicas. Además, se utilizó el software de código abierto R (RCoreTeam, 2016. Lenguaje y medio ambiente para la informática estadística, R Foundation for Statistical Computing, Viena, Austria), con el entorno de desarrollo integrado RStudio para R (RStudio Boston, MA. [Http://www.rstudio.org/](http://www.rstudio.org/)) y el paquete de herramientas para el análisis de la calidad del aire en R llamado OpenAir.

Adicionalmente, se aplicó el análisis de varianza (ANOVA), a los promedios de temperatura, humedad relativa, velocidad del viento y precipitación.

4.1.1 Caracterización meteorológica de los vientos.

Para este estudio, se analizaron los datos de la dirección y velocidad del viento en periodos horario y diario. En este caso, se dispone de veinticuatro valores medios de 1 hora para la velocidad y la dirección del viento, cada día. Para cada variable, se calcularon los promedios diarios, con el objeto de correlacionarlos con otras variables meteorológicas y de contaminación, que se determinaron en niveles diarios. La Figura 19, muestra las rosas de dirección de viento para cada una de las estaciones en el periodo 2012 – 2016, en la zona minera el Cerrejón. Como fue explicado anteriormente, para las estaciones SS y PT los valores fueron estimados utilizando el programa CALMET.

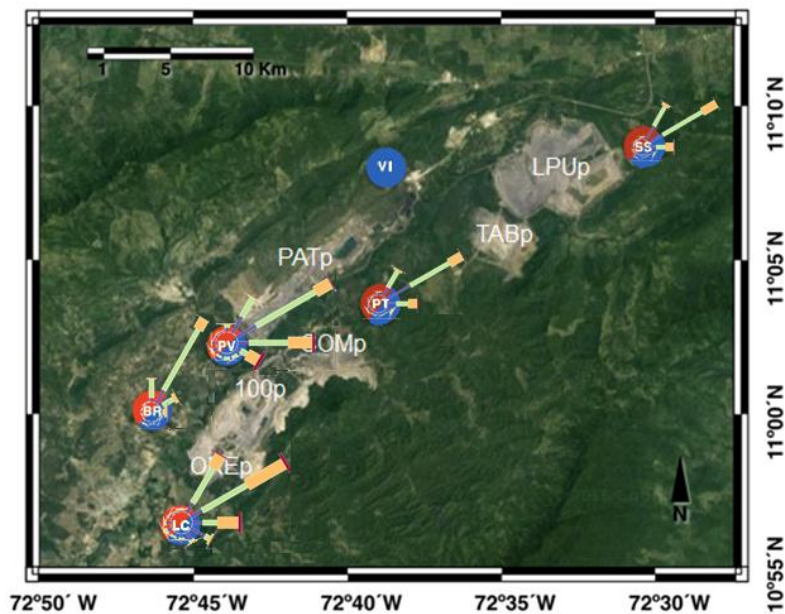


Figura 19. Rosa de dirección de viento para cada una de las estaciones, periodo 2012 - 2016, zona minera el Cerrejón. Las columnas de la figura, se trazan en coordenadas polares

La velocidad del viento, observada en promedio para las estaciones de PV, BA y CA, fue de 3 ms^{-1} ($\text{CI}_{95\%}$: $1\text{-}5 \text{ ms}^{-1}$). Los mayores promedios de velocidad del viento, se presentaron en la estación LC, con promedio de 3.4 ms^{-1} en el año 2015. La dirección del viento predominante en las tres estaciones con sensores y en las dos estaciones

con parámetros estimados, fue ENE y NE, seguida de la dirección E y NNE. En todas las estaciones se presentaron direcciones SE, con menor probabilidad, indicando arrastre de contaminantes de las poblaciones a las estaciones. La Figura 20, muestra las frecuencias de dirección de viento y variación de la velocidad del viento para todas las estaciones, periodo 2012 – 2016. Con el objeto de verificar lo anterior y establecer las principales variaciones de la velocidad del viento y la dirección estacionalmente (época de lluvia y sequía), fueron graficadas para cada mes, estas variables, en cada estación meteorológica (Ver Anexos A5, A6 y A7). En este análisis, no se observaron diferencias significativas en el comportamiento espacial del viento, en la zona de estudio.

El análisis temporal de las estaciones con sensores (BR, PV y LC), mostró que las direcciones predominantes en todos los meses del año fueron ENE y NE. Se incrementa la frecuencia de las direcciones E, SEE y SE, en los meses de septiembre a noviembre (Época de sequía), influenciadas por los fenómenos sinópticos, que juegan un papel importante en estos patrones meteorológicos. Claramente, se observa más frecuencias en todas las direcciones, en los meses de enero a marzo.

También se analizó el comportamiento según las horas del día. Hay predominio en las direcciones del viento NEE y E en las horas del día, con promedio de velocidad de 3.32 ms^{-1} y NNE y NE, en las horas de la noche, con promedio de velocidad de 2.04 ms^{-1} . Se presenta mayor porcentaje de viento en calma (0 ms^{-1}), en las horas de la noche.

En los resultados de investigación, siempre es importante la comprensión de cómo las diferentes variables están relacionadas entre sí. En este estudio, se utilizaron las técnicas de Friendly (2012) y Sarkar (2008), para determinar la correlación entre las velocidades del viento en las estaciones que contaban con sensores.

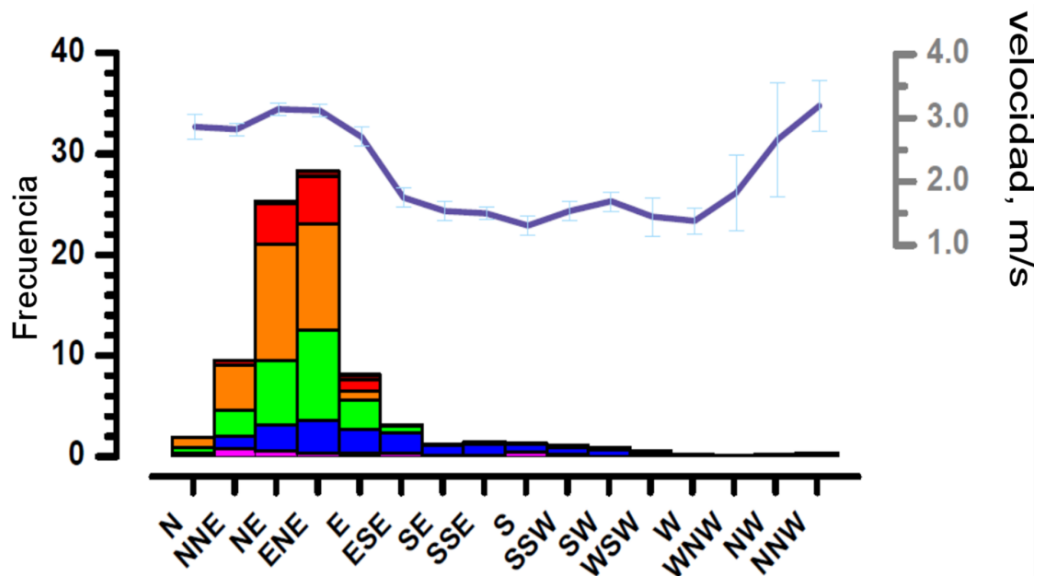


Figura 20. Frecuencias de dirección de viento y variación de la velocidad del viento para todas las estaciones, periodo 2012 - 2016, zona minera el Cerrejón.

Esta técnica consiste, en trazar una matriz de correlación, que proporciona la relación entre todos los pares de datos. Para ello se utiliza la opción corPlot del programa R. Los resultados muestran la relación codificada de tres maneras: forma (elipses), color y el valor numérico. Las elipses pueden ser pensadas, como representaciones visuales del diagrama de dispersión. Con una correlación positiva perfecta se dibuja una línea a 45 grados de pendiente positiva. Para la correlación cero, la forma se convierte en un círculo de puntos, sin ninguna relación entre ellos.

En la Figura 21 se puede observar que los resultados mostraron una alta correlación en los sitios pareados de BR y LC ($r = 0.75$), BR y PV ($r = 0.65$), PV y LC ($r = 0.85$). Este mismo análisis, se hizo para cada año. Los coeficientes de correlación por año variaron entre 0,43 a 0,90. Estas correlaciones fueron altas y positivas, lo que podría implicar, iguales rasgos de los vientos en las estaciones meteorológicas.

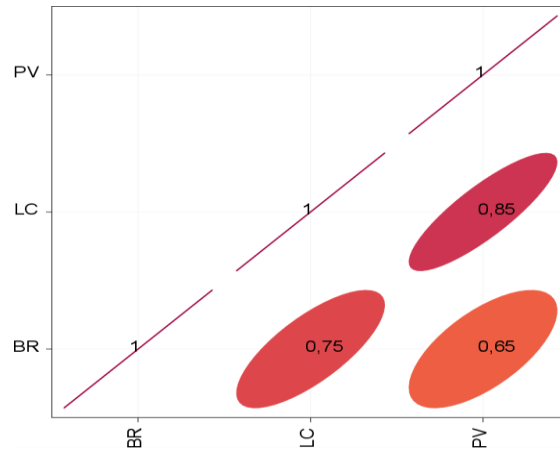


Figura 21. Matriz de correlación de velocidad del viento para las estaciones BR, LC y PV, periodo 2012 - 2016, zona minera el Cerrejón.

La Figura 22, muestra las tendencias en el tiempo de los niveles anuales de velocidad del viento, en las estaciones PV, BR y LC, en el periodo de estudio. Los números y los símbolos que se muestran en las figuras de cada estimación de tendencia, son: Porcentaje de aumento o disminución de la tendencia y de qué manera la estimación de la tendencia es estadísticamente significativa: $p < 0,001 = ***$, $p < 0,01 = **$, $p < 0,05 = *$ y $p < 0,1 = +$; Ningún símbolo representa una tendencia no significativa ($p > 0,1$). Se observa tendencia negativa estadísticamente no significativa en la estación PV (3,44 %/año) y BR (2,04 %/año) y tendencia positiva estadísticamente no significativa en la estación LC (0,30 %/año). Esto indica una disminución no significativa de los niveles anuales de la velocidad del viento, en los 5 últimos años. Si bien, el fenómeno de El Niño (Oscilación del sur, ENSO) del 2015, pudo afectar esta tendencia, se comprobó que sin los datos del 2015, esta tendencia se mantuvo. El comportamiento de la velocidad del viento en las estaciones con sensores, no experimentó cambios significativos.

Estos resultados son coherentes con el comportamiento que se espera, por la topografía del terreno. Se puede inferir que el comportamiento de esta variable es similar en las tres estaciones.

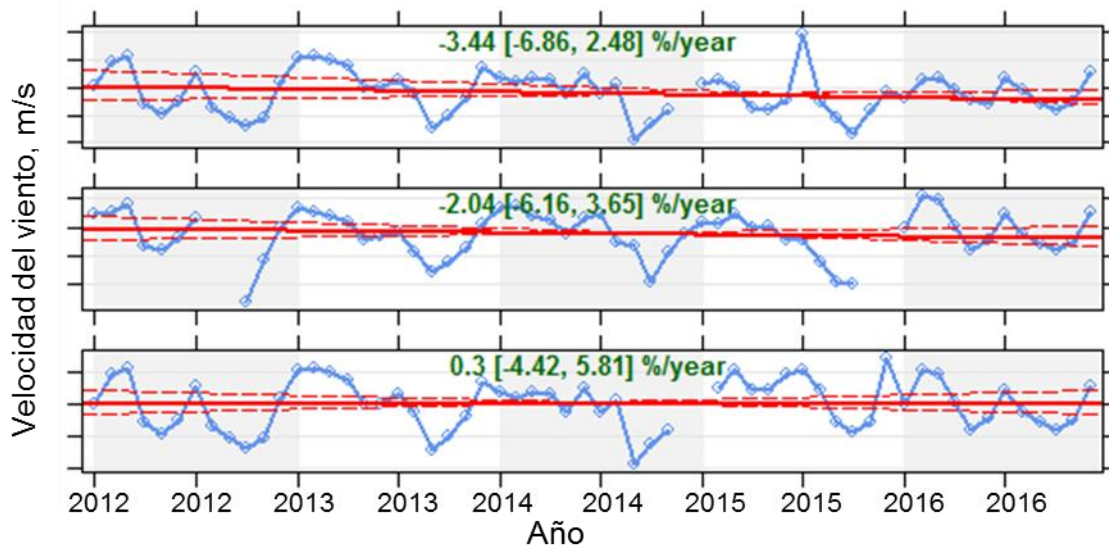


Figura 22. Tendencias en el tiempo de los niveles anuales de velocidad del viento en la estaciones PV, BR y LC, periodo 2012 -2016.

La Figura 23, muestra los vectores de vientos simulados, por el modelo meteorológico CALMET. El modelo pronosticado, fue comparado con datos de velocidad y dirección del viento registrada en la estación con sensores (BR, PV y LC).

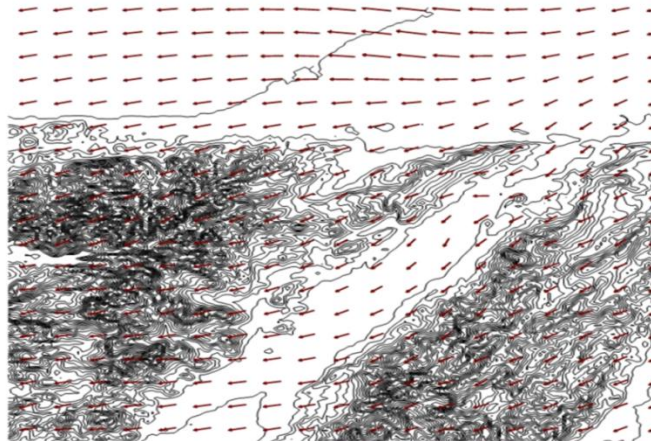


Figura 23. Vectores de dirección del viento en horas solares. Modelado con CALMET periodo.

Los resultados, mostraron confiabilidad en el modelo para velocidad de viento ($r=0,97$; $BIAS= -0,02$; $RMSE=0,27$) y para la variable Dirección ($r=0,94$; $BIAS= 12,43$; $RMSE=15,03$), según los parámetros estadísticos de evaluación de Lyons (1995). Se observa en los resultados modelados vientos del NE y del E. Se presenta variabilidad no significativa del flujo del viento.

El análisis ANOVA de las temperaturas, entre las estaciones, mostró que no existen diferencias significativas ($p = 0,489$ con un 95% de confianza) entre las estaciones, para cada esta variable meteorológica. Esto implica que el área no presentaría diferentes rasgos en estas variables meteorológicas en cada estación, más bien, el comportamiento de estas variables en las estaciones, es común en las zonas costeras, donde se presenta la interacción continente - océano.

4.1.2 Caracterización meteorológica de la temperatura

Los resultados del estudio de la temperatura, registraron comportamientos similares en las estaciones PV, BA y CA, con promedios de 29,39, °C, 29,01 °C y 29,69 °C, respectivamente. La máxima temperatura se presentó en PT (36,82 °C) y el valor mínimo se registró en LC (13,30 °C). El promedio general para las estaciones de PV BA y CA se centra en un valor de 29 °C ($CI_{95\%}$: 27-32). La Figura 24 presenta el comportamiento temporal y espacial de los promedios mensuales en las estaciones PV, BR y LC, en el periodo 2012 -2016. Las mayores temperaturas del año se presentan entre los meses de junio a agosto y las menores entre enero y marzo. Las temperaturas altas se relacionan con mínima nubosidad, lo cual, es característico del periodo seco y las temperaturas bajas, se relacionan con máxima nubosidad, lo cual es característico del periodo de lluvia. Las mínimas temperaturas se deben principalmente, a la presencia de los vientos alisios, que impiden la formación de abundante nubosidad y ocasionando, que la irradiación no se mantenga entre el techo de nubes y la tierra. Las temperaturas estimadas para las estaciones PT y SS, estuvieron en el rango de 20,39 - 29,69 °C, lo que denota un comportamiento homogéneo de la temperatura, en la zona

minera. En el análisis horario de la temperatura, se presentaron las mayores temperaturas entre las 12:00 y 14:00 horas.

El comportamiento de las tres estaciones con sensores meteorológicos, también muestra una diferencia visible entre los años de estudios. Se observa un incremento de la temperatura en el año 2015. Este año, se caracterizó por la ocurrencia de las fases del fenómeno El Niño, Oscilación del Sur (ENSO), que afecta esta variable, presentándose las mayores variabilidades de los perfiles de temperaturas, en la fase 1 del fenómeno (mes de junio).

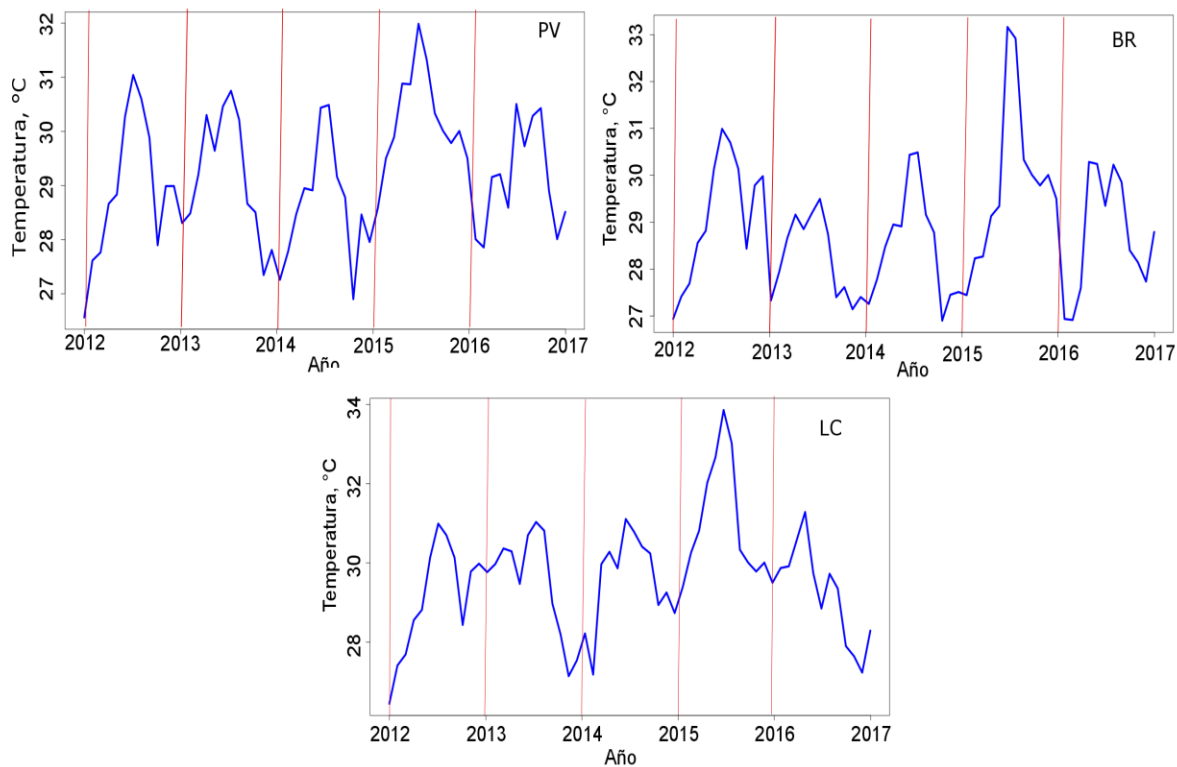


Figura 24. Comportamiento de la temperatura promedio mensual en las estaciones LC, BR y PV, periodo 2012 -2016. Fuente: Autor

En la Figura 25, se presentan los resultados de análisis de correlación. Las temperaturas diarias mostraron una alta correlación en los sitios pareados de BR y LC ($r = 0.67$), BR y PV ($r = 0.63$), PV y LC ($r = 0.68$). Los coeficientes de correlación por año, variaron entre 0,43 a 0,93. Estas correlaciones fueron moderadamente altas y

positivas, lo que también podría implicar iguales rasgos de estas variables, en las estaciones meteorológicas. El año 2012, mostró las más alta correlación, con coeficientes de 0,93 a 0,98.

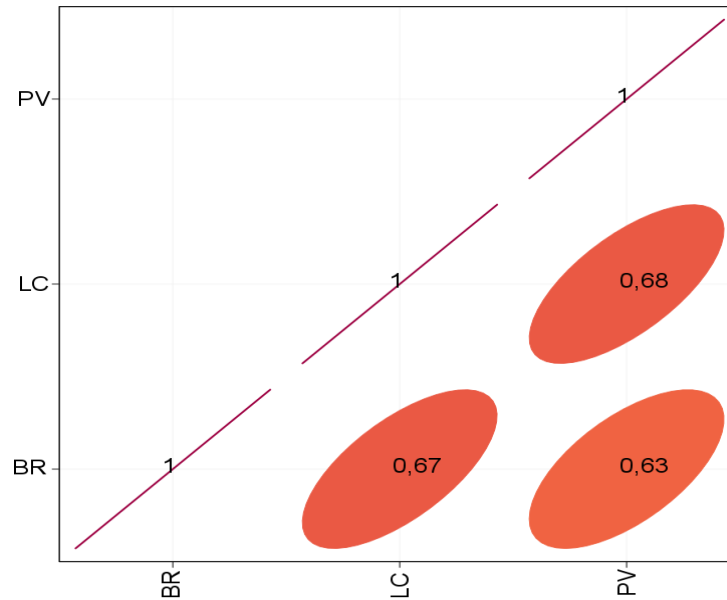


Figura 25. Matriz de correlación de temperatura para las estaciones BR, LC y PV, periodo 2012 - 2016, zona minera el Cerrejón.

La Figura 26, muestra las tendencias anuales de la temperatura, en el periodo 2012-2016. Se observa tendencias crecientes caracterizándose por un nulo nivel de significación estadística ($p > 0.1$), en todas las estaciones. Se observa tendencia positiva estadísticamente no significativa en la estación PV (0,50 %/año), BR (0,32 %/año) y LC (0,16 %/año).

Estas tendencias, aunque no son significativas, indican que la temperatura en la zona minera del Cerrejón no ha experimentado cambios significativos en los 5 últimos años. De igual manera se comprobó que la presencia del fenómeno de El Niño del 2015, no influyó en las tendencias de esta variable.

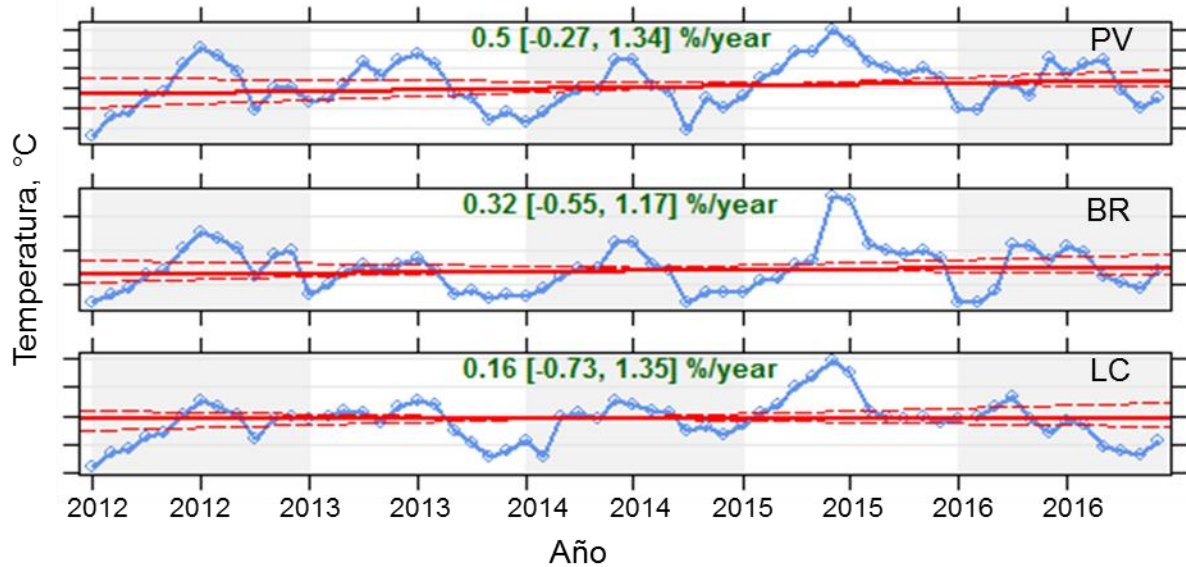


Figura 26. Tendencias en el tiempo de los niveles anuales de temperatura en la estación PV, BR y LC, periodo 2012 -2016.

El análisis Anova, no mostró diferencias significativas en los valores medios de la temperatura, en las tres estaciones ($p = 0,473$ con un 95% de confianza). El comportamiento de la temperatura experimenta los cambios estacionales normales que ocurren en esta zona, influenciados fuertemente por el océano atlántico. Estos resultados son coherentes con el análisis ANOVA: Temperaturas altas en época de sequías y temperaturas menores en temporada de lluvias.

4.1.3 Caracterización meteorológica de la humedad relativa

El promedio general de la humedad relativa para las estaciones PV, BR y LC se centra en un valor de 65% ($CI_{95\%}$: 62-68%); con promedios de 59,15, 64,75 y 64,01%, respectivamente. Se alcanzó un valor máximo de 96,33% y un valor mínimo de 27,30%. Se presentaron los promedios mensuales más altos de HR en los meses de octubre – diciembre, relacionados con el periodo de lluvia. De igual manera, los mínimos promedios mensuales, se registraron en los primeros meses del año, época de sequía.

La Figura 27, presenta el comportamiento temporal y espacial de los promedios mensuales, de la humedad relativa, en las estaciones PV, BR y LC, en el periodo 2012 - 2016. Al analizar la gráfica de series de tiempos, se observa un incremento de la humedad relativa en el 2015, comportamiento similar a la temperatura en las tres estaciones. Esta situación puede estar relacionada con la variabilidad climática, generada por el efecto de El Niño, que se presentó durante el periodo de estudio. La zona, está bajo la influencia de una interacción de efectos sinópticos y térmicos, situación que genera gran variabilidad del comportamiento horario de los datos, para los diferentes días. En el comportamiento horario se observó los mayores niveles de HR en las horas de la mañana, en todas las estaciones. La variable precipitación, registró comportamientos similares en las estaciones PV, BA y CA, al igual que los parámetros: temperatura, humedad relativa y velocidad del viento.

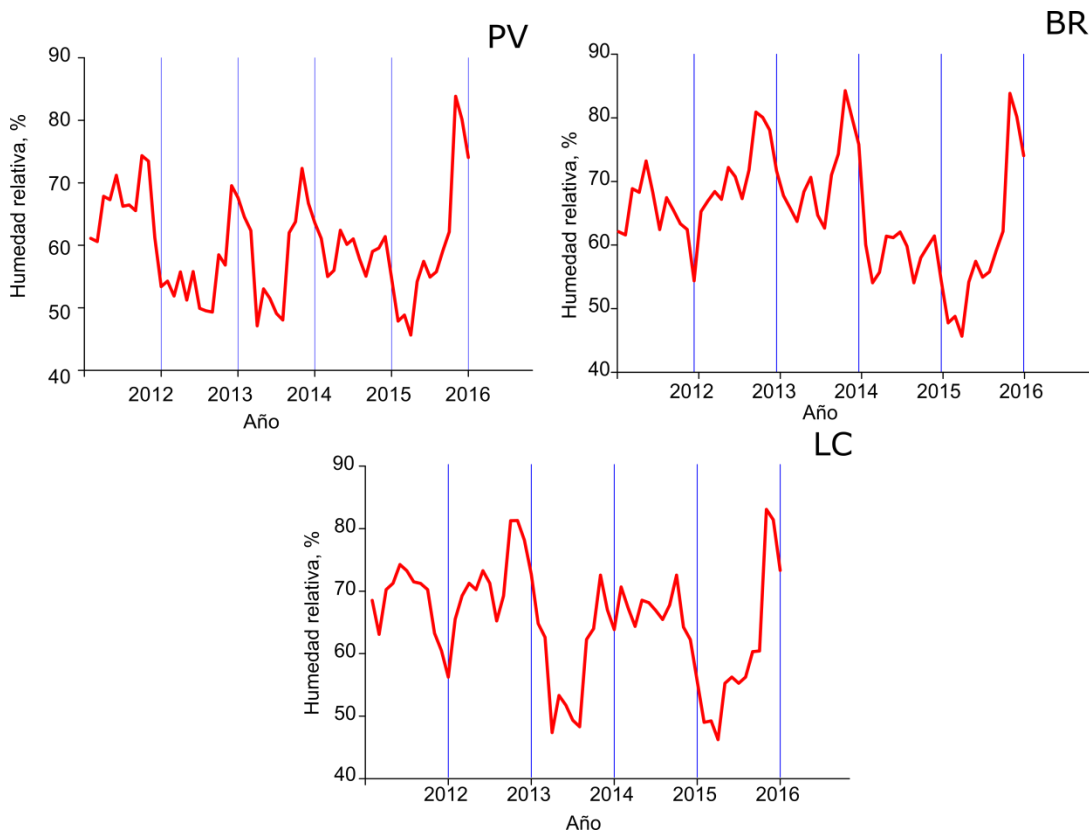


Figura 27. Comportamiento de la Humedad relativa mensual en las estaciones LC, BR y PV, periodo 2012 -2016.

De igual manera que las variables anteriores, se hizo un análisis de correlación entre las concentraciones diarias de la Humedad relativa. La Figura 28, presenta estos resultados. Las correlaciones en los sitios pareados fueron para BR y LC ($r = 0.70$), BR y PV ($r = 0.65$), PV y LC ($r = 0.71$). Los coeficientes de correlación por año, variaron entre 0,55 a 0,83. Esta variable presentó comportamiento similar en las tres estaciones, lo que indica un comportamiento de la humedad relativa, de forma homogénea, en toda la geografía de la Mina. El año 2012, mostró la más alta correlación, con coeficientes de 0,79 a 0,88.

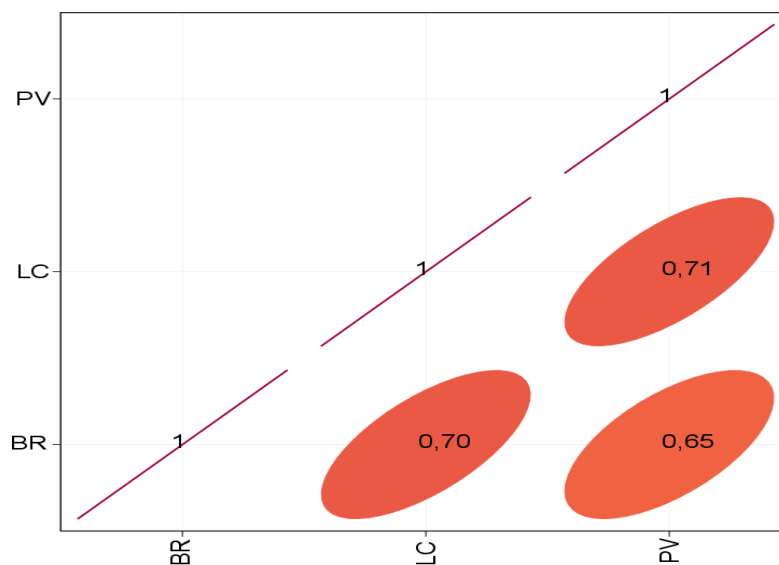


Figura 28. Matriz de correlación de Humedad relativa para las estaciones BR, LC y PV, periodo 2012 - 2016, zona minera el Cerrejón.

La Figura 29, muestra las tendencias anuales de la humedad relativa, en el periodo de estudio. Se observa una tendencia decreciente, estadísticamente significativa, en la estación BR ($p < 0,05$) y tendencia creciente estadísticamente significativa con nivel bajo en la estación LC ($p < 0,05$), con variación de $-3,56 \%$ /año y $21,56 \%$ /año; respectivamente. De igual manera, se observa una tendencia decreciente, estadísticamente no significativa, alrededor de la estación PV ($P > 0,1$), con variación de $0,48 \%$ /año. Claramente, se observa, que no se presenta tendencia estadística en la estación PV, lo que podría indicar algún factor meteorológico o ambiental que pudiera estar afectando la humedad relativa, en la estación PV. El análisis Anova, mostró que

los promedios presentaron diferencias significativas ($p = 0,0001$, con un 95% de confianza). Las tendencias y el estudio ANOVA, muestran resultados que permiten inferir, factores influyentes en la humedad relativa. Sería objetivo de futuras investigaciones, analizar con más detalle, este caso específico. Para esta variable, se comprobó que la presencia del fenómeno de El Niño del año 2015, no influyó en las tendencias de esta variable.

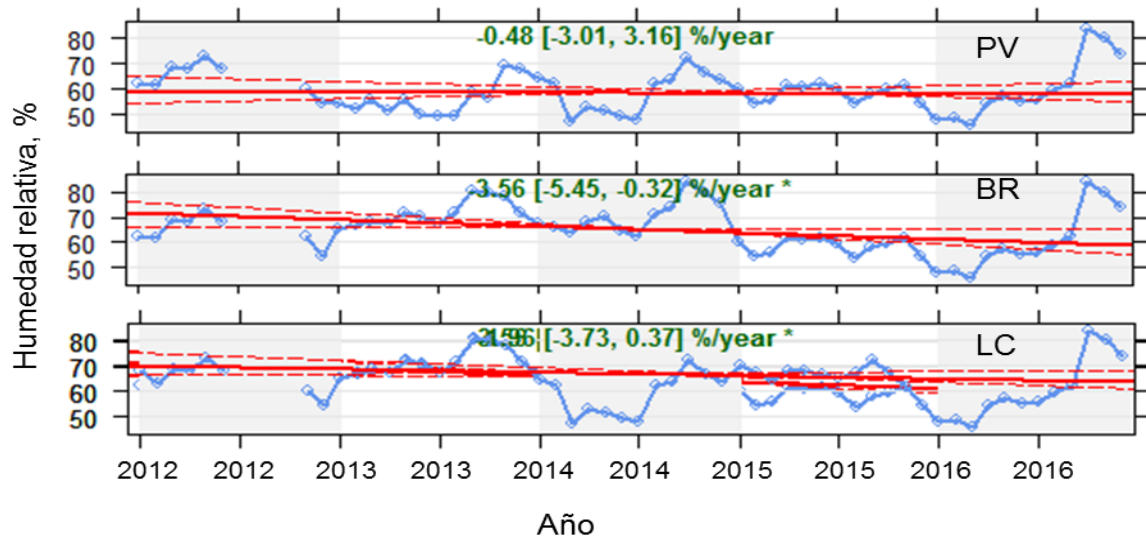


Figura 29. Tendencias en el tiempo de los niveles anuales de humedad relativa en la estación PV, BR y LC, periodo 2012 -2016. Fuente: Autor.

4.1.4 Caracterización meteorológica de las precipitaciones

Las estaciones de PV, BA y LC, presentaron promedios mensuales de 2,38, 2,44 y 2,41 mm, respectivamente. Se registraron 77 días de lluvia en promedio, en las cinco estaciones, en el período de estudio. El año 2015 presentó el promedio más bajo, con 13 días de lluvia. El máximo registro diario se presentó en BR (110 mm) y el registro mínimo se registró en LC (0,1 mm). El promedio general para las estaciones, de PV BA y CA, se centra en un valor de 1,89 mm (CI_{95%}: 1,69-2,10). En la Figura 30, se presentan las series de tiempo de los promedios mensuales de las precipitaciones, en las estaciones PV, BR y LC. Se pueden observar, importantes precipitaciones entre los

meses de abril a mayo y octubre a diciembre, coincidiendo con el comportamiento histórico de las lluvias, en esta zona.

El año 2015, registró las menores precipitaciones en el periodo de estudio, mostrando una influencia importante del fenómeno El Niño. Este fenómeno provoca una baja precipitación en la zona del Caribe colombiano. Este año mostró precipitaciones significativas solo en el mes de noviembre, pero con promedios menores a los registrados en los otros años de estudio. Para el año 2016, año donde el fenómeno desaparece, el comportamiento se mostró similar a los años 2012, 2013 y 2014. La presencia de este fenómeno meteorológico, influye de manera significativa, sobre los datos.

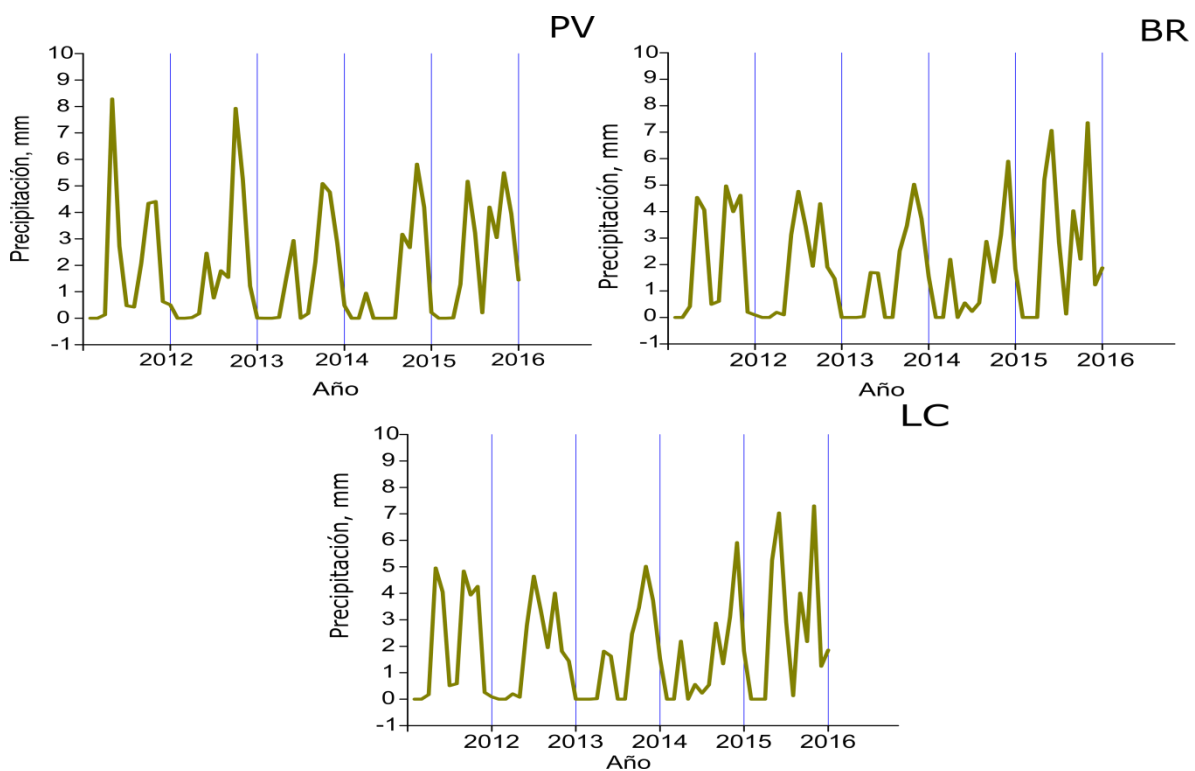


Figura 30. Comportamiento de la precipitación mensual en las estaciones LC, BR y PV, periodo 2012 -2016. Fuente: Autor

La matriz de correlación de las precipitaciones para las estaciones BR, LC y PV, en el periodo de estudio, se presenta en la Figura 31. Las correlaciones en los sitios

pareados fueron para BR y LC ($r = 0.60$), BR y PV ($r = 0.55$), PV y LC ($r = 0.56$). Los coeficientes de correlación por año, variaron entre 0,55 a 0,62. La no linealidad de los fenómenos hidrológicos, puede inducir a errores en el análisis temporal y espacial: Sin embargo, las correlaciones moderadas de esta variable, indican un comportamiento homogéneo de las precipitaciones, en la zona de estudio. El análisis de correlación de las precipitaciones en el año 2015, bajo la influencia del fenómeno El Niño, varió entre 0,68 a 0,73. Estos dos valores, representaron las correlaciones más altas, en el periodo de estudio. Este año se caracterizó por la ausencia significativa de lluvias. En caso contrario, el fenómeno La Niña, se caracteriza por presencia significativa de lluvias. En el periodo de estudio 2012 – 2016, no hubo presencia de este fenómeno.

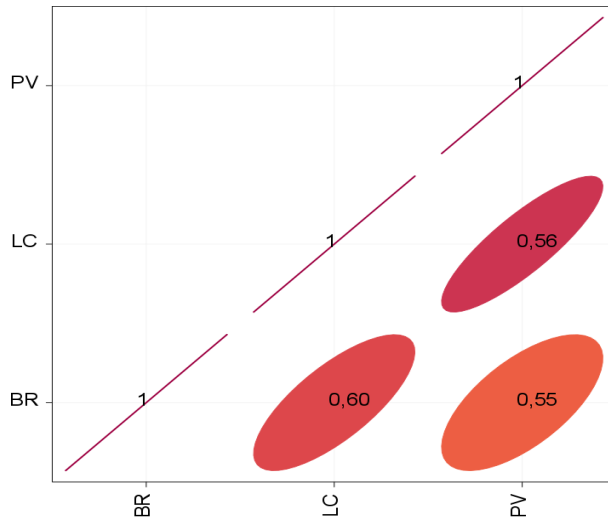


Figura 31. Matriz de correlación de las precipitaciones para las estaciones BR, LC y PV, periodo 2012 - 2016, zona minera el Cerrejón.

La Figura 32, muestra las tendencias anuales de las precipitaciones, en el periodo 2012-2016. Se observa una clara tendencia positiva, estadísticamente no significativa ($p > 0,1$) en la estaciones PV (2,47 %/año), BR (1,56 %/año) y LC (1,45 %/año). Esto indica un aumento no significativo, de los niveles anuales de lluvias en los 5 últimos años. Si bien, el fenómeno El Niño, del 2015, pudo afectar esta tendencia, el análisis, sin los datos del 2015, mantuvo este comportamiento.

Los promedios en las cinco estaciones no presentaron diferencias significativas ($p = 0,50$ con un 95% de confianza).

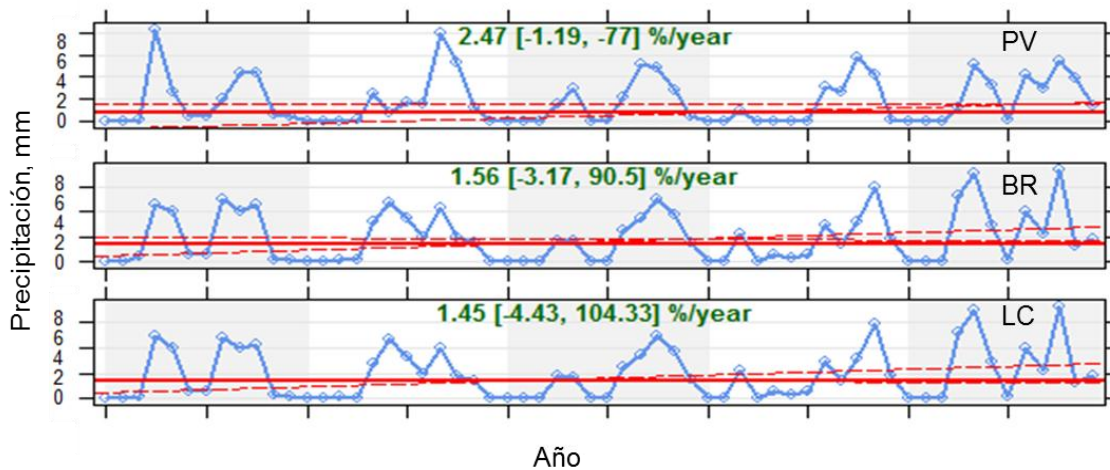


Figura 32. Tendencias en el tiempo de los niveles anuales de precipitación en la estación PV, BR y LC, periodo 2012 -2016. Fuente: Autor

Conclusiones

Se pudo comprobar que la temperatura en la zona de estudio, al norte de Colombia, se caracteriza por ser caliente, desde abril a septiembre (29°C), y otra menos caliente, durante la otra mitad del año, desde octubre a marzo (26°C). Se comprueba que las temperaturas medias anuales, son por lo general mayores de 27°C . También se concluye, que los períodos calientes corresponden a las estaciones secas y los períodos fríos corresponden a las estaciones lluviosas.

En general, los resultados son consistentes y aceptables para el área de estudio. El comportamiento bianual del máximo de lluvias en octubre y noviembre y los mínimos de enero y febrero, son asociados con la mayor actividad (intensidad) del Chorro del Chocó, al igual que para en el resto del Colombia.

No se registraron tendencias estadísticamente significativas en velocidad del viento, temperatura y precipitaciones en las estaciones PV, BR y LC, en el periodo 2012

-2016. Sin embargo, si se presentó tendencia baja positiva en la humedad relativa, en las estaciones BR y LC. Los cambios de tendencias que se presentan en estas variables, son inducidos por la topografía y la climatología. Para este caso, son influenciados por el clima, en la relación océano – continente, al encontrarse esta zona en el Caribe colombiano.

Las variables estudiadas en las tres estaciones, presentan una buena correlación. Por lo tanto, los resultados de las variables meteorológicas en el período, de estudio son representativo del clima de la zona y son coherentes, en comparación con los resultados de estudios anteriores, pero, desde una óptica nacional (Mesa et al., 2000; Pabón-Caicedo y Eslava-Ramírez, 2001).

La Tabla 16, presenta un resumen estadístico del análisis de las cinco estaciones, con datos obtenidos con sensores (PV, BR y LC) y datos estimados, con modelos meteorológicos (PT y SS).

Tabla 16. Resumen estadístico de los parámetros meteorológicos en la mina el Cerrejón.

Temperatura (°C)					Humedad relativa (%)			
Station	Mean	StDev	Min	Max	Mean	StDev	Min	Max
SS	28.22	2.80	12.80	34.80				
PT	29.82	2.01	13.25	36.82				
PV	29,23	1,83	12.80	34.80	59.15	10,23	18.00	96.33
BR	28.89	1.72	25.13	33.17	64,75	10.68	38.66	92.18
LC	29.69	1,97	13.25	36.82	64,01	10.80	18.00	96.20
Precipitación (mm)					ws (m/s)			
Station	Mean	StDev	Min	Max	Mean	StDev	Min	Max
SS	1.60	7.64	4.56	119.20	2.66	0.95	0.30	5.39
PT	1.50	6.66	1.23	76.60	2.54	0.96	0.18	6.04
PV	1.84	7,61	1.10	76.60	2,89	1.11	0.00	5.71
BR	1.93	7,73	3.45	110.30	2.83	1.02	0.00	5.24
LC	1.85	7.56	2.67	107.20	3.06	1.11	0.00	5.71

4.2 EVALUACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN ESPACIAL Y TEMPORAL DE LAS CONCENTRACIONES DE TSP y PM₁₀ EN LA MINA EL CERREJON.

El muestreo de TSP y PM₁₀, se realizó en cinco estaciones de la red de monitoreo de calidad del aire, de Cerrejón. Las estaciones en la mina el Cerrejón, están localizadas geográficamente de la siguiente manera: En la zona norte (Estación Sol y Sombra), zona centro (Estación Patilla y Estación Provincial) y zona sur (Estación Barranca y Estación Las Casitas). El muestreo, se realizó durante cinco años (2012 – 2016), en ciclos de 24 horas, cada tres días para TSP y cada seis días para PM₁₀. Desde el 28 de mayo de 2013, el periodo de PM₁₀, se igualó al periodo de TSP, cada tres días. Se obtuvieron un total de 2226 muestras para TSP y 1762 para PM₁₀. Estas estaciones, están en las mismas coordenadas que las estaciones meteorológicas. Sus ubicaciones se mostraron en la Figura 15 y la Tabla 8. Se realizó un análisis estadístico de las concentraciones anuales, mensuales y diarias para determinar su comportamiento en el tiempo y el espacio. Se determinó la relación de las concentraciones de material particulado y los parámetros meteorológicos estudiados, como herramienta de identificación de fuentes principales de contaminación. Se evaluó el cumplimiento de las normas nacionales e internacionales, así como las guías internacionales de los niveles de material particulado, identificando las zonas de mayor riesgo para la salud, en el área minera.

4.2.1 Concentraciones anuales de TSP y PM₁₀

La Figura 33, muestra la distribución de las concentraciones TSP y PM₁₀, en las cinco estaciones, entre el periodo 2012 a 2016. Los gráficos boxplot, muestran la mediana (línea media de la caja), el intervalo de confianza (superior e inferior del 95%), el cuartil superior (25%) y el inferior (75%), la distribución de los promedios y los valores máximos y mínimos, de cada estación. Las estaciones BR, PT, PV y LC, presentan una distribución similar, observándose mayor dispersión en la estación PV y LC, para el material particulado TSP y en la estación LC para PM₁₀. La estación SS, presenta los menores valores en la distribución, lo cual es coherente con la posición que ocupa en la

geografía del área minera. Esta estación, se encuentra viento arriba de las operaciones industriales. La media fue mayor que la mediana, en todas las estaciones. Lo indica el hecho, que el conjunto de datos se sesgan a la derecha, por la ocurrencia de emisiones significativas y constantes. De igual manera, no se observa gran número de valores anómalos en los boxplots (puntos fuera de la línea de bigotes). Esto indica concentraciones de TSP y PM_{10} con un comportamiento constante, coherente la fuente que lo está emitiendo.

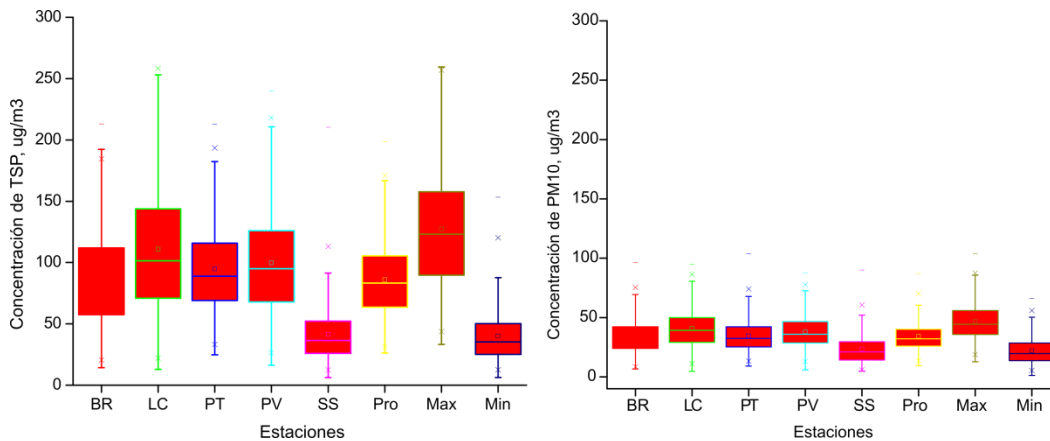


Figura 33. Boxplot de las concentraciones TSP y PM_{10} en las cinco estaciones. Periodo 2012 -2016. Las cajas muestran la mediana (línea media de la caja) el intervalo de confianza (superior e inferior del 95%), el cuartil superior (25%) y el inferior (75%), los promedios y los valores máximos y mínimos.

La Figura 33, muestra, además de las distribuciones de las concentraciones, los promedios generales, los valores máximos y los valores mínimos. Se puede observar, que el promedio general y los valores máximos de material PM_{10} y TSP, se solapan en las cuatro estaciones (BR, LC, PT y PV), ubicadas en el área de afectación directa de la actividad minera; lo que indica que la diferencia entre las estaciones, puede ser estadísticamente no significativa. La estación LC tiene los mayores niveles de TSP y PM_{10} , seguido de la estación PV y PT. Estas estaciones, están en el corazón de las actividades mineras. Se puede apreciar qué zonas están bajo la influencia de estas actividades. Diferente comportamiento se aprecia con los valores mínimos; esta distribución se solapa con los valores de la estación SS, indicando la presencia de fuentes de emisión diferentes, que afectan a la estación SS. Se puede apreciar qué

estas zonas están bajo la influencia de las actividades mineras. Diferente comportamiento se aprecia con los valores mínimos; esta distribución se solapa con los valores de la estación SS, indicando como era de esperarse, la no influencia de las actividades de extracción. Se puede apreciar que la distribución en el comportamiento de los datos mínimos de TSP y PM₁₀, se solapan fuertemente con los datos de la estación SS, lo que podría indicar que las estaciones dentro de la mina tendrían igual distribución que la estación SS, cuando no son influenciada por la explotación.

La Figura 34, muestra la serie de tiempo del promedio de las concentraciones, en todas las estaciones en estudio, para el periodo comprendido entre los años 2012 al 2016, para las concentraciones de material particulado de TSP y PM₁₀. Como era de esperarse, las concentraciones de TSP fueron mayores a la de PM₁₀ en todas las estaciones. Así mismo se aprecia que existe un ciclo anual con mayores concentraciones en el primer semestre de cada año. La serie de tiempo muestra que hay mayores valores en las estaciones LC y PV y menores valores SS.

Un análisis estadístico más detallado se presenta en la Tabla 17 y muestra las concentraciones promedio para cada una de las estaciones entre los años 2010 a 2016, junto con el intervalo de confianza al 95% y número de datos. Es posible establecer, que en promedio, para todas las estaciones en estudio entre 2012-2016, la concentración ambiental es de $86 \mu\text{gm}^{-3}$ ($\text{CI}_{95\%}$ 84-88 μgm^{-3}) y $34 \mu\text{gm}^{-3}$ ($\text{CI}_{95\%}$ 33-35 μgm^{-3}) para TSP y PM₁₀, respectivamente. Se evidencia que las concentraciones de TSP son mayores a las de PM₁₀, en 2.5 veces. Un análisis ANOVA, mostró que las concentraciones de TSP y PM₁₀ son estadísticamente diferentes en las estaciones BR, LC, PT y PV, a un 95% de intervalo de confianza ($p\text{-value} < 0.05$). En el caso de TSP, las mayores promedios en las concentraciones se registran en la estación de LC (97,50 μgm^{-3} ; $\text{CI}_{95\%}$ 93,09-101,90 μgm^{-3}) seguido por PV (90,88 μgm^{-3} ; $\text{CI}_{95\%}$ 87,45-94,31 μgm^{-3}), PT (88,80 μgm^{-3} ; $\text{CI}_{95\%}$ 85,54-92,06 μgm^{-3}), BR (78,36 μgm^{-3} ; $\text{CI}_{95\%}$ 75,32-81,40 μgm^{-3}), y las menores promedios en las concentraciones, se observaron en la estación SS (36,67 μgm^{-3} ; $\text{CI}_{95\%}$ 34,90-38,45 μgm^{-3}).

En el caso de PM_{10} , las mayores concentraciones se observan en LC ($41 \mu g m^{-3}$; $CI_{95\%}$ $40-42 \mu g m^{-3}$), seguido con menores concentraciones por las estaciones de PV ($38 \mu g m^{-3}$; $CI_{95\%}$ $37-39 \mu g m^{-3}$), BR ($35 \mu g m^{-3}$; $CI_{95\%}$ $33-36 \mu g m^{-3}$), PT ($34 \mu g m^{-3}$; $CI_{95\%}$ $32-36 \mu g m^{-3}$) y SS ($23 \mu g m^{-3}$; $CI_{95\%}$ $22-24 \mu g m^{-3}$).

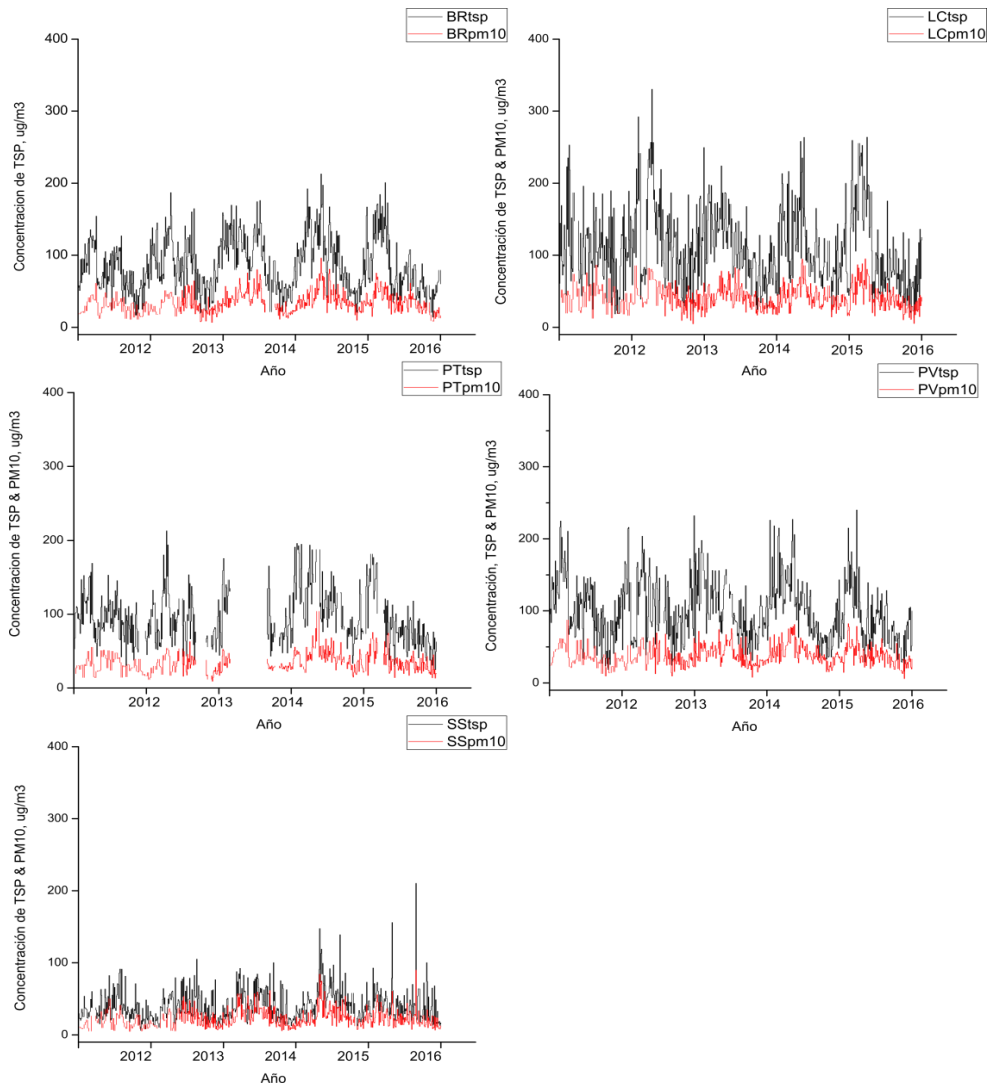


Figura 34. Serie de tiempo de las concentraciones diarias de todas las estaciones en estudio para el periodo comprendido entre los años 2012 al 2016

En lo que respecta a la variabilidad interanual de las concentraciones anuales, tanto para TSP como para PM_{10} , un análisis ANOVA mostró que no existe diferencia estadísticamente significativa a un 95% de intervalo de confianza (p -valor > 0.05).

Tabla 17. Resumen estadístico de las concentraciones máxicas anuales de TSP y PM₁₀ de 2012 a 2016. (BR: Barrancas, LC: Las Casitas, PT: Patilla, PV: Provincial, SS: Sol y sombra).

Estación ID	Año	TSP			PM ₁₀		
		Mean (µgm ⁻³)	N (nº)	95 % CI (µgm ⁻³)	Mean (µgm ⁻³)	N (nº)	95 % CI (µgm ⁻³)
SS	2012-2016	37	595	40 - 43	23	507	22 - 24
	2012	33	116	33 - 39	17	58	15 - 20
	2013	34	121	34 - 41	21	95	19 - 23
	2014	38	122	39 - 46	25	119	23 - 28
	2015	44	117	44 - 53	27	117	24 - 29
	2016	36	119	37 - 46	23	118	21 - 25
PT	2012-2016	88	455	91 - 98	34	383	33 - 36
	2012	89	111	88 - 99	31	61	28 - 34
	2013	86	90	85 - 99	30	65	27 - 33
	2014	85	52	82 - 101	30	52	28 - 32
	2015	106	97	105 - 121	41	101	38 - 44
	2016	77	105	77 - 91	35	104	32 - 37
PV	2012-2016	90	581	96 - 103	38	502	37 - 39
	2012	93	121	95 - 110	36	62	32 - 40
	2013	95	115	96 - 113	35	89	33 - 38
	2014	92	108	92 - 106	39	113	36 - 41
	2015	95	118	96 - 113	42	119	39 - 44
	2016	78	119	81 - 96	37	119	34 - 39
BR	2012-2016	78	591	84 - 90	35	490	33 - 36
	2012	69	122	70 - 81	29	62	26 - 31
	2013	80	121	82 - 94	30	96	28 - 33
	2014	84	113	86 - 100	37	101	34 - 40
	2015	88	120	90 - 105	40	118	37 - 43
	2016	72	115	74 - 89	35	113	33 - 38
LC	2012-2016	98	579	106 - 115	41	504	40 - 42
	2012	96	113	99 - 117	41	60	36 - 45
	2013	109	121	114 - 137	41	96	38 - 44
	2014	97	116	98 - 115	40	116	37 - 43
	2015	100	112	102 - 121	42	113	39 - 45
	2016	85	117	91 - 114	41	119	37 - 44
Todas	2012-2016	86	2801	84 - 88	34	2386	33 - 35
	2012	83	583	79 - 86	31	303	29 - 33
	2013	89	568	85 - 94	32	441	30 - 33
	2014	85	511	81 - 89	35	501	33 - 36
	2015	94	564	90 - 98	38	568	37 - 39
	2016	79	575	75 - 83	34	573	33 - 35

La Tabla 18, presenta los promedios de las concentraciones de TSP y PM₁₀ en las dos temporadas climáticas, en la región de estudio. Estas temporadas comprenden la seca corta, del 01 de enero hasta el 31 de marzo; la lluvia corta, de 01 de abril hasta 31 de mayo; la seca larga, del 01 de junio hasta el 31 de agosto y la lluvia larga, del 01 de octubre hasta el 31 de diciembre. La variabilidad interanual de los promedios de las concentraciones, se ve claramente con mayores promedios de TSP y PM₁₀ en la temporada seca comparada con la temporada de lluvia.

Tabla 18. Promedios (desviación estándar) de las concentraciones de TSP y PM₁₀ en las dos temporadas climática, Periodo 2012 - 2016. (BR: Barrancas, LC: Las Casitas, PT: Patilla, PV: Provincial, SS: Sol y sombra).

	BR	LC	PT	PV	SS
TSP ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)					
Seco	100.76 (34.27)	119.99 (52.70)	106.36 (34.97)	114.01 (40.41)	45.34 (21.57)
Lluvia	72.69 (35.59)	101.91 (54.00)	82.57 (31.57)	86.16 (38.89)	37.59 (22.03)
PM ₁₀ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)					
Seco	39.23 (13.09)	44.73 (15.65)	37.49 (12.18)	42.45 (13.26)	25.75 (12.37)
Lluvia	30.45 (13.98)	37.30 (16.01)	31.75 (13.32)	33.82 (13.55)	21.08 (12.51)

Esta variabilidad es significativa, con rango entre el 15% al 28% para TSP y del 15% al 22% para PM₁₀. Las precipitaciones aumentan la humedad del terreno y disminuye la erosión por el viento, en las vías de acarreo, que es la operación minera de mayor emisión. El cerrejón utiliza riego de vías para el control de polvo y establece una efectividad de control del 50%, en la planificación minera. Según los resultados, la temporada de lluvia, le garantiza disminuciones, en los promedios de 8 a 28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en TSP y 5 a 9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para PM₁₀.

4.2.2 Concentraciones mensuales de TSP y PM₁₀

La Figura 35, muestra las concentraciones promedio mensuales para TSP y PM₁₀ en los sitios en estudio, para el periodo comprendido entre los años 2010 a 2015, junto con el intervalo de confianza al 95%. Se puede observar que en general las mayores concentraciones ambientales para TSP, se evidencian en los meses de enero a junio; mientras que las menores concentraciones se evidencian en los meses de octubre y noviembre. Con excepción de la estación SS, las máximas concentraciones se observan entre marzo a agosto. Un análisis ANOVA, mostró que existen diferencias significativas, a un 95% de intervalo de confianza, entre los meses de febrero a abril, respecto de los meses de octubre y noviembre ($p < 0.05$). En el caso del PM₁₀, en

general, las mayores concentraciones se observan entre febrero a julio y las menores entre los meses de septiembre a diciembre.

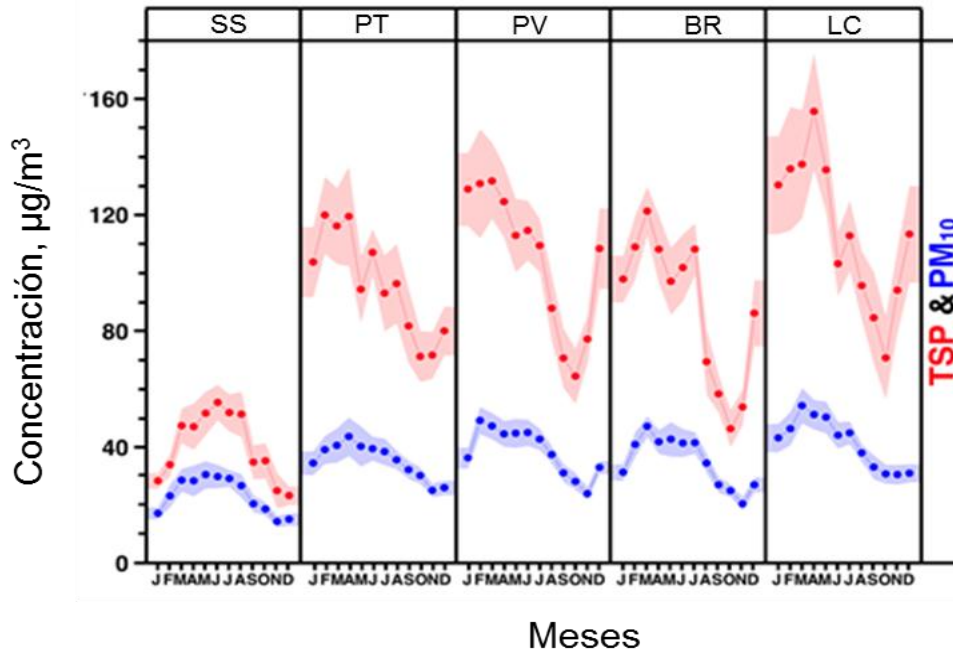


Figura 35. Serie de tiempo de las concentraciones mensuales de TSP y PM₁₀, para las estaciones en estudio en el periodo comprendido entre los años 2012 y 2016. (BR: Barrancas; LC: Las Casitas; PT: Patilla; PR: Provincial; SS: Sol y sombra).

Un análisis ANOVA, mostró que existen diferencias significativas a un 95%, de intervalo de confianza, entre los meses de febrero a junio vs septiembre a diciembre ($p < 0.05$). Este comportamiento puede ser explicado, considerando que, las mayores precipitaciones se observan entre los meses de septiembre a noviembre, con un promedio de más de 10 días de precipitaciones al mes, lo que, por remoción húmeda, disminuiría las concentraciones de TSP y PM₁₀. Mientras que en los meses entre enero a julio, se observan las menores precipitaciones con un promedio de alrededor de 2 días de precipitaciones al mes, lo que reduce la remoción húmeda del aerosol atmosférico.

4.2.3. Correlación de TSP y PM₁₀ para sitios pareados

La Tabla 19, muestra el coeficiente de correlación de Pearson, para TSP_i vs. TSP_j, PM_{10i} vs. PM_{10j} and TSP_i vs. PM_{10j} (donde i y j representan las estaciones en estudio BR, LC, PV, PT y SS). En general, la correlación entre concentraciones para diferentes fracciones de partículas (TSP_i vs. PM_{10j}, donde i=j), en el mismo sitio presentan, una correlación positiva y alta (0,719 a 0,818), lo que indica que las concentraciones de TSP y PM₁₀, posiblemente, deben provenir de fuentes de emisión similares, en nuestro caso, la actividad de la minería del carbón.

La correlación de las concentraciones para una misma fracción, para sitios pareados (TSP_i vs. TSP_j y PM_{10i} vs. PM_{10j}, donde $i \neq j$) presenta correlaciones positivas en todos los casos. En el caso de la correlación de TSP_i vs. TSP_j, se observa una alta correlación en los sitios pareados de BR-LC, BR-PT, BR-PV, LC-PT, LC-PV y PT-PV; con valores de coeficiente de correlación que varía entre 0,584 a 0,796. Para el caso de la corrección PM_{10i} vs. PM_{10j}, a los mismos pares de estaciones de TSP_i vs. TSP_j, se suman los pares BR-SS, LC-SS, PT-SS y PV-SS, lo que implica, que un factor común afecta la concentración de TSP y PM₁₀, que en este caso, el factor común es la actividad minera. La diferencia observada con la estación SS se debería, a que se encuentra ubicada viento arriba, con un menor impacto de las emisiones de la actividad minera y levantamiento de TSP, a lo que sí están expuestas el resto de las estaciones.

La correlación TSP_j - PM_{10i}, se puede apreciar con más detalle en la Figura 36. Las estaciones LC y SS, registran los mayores coeficientes de correlación. En estas estaciones se presentan las mayores y menores concentraciones del estudio.

Se puede analizar que en SS casi el 50% del TSP es PM₁₀, mientras que en las demás estaciones solo del 24 al 28% del TSP es PM₁₀. Esto es indicador del origen del material particulado. En SS la fuente es diferente que en las demás estaciones.

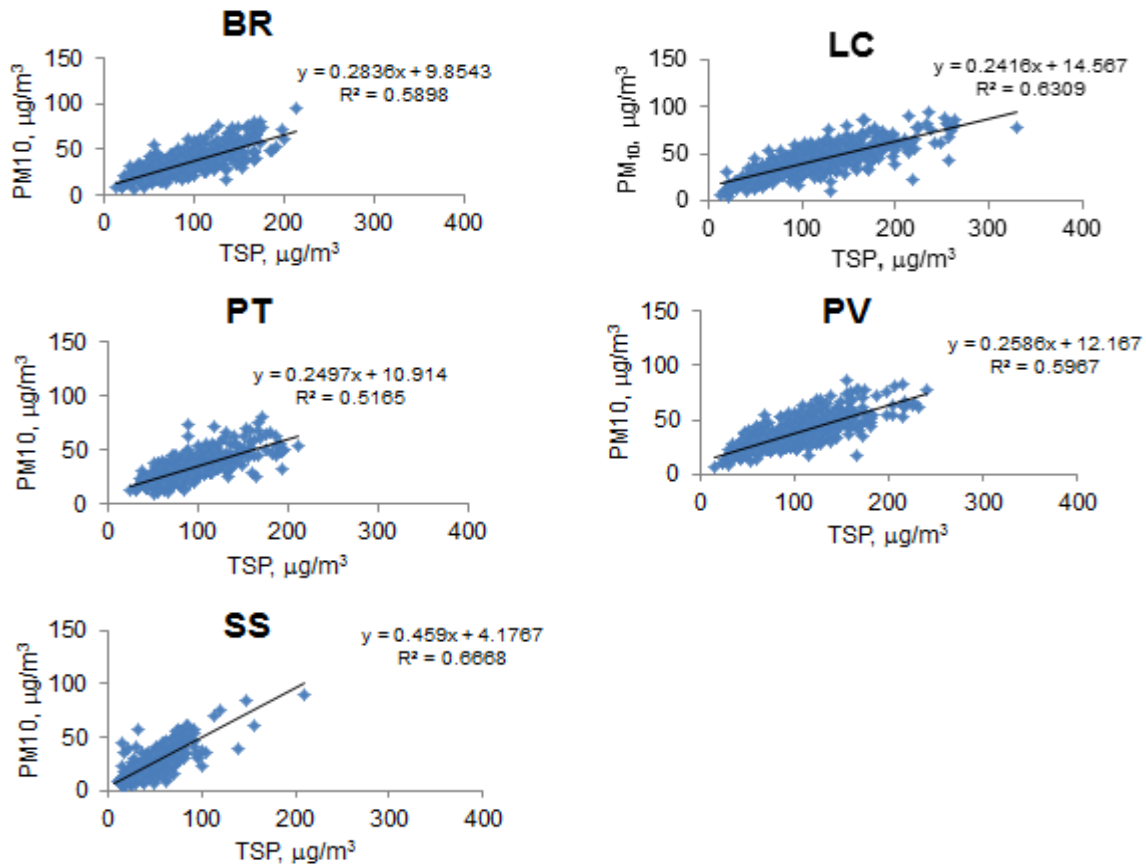


Figura 36. La correlación TSP_i vs. PM_{10i} entre estaciones de monitoreo emparejadas (i y $j = BR$: Barrancas LC : Las Casitas PT : Patilla PV : Provincial, SS : Sol y sombra).

Los coeficientes de correlación de partículas gruesas, en las estaciones BR, LC, PV y PT, indican un factor común que afecta a la concentración de TSP y PM_{10} , que en este caso, puede estar relacionado con la actividad minera.

Los coeficientes de divergencia (COD), se calcularon para describir la heterogeneidad de la concentración relativa, entre los sitios. El COD se define matemáticamente como sigue:

$$COD = \sqrt{\frac{1}{p} \sum_{p=1}^p \left(\frac{x_{ij} - x_{ik}}{x_{ij} + x_{ik}} \right)^2} \quad (16)$$

Donde x_{ij} y x_{ik} representan la concentración de partículas para el día de muestreo

i, en los sitios de muestreo j y k, y p, es el número de observaciones (Wongphatarakul, Friedlander, & Pinto, 1998).

Tabla 19. Coeficientes de correlación de Pearson entre los sitios de TSP_i vs. TSP_j, PM_{10i} vs. PM_{10j} y TSP_i vs. PM_{10i} entre estaciones de monitoreo emparejadas (i y j = BR: Barrancas LC: Las Casitas PT: Patilla PV: Provincial, SS: Sol y sombra).

Estaciones	BR	LC	PT	PV	SS
TSP _i vs. TSP _j					
BR	1				
LC	0.584	1			
PT	0.630	0.654	1		
PV	0.796	0.606	0.626	1	
SS	0.332	0.096	0.290	0.205	1
PM _{10i} vs. PM _{10j}					
BR	1				
LC	0.609	1			
PT	0.677	0.533	1		
PV	0.828	0.580	0.627	1	
SS	0.646	0.418	0.648	0.555	1
TSP _i vs. PM _{10i}					
Todas	0.768	0.794	0.719	0.772	0.818

Los valores de COD, oscilan entre 0 y 1, con valores cero, indicando las mismas concentraciones en ambos sitios y 1, indicando diferentes concentraciones. Los resultados del resumen estadístico de COD para los sitios pareados, aparecen en la Tabla 20, para las concentraciones de TSP y PM₁₀, para todos los períodos bajo estudio.

Los resultados mostraron una uniformidad espacial relativa, para ambas fracciones de partículas, en los sitios emparejados. Los pares SS-BR, SS-LC, SS-PT y SS-PV muestran valores más altos de COD (COD>0.379, para TSP y COD>0.252, para PM₁₀), lo que indica que hay mayores diferencias entre BR, LC, PV y PT, con respecto a SS.

Tabla 20. Coeficiente de divergencia entre TSP y PM₁₀ entre estaciones de monitoreo emparejadas. (BR: Barrancas, LC: Las Casitas, PT: Patilla, PR: Provincial, SS: Sol y sombra).

Pares estaciones	TSP			PM ₁₀		
	Promedio (μgm^{-3})	N (n ^o)	95 % CI (μgm^{-3})	Promedio (μgm^{-3})	N (n ^o)	95 % CI (μgm^{-3})
BR vs. LC	0.196	561	0.186 - 0.207	0.169	472	0.159 - 0.180
BR vs. PT	0.148	443	0.137 - 0.159	0.129	361	0.117 - 0.140
LC vs. PT	0.166	435	0.155 - 0.177	0.160	369	0.147 - 0.173
PV vs. LC	0.166	557	0.156 - 0.176	0.145	484	0.135 - 0.155
PV vs. PT	0.139	439	0.129 - 0.150	0.133	369	0.122 - 0.144
PV vs. BR	0.128	567	0.120 - 0.136	0.102	469	0.093 - 0.110
SS vs. BR	0.379	576	0.364 - 0.394	0.252	474	0.238 - 0.267
SS vs. LC	0.449	569	0.431 - 0.467	0.319	489	0.302 - 0.336
SS vs. PT	0.419	441	0.402 - 0.437	0.267	368	0.250 - 0.285
SS vs. PV	0.425	568	0.408 - 0.442	0.290	485	0.275 - 0.306

4.2.4 Relación y distribución de masas

Esta relación es útil para conocer el porcentaje de partículas PM₁₀, en las partículas suspendidas totales (TSP). Algunos autores lo han utilizado para predecir el número de infracciones a la norma de PM₁₀, utilizando las concentraciones de TSP. En este estudio se analizaron 2342 pares de concentraciones de PM₁₀ y TSP. La Tabla 21, presenta el promedio de las relaciones cada año y el total en el periodo de estudio, (2012-2016) en las estaciones BR, LC, PV, PT y SS. En general, la relación de los promedios de masas varían ente 0,35 a 0,65. Las estaciones BR, LC, PV y PT, presentaron promedios entre 0,44 a 0,47, indicando un comportamiento similar en los años de estudio. La estación SS, presentó los mayores valores del conjunto de datos lo que indica que no hay una fuente determinante en el comportamiento del material grueso (TSP y PM₁₀), ubicada localmente. Es bueno recordar que esta estación sirve de blanco, por estar localizada viento arriba de las operaciones mineras. Este análisis también aporta bases para enfatizar, que las estaciones que están viento abajo de los tajos (BR, LC, PV y PT), son influenciadas por las operaciones mineras debido a que la

difusión de partículas gruesas, depende principalmente de la emisión de fuentes locales.

Tabla 21. Relación de PM_{10}/TSP con el intervalo de confianza del 95% en las estaciones de estudio. (BR: Barrancas, LC: Las Casitas, PT: Patilla, PV: Provincial, SS: Sol y sombra).

Estación	Parámetros	Años					
		2012	2013	2014	2015	2016	2012-2016
BR	Prom.	0,41	0,38	0,40	0,44	0,47	0,42
	Desv. Est.	0.13	0.13	0.11	0.13	0.15	0.14
	N	62	96	99	116	111	484
	CI _{95%}	0,41± 0.03	0,38±0.03	0,40±0.02	0,44±0.02	0,47±0.03	0,42±0.01
LC	Prom.	0.43	0.38	0.39	0.40	0.44	0.41
	Desv. Est.	0.20	0.13	0.10	0.12	0.13	0.13
	N	57	97	113	112	116	495
	CI _{95%}	0,43±0.05	0,38±0.03	0,39±0.02	0,40±0.02	0,44±0.02	0,41±0.01
PT	Prom.	0.36	0.35	0.36	0.37	0.44	0.38
	Desv. Est.	0.11	0.11	0.09	0.09	0.13	0.11
	N	54	62	52	95	103	366
	CI _{95%}	0,36±0.03	0,35±0.03	0,36±0.02	0,37±0.02	0,44±0.03	0,38±0.01
PV	Prom.	0.37	0.38	0.39	0.42	0.44	0.41
	Desv. Est.	0.09	0.11	0.10	0.12	0.12	0.11
	N	62	88	107	116	118	491
	CI _{95%}	0,37±0.02	0,38±0.02	0,39±0.02	0,42±0.02	0,44±0.02	0,41±0.01
SS	Prom.	0.52	0.57	0.65	0.55	0.59	0.58
	Desv. Est.	0.21	0.14	0.34	0.12	0.15	0.21
	N	58	95	119	117	117	506
	CI _{95%}	0,52±0.05	0,57±0.03	0,65±0.06	0,55±0.02	0,59±0.03	0,58±0.02

De esta forma puede inferirse, que el material grueso TSP, capturado en las estaciones de estudios, depende significativamente de la masa que le aporta las partículas PM_{10} . También se puede afirmar, que la no variabilidad de las relaciones de material grueso entre las estaciones, puede ser influenciada por una fuente con las mismas características. Se ha reportado que cuando no existen grandes diferencias

entre las mediciones simultáneas de PM_{10} y TSP, se atribuyen principalmente a las contribuciones de la corteza terrestre. Conclusiones similares, se dieron en las relaciones de PM_{10}/TSP y fueron reportadas por Huertas et al., (2012) y Angulo et al., (2011), en minas de carbón cercanas y con operaciones similares al Cerrejón.

4.2.5 Tendencias a largo plazo de TSP y PM_{10}

Las estimaciones de las tendencias a largo plazo, se realizaron, basadas en el estimador de Theil-Sen, para cada una de las estaciones en estudio y para el periodo 2012-2016.

En la Tabla 22, se resumen las tendencias, sin tener en cuenta la estación climática. En general, los resultados muestran que para TSP, no existe una tendencia significativa, a un nivel de confianza del 90%; teniendo en cuenta que los intervalos de confianza incluyen pendiente cero. Sin embargo, para la estación SS, se observa una tendencia significativa creciente a un nivel de confianza del 90%, con un valor de aumento porcentual por año de $5,311 \text{ \%año}^{-1}$ ($IC_{95\%}$: $0,495-10,06 \text{ \%año}^{-1}$). Las concentraciones de PM_{10} , muestran tendencias significativas crecientes, para las estaciones de PT, BR – al nivel de confianza del 99%- y SS - al nivel de confianza del 99.9 %. Con valores de entre $6,163$ a $7,733 \text{ \%año}^{-1}$. Por el contrario, para las estaciones de LC y PV, no se evidencian tendencias significativas, a un nivel de confianza del 90%. Se ha de tener en cuenta que 3 de las 5 estaciones en estudio, muestran tendencias hacia el aumento de las concentraciones de PM_{10} , por lo que se debe tener en cuenta para el desarrollo de estrategias, en orden a evitar el incremento progresivo, de las concentraciones que pudieran llevar a posibles impactos negativos, en los ecosistemas y/o salud de las personas, a futuro. El aumento en la estación SS, puede deberse a la utilización de una vía destapada de acceso público viento arriba de la estación.

Tabla 22. Resumen del análisis de la tendencia temporal, utilizando el método TheileSen, sin estación climática. La pendiente en %/año. El intervalo de confianza del 95% de la pendiente y la tendencia y el valor de p, que indican resultados estadísticos (BR: Barrancas, LC; Las Casitas, PT: Patilla, PV: Provincial, SS: Sol y sombra).

Estaciones	TSP			PM ₁₀		
	Pendiente (%/año)	95% CI (%/año)	p	Pendiente (%/año ¹)	95% CI (%/año)	p
BR	2,91	-0,87 - 7,79	> 0,1	7,73	2,24 - 12,6	< 0,001
LC	-2,46	-5,36 - 0,84	> 0,1	-1,18	-3,16 - 3,01	> 0,1
PT	0,93	-2,18 - 4,10	> 0,1	6,16	1,90 - 10,49	< 0,001
PV	-2,77	-4,88 - 0,43	< 0,1	1,88	-1,92 - 6,50	> 0,1
SS	5,31	0,50 - 10,06	< 0,1	6,91	1,21 - 12,80	< 0,01

4.2.6 Efectos de las variables meteorológicas

Las variables meteorológicas observadas, en promedio, para las estaciones con sensores PV, BA y LC son: temperatura de 29 °C (CI_{95%}: 27-32), humedad relativa de 65% (CI_{95%}: 62-68%); precipitaciones anuales de 690 mm (CI_{95%}: 620 – 690 mm) y velocidad de viento es de 3 ms⁻¹ (CI_{95%}: 1-5 ms⁻¹). Un análisis ANOVA mostró que no existen diferencias significativas a un 95% de intervalo de confianza entre las estaciones, para cada una de las variables meteorológicas. Esto implica que el área no presentaría diferentes rasgos meteorológicos en cada estación, sino más bien el comportamiento del tiempo en las estaciones, es similar.

La Tabla 23, muestra el coeficiente de correlación de Pearson entre TSP, PM₁₀ y las variables meteorológicas (temperatura, humedad relativa, precipitación y velocidad del viento). Se encontró una correlación negativa entre TSP, PM₁₀, con la humedad relativa y las precipitaciones. Los coeficientes de correlación para la humedad relativa, varían en un rango de entre -0,044 a -0,323 y -0,088 a -0,210 para TSP y PM₁₀, respectivamente. En el caso de las precipitaciones, los coeficientes varían entre -0,191 a -0,248 y -0,138 a -0,186 para TSP y PM₁₀, respectivamente. En el caso de la temperatura tanto para TSP y PM₁₀, la correlación es positiva y tiene una variación que va entre 0,162 a 0,200 y 0,152 a 0,334, respectivamente. Se cree que estas correlaciones se deben, a los efectos de la humedad relativa/precipitaciones y de la

temperatura, en la remoción por deposición húmeda por lluvia y deposición seca, obtenida por rocío.

Tabla 23. Análisis de correlación de Pearson entre el TSP, PM₁₀ vs temperatura (T), humedad relativa (HR) precipitaciones y velocidad de viento, para cada estación en el período 2012-2016. (BR: Barrancas, LC: Las Casitas y PV: Provincial).

Estaciones	Variables meteorológicas			
	T	HR	Precipitaciones	Velocidad del viento
	°C	%	Mm	m/s
	TSP			
BR	0.200	-0.323	-0.223	0.620
LC	0.162	-0.132	-0.191	0.356
PV	0.173	-0.044	-0.248	0.512
	PM ₁₀			
BR	0.334	-0.210	-0.155	0.344
LC	0.289	-0.168	-0.138	0.219
PV	0.152	-0.088	-0.186	0.453

Al analizar la correlación entre la velocidad del viento y las concentraciones de TSP y PM₁₀, vemos que existe una correlación positiva que varía entre 0,356 a 0,620 y 0.219 a 0,453, respectivamente. La velocidad del viento es importante en el estudio de las concentraciones de partículas, ya que es el factor principal que determina el transporte y dispersión de las partículas, a las diferentes zonas. Las TSP y PM₁₀, pueden ser dispersadas a mayor velocidad de vientos. Las correlaciones observadas con la temperatura, humedad relativa y velocidad del viento, con partículas atmosféricas, han sido reportadas por otros investigadores.

La Figura 37, muestra, el gráfico polar bivariado para las concentraciones medias de TSP y PM₁₀, para los sitios en estudio que cuentan con información meteorológica, con sensores de velocidad y dirección del viento. La opción polarPlot, en Openair, se utilizó para graficar esta información. Se observan altas concentraciones de TSP y PM₁₀

en condiciones de viento mayores a 2 m/s, con viento predominante desde el NEE, NNE, NE y E, para las estaciones de PV, BR y LC, respectivamente.

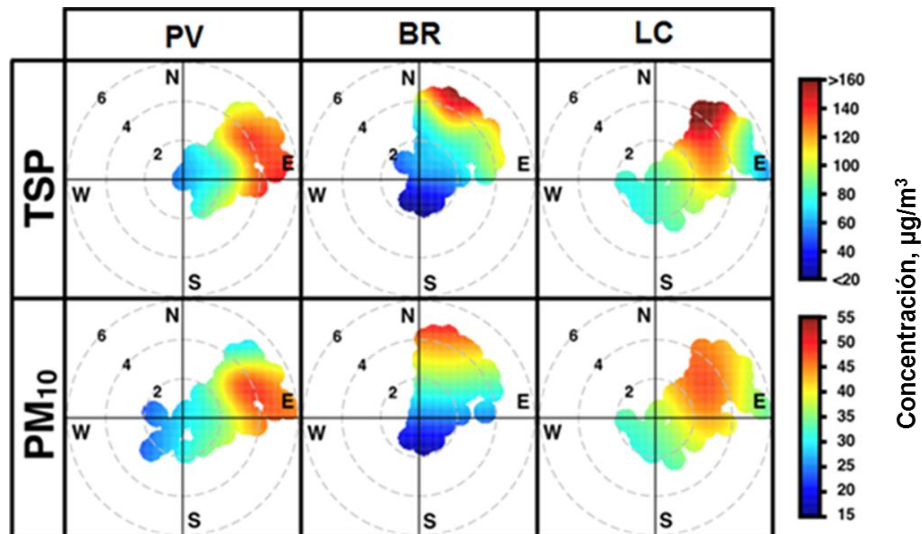


Figura 37. Diagrama polar bivalente de las concentraciones de PM_{10} y TSP ($\mu g/m^3$), en la mina de El Cerrejón en el período 2012 - 2016 (BR: Barrancas, LC: Las Casitas; PT: Patilla).

La estación LC, que registro los valores más altos de TSP y PM_{10} , muestra aporte desde las direcciones NNE, NE y E, entre velocidades del viento 2 a 5 m/s, para los dos contaminantes. Los máximos promedios, se observan en la dirección NE. Este aporte se relaciona con las actividades mineras de los pits cercanos: PATp, 100p y OREp. Por lo general, estas actividades de emisión de material particulado en los pit, se relaciona con: vías de acarreo, cargue de carbón y material estéril y las emisiones desde tubo de escape de los vehículos. Menores son los promedios cuando la dirección es E. En esta dirección, el aporte se relaciona, solo con las actividades del tajo COMp. Los rangos de velocidad del viento indican aporte de fuente local. La estación BR, muestra aporte desde las direcciones NNE y NE, entre velocidades del viento 4 a 5 m/s, para los dos contaminantes. Este aporte se relaciona directamente, con las actividades mineras del pit PATp, ubicado al nornordeste de la estación y aporte menor de pit 100p, ubicado al noreste de la estación. La estación PV, muestra aporte desde las direcciones NE y E, entre velocidades del viento 2 a 5 m/s, para los dos contaminantes. Este aporte se

relaciona directamente, con las actividades mineras del pit PATp, ubicado al noreste de la estación y aporte menor de pit COMp, ubicado al este de la estación. La Figura 37, muestra un comportamiento coherente, entre los niveles máximos de los promedios de TSP y PM10 y la ubicación de los pits de operación.

La figura 38, muestra el gráfico polar bivariado, para las concentraciones medias de TSP y PM₁₀, para los sitios en estudio, donde no hay sensores y la información meteorológica de velocidad y dirección del viento, fueron estimadas con el modelo CALMET. Se observaron altas concentraciones de TSP y PM₁₀, en condiciones de viento mayores a 2 m/s para la estación PT. Esto indica, al igual que en otras estaciones, que las emisiones, son desde fuentes cercanas. La estación SS registra bajas concentraciones de TSP y PM₁₀, cuando se registran vientos del NE mayores a 3 m/s, lo cual sugiere una influencia no significativa de fuentes regionales viento arriba, de la actividad minera.

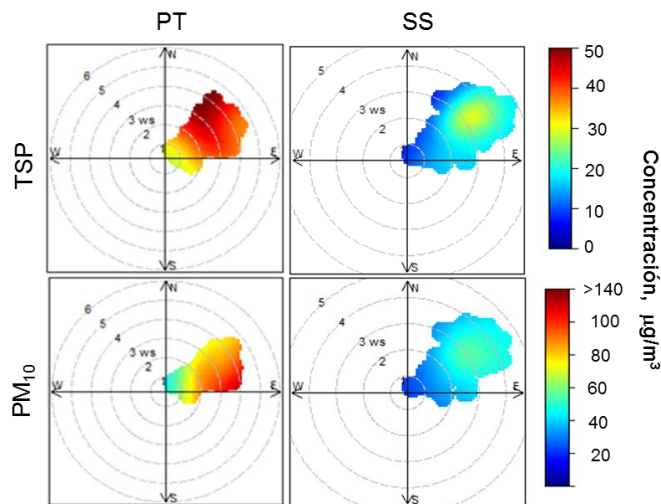


Figura 38. Diagrama polar bivalente de las concentraciones de PM₁₀ y TSP ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en la mina de El Cerrejón en el período 2012 - 2016 (PT: Patilla, SS: Sol y sombra).

La estación PT está influenciada por las actividades mineras de los tajos LPUy y TABp (ver Figura 15). A las condiciones de vientos estimadas en esta estación, también hay alta probabilidad que el aporte de TSP y PM₁₀ se origine, en los tajos ubicados más al norte de la mina. Investigaciones, han demostrado que las partículas tienen la mayor concentración cuando están cerca de las fuentes. Para el caso

específico de las minas a cielo abierto, la de mayor impacto son las comunidades adyacentes (Aneja et al., 2012; Chaulya, 2004).

En la Figura 38, se puede observar que las estaciones PT y SS, con datos meteorológicos estimados, conserva el mismo comportamiento de las estaciones graficadas en la Figura 38. Esto comprueba que los resultados concluidos en el análisis meteorológico, son coherentes con el comportamiento de las concentraciones de material particulado.

En este estudio, se utilizó el análisis el análisis de función de probabilidad condicional (CPF), para identificar los intervalos que están dominados por altas y bajas concentraciones. La Figura 39, muestra las concentraciones de PM_{10} , en los percentiles $< 25^{th}$ y $> 75^{th}$. El percentil 25 corresponde a las concentraciones entre, 30,25 y 25,00 $\mu g/m^3$ y el percentil 75 corresponde a los concentraciones entre, 48,44 y 52,00 $\mu g/m^3$, para las estaciones, PV, BR y LC, respectivamente. Los resultados muestran para el percentil 75, en las tres estaciones, una clara indicación de mayores probabilidades de concentraciones desde el NE, es decir, en la dirección de las actividades mineras, lo que indica aporte significativo de las operaciones industriales.

El percentil 25, muestra las probabilidad de contribución en las direcciones SE y SO, debido a fuentes locales, ubicadas viento arriba de las operaciones mineras. Esto indica un aporte de material particulado PM_{10} , desde las poblaciones donde están asentadas las estaciones PV, BR y LC.

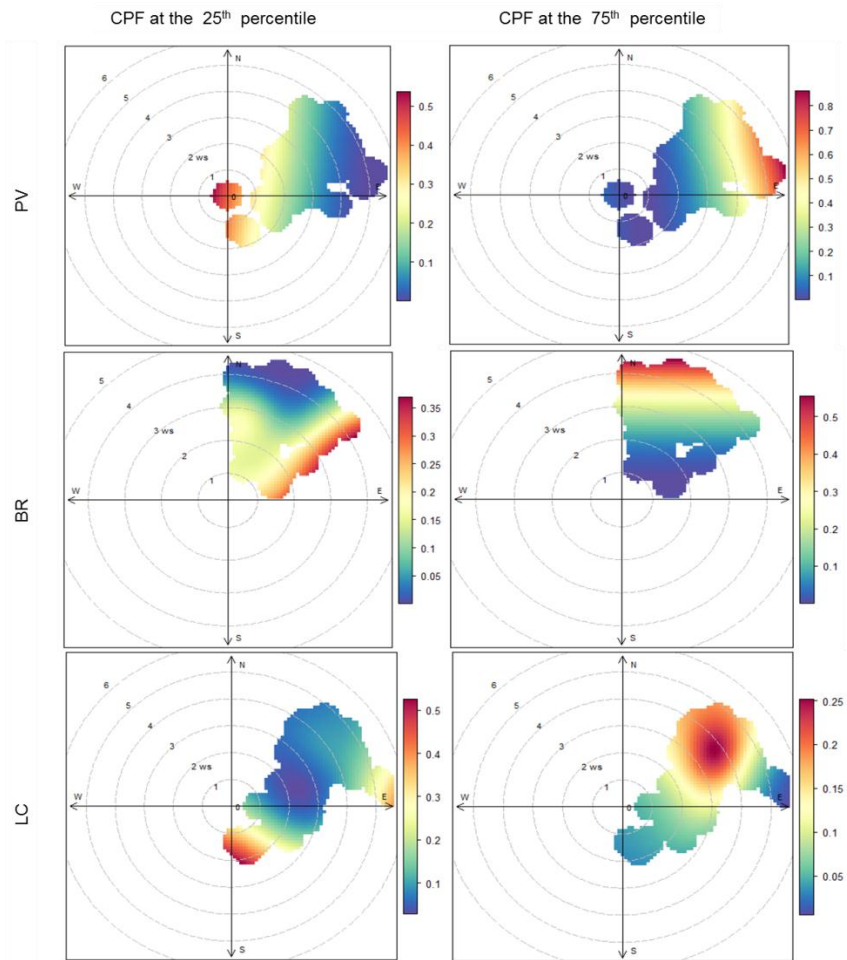


Figura 39. CPF de las concentraciones de PM_{10} en los sitios de muestreo Provincial (PV), Barrancas (BR) y La Casitas (LC) en las concentraciones del 25^o y 75^o percentiles.

4.2.7. Cumplimiento de la norma Nacional e Internacional

A nivel mundial, cada estado define límites permisible o estándar de calidad de aire para material particulado PM_{10} y TSP. En el caso de las partículas PM_{10} , cuando la exposición es lo suficientemente larga, hay evidencias que sus niveles causan síntomas de infecciones respiratorias e irritaciones y también puede causar enfermedades pulmonares, cardiovasculares y cáncer de pulmón (WHO, 2013). La organización mundial de la salud establece niveles de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ promedio de 24 horas y $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ como promedio anual. En Colombia la Resolución 610 de 2010, establece los niveles

máximos permisibles a condiciones de referencia, para contaminantes criterio, entre ellos PM₁₀ y TSP de. Esta norma 100 µg/m³, como promedio anual y de 300 µg/m³, como promedio diario para TSP. Para el PM₁₀, establece 50 µg/m³ para promedio anual y 100 µg/m³ para promedio de 24 horas (MADS, 2010a).

La Tabla 24, contiene las estadísticas descriptivas de los conjuntos de datos PM₁₀ y TSP. Los datos incluyeron el número de días en que las concentraciones de PM₁₀ y TSP superaron el límite de la guía de WHO y La norma colombiana para promedios diarios y anuales.

Tabla 24. Promedios anuales de material particulado PM₁₀ y TSP en cada estación.

TSP					
Año	BR	LC	PT	PV	SS
2012	69,08	96,21	89,01	92,68	32,40
2013	80,63	109,64	86,41	94,76	33,52
2014	83,89	97,10	85,55	92,36	37,51
2015	88,05	100,40	106,34	95,30	43,78
2016	71,79	85,46	76,56	79,63	36,41
PM ₁₀					
2012	28,57	40,63	31,01	36,01	17,82
2013	30,13	41,15	30,33	35,28	21,07
2014	36,67	40,12	30,32	38,66	25,37
2015	39,78	42,12	41,10	41,71	26,59
2016	35,25	40,80	34,79	36,75	22,83

La Tabla 24, muestra que los niveles de TSP (100 µg/m³), de la norma colombiana se superan en la estación LC, los años 2013 y 2015, en la estación PT en el año 2015. Las estaciones BR, PV y SS; no superan la norma en mención en el periodo de estudio (2012 - 2016). Los mayores promedios anuales se alcanzaron en el año 2015, donde dos estaciones (LC y PT) superaron la norma anual. Para el material particulado PM₁₀, el análisis estadístico de los promedios muestra que no fueron superados el nivel diario (100 µg/m³) y el nivel anual (50 µg/m³). Todos los promedios de PM₁₀, en las estaciones BR, LC, PT, PV, superan el nivel anual (20 µg/m³) de la guía

de la Organización Mundial de la Salud (GDL-WHO), en el periodo 2012-2016. Comparando los resultados, con el promedio diario de la OMS ($20 \mu\text{g}/\text{m}^3$), el análisis muestra excedencia del 13%, 25%, 11%, 20% y el 4% en las estaciones BR, LC, PT, PV y SS, respectivamente. Los promedios de las concentraciones de TSP, en las dos temporadas climáticas, mostraron excedencia de los límites anuales de TSP en la época seca en las estaciones LC y PV. La estación LC también mostró excedencia en la época de lluvia. Las concentraciones PM_{10} aunque aumentan los promedios en época seca, no superan los límites diario ($150 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y anual ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$). La superación de la norma colombiana solo es significativa en TSP.

Aunque la PM_{10} es la medida más ampliamente reportada y también, el indicador de relevancia para la mayoría de los datos epidemiológicos, las TSP, se convierten en un indicador de contaminación del aire, en zonas industriales y es regulada por la norma colombiana. La Tabla 6, muestra las concentraciones de PM_{10} y TSP en minas de carbón, sitios cercanos a minas de carbón y la concentración en centros urbanos. Se puede observar que los promedios de las concentraciones de PM_{10} , en la zona de Cerrejón, se encuentran en el rango menor de los resultados mostrados en la tabla 25. Se observan concentraciones en el rango de las zonas residenciales cercanos a minas de carbón, en Kozani, Greece ($20 - 35 \mu\text{g}/\text{m}^3$); Jharia coalfield, India ($21 - 101 \mu\text{g}/\text{m}^3$); Zonguldak, Turkey ($12 - 200 \mu\text{g}/\text{m}^3$); Roda, VA, USA ($19 - 219 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Sin embargo, la concentración se encuentra muy por debajo de los sitios industriales de Lakhanpur, India ($103 - 426 \mu\text{g}/\text{m}^3$); Padmapur, Chandrapur, India ($240 \mu\text{g}/\text{m}^3$); Pingdingshan, China ($265 - 1066 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y Jharia coalfield, India ($473 - 780 \mu\text{g}/\text{m}^3$). En el caso de TSP, las concentraciones reportadas en literatura son más limitadas. Estas, se encuentran en el rango bajo de los niveles observados en las zonas residenciales de Jharia coalfield, India ($93 - 452 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y Lakhanpur, India ($72 - 497 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y muy por debajo de las concentraciones observadas en las zonas industriales de Lakhanpur, India ($339 - 800 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y Jharia coalfield, India ($2201 - 3724 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Respecto de la comparación con zonas urbanas, se puede observar que las concentraciones de PM_{10} de Cerrejón, se encuentran en el rango de las concentraciones observadas en las ciudades de Buenos Aires, Argentina ($26 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Sao Paulo, Brazil ($35 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Medellín, Colombia ($45 \mu\text{g}/\text{m}^3$)

³). Así mismo, se encuentra por debajo de las concentraciones observadas en las ciudades de Caracas, Venezuela ($47 \mu\text{gm}^{-3}$) Bogotá, Colombia ($52 \mu\text{gm}^{-3}$) Santiago, Chile ($64 \mu\text{gm}^{-3}$) Lima, Peru ($88 \mu\text{gm}^{-3}$) y Beijing, China ($108 \mu\text{gm}^{-3}$).

Tabla 25. Concentraciones de PM_{10} y TSP en áreas cercanas a minería de carbón en todo el mundo.

Sampling site	PM_{10} *(μgm^{-3})	TSP **(μgm^{-3})	Observation	Reference
<i>These study</i>				
yacimiento de carbón el Cerrejón	23-41	41-111	2012-2016 average.	<i>These study</i>
<i>Close to coal-fields or mines</i>				
Jharia coalfield, India (industrial)	473 – 780	2201 – 3724		(Ghose and Majee, 2007)
Ghugus, Wani, India (industrial)	372 *	-		(George et al., 2013)
Padmapur, Chandrapur, India (industrial)	240 *	-		(George et al., 2013)
Western Turkey (industrial)	1848 *	-		(Onder and Yigit, 2009)
Jharia coalfield, India (residential)	21 - 101	93 - 452		(Ghose and Majee, 2007)
Lakhanpur, India (residential)	41 – 172	72 – 497		(Chaulya, 2004)
Lakhanpur, India (industrial)	103 - 426	339 - 800		(Chaulya, 2004)
Zonguldak, Turkey (residential)	12 - 200	-		(Tecer et al., 2008)
Roda, VA, USA (residential)	32 – 470	-		(Aneja et al., 2012)
Kozani, Greece (residential)	20 – 35	-		(Tolis et al., 2014)
<i>Urban centers</i>				
Buenos Aires, Argentina	26	-	2015; 3 stations, residencial commercial	http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/databases/cities/en/
Sao Paulo, Brazil	35	-	2014, 24 stations,	
Medellin, Colombia	45	-	2014, 5 stations, urban/suburban background	
Caracas, Venezuela	47	-	2012, 2 station	
Bogota, Colombia	52	-	2014, 10 stations, urban background/urban traffic	
Santiago, Chile	64	-	2014, 10 stations	
Lima, Peru	88	-	2013, 5 stations	
Beijing, China	108	-	2013	

* Media aritmética

**Media geometrica

Conclusiones

La distribución anual de las concentraciones medias mensuales de partículas gruesas TSP y PM₁₀, en la mina el Cerrejón es bimodal, con el pico más alto en abril y el segundo más alto en diciembre. La igualdad en el comportamiento entre los picos en cuanto a las concentraciones de TSP y PM₁₀, indica que las emisiones de polvo son de fuentes similares y locales, debido a que la difusión de partículas gruesas, depende principalmente, de la emisión de fuentes locales. Esta conclusión se apoya en el hecho de que la velocidad del viento que más predomina es del NE y sus promedios son relativamente bajos (Promedio de 3 m/s, CI_{95%}, 1-5 m/s); de esta manera se reduce la difusión del viento y las partículas gruesas, se distribuyen localmente.

El efecto de las diferentes variables meteorológicas sobre las concentraciones de TSP y PM₁₀, son claramente diferentes y muestran variaciones anuales claras. De todos los elementos meteorológicos estudiados, la velocidad del viento se correlaciona particularmente bien con las concentraciones de material grueso. La velocidad del viento es importante en el estudio de las concentraciones de partículas ya que es el factor principal que determina el transporte y dispersión de las partículas, a las diferentes zonas.

Las concentraciones medias de partículas gruesas TSP y PM₁₀ muestran para un percentil 75th, claramente mayores probabilidades de altas concentraciones, en la dirección de las actividades mineras. Lo que indica, un aporte significativo de las operaciones industriales, pero también se observa probabilidades de aporte de fuentes locales, ubicadas viento arriba de las operaciones mineras.

Tres de las cinco 5 estaciones, mostraron tendencias hacia el aumento de las concentraciones de PM₁₀. Estos resultados pueden servir de aviso para el desarrollo de estrategias en orden, para evitar el incremento progresivo de las concentraciones, que pudieran llevar a posibles impactos negativos en los ecosistemas y/o salud de las personas, a futuro.

Los niveles de TSP, superan la norma colombiana ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$) en la estación LC, los años 2013 y 2014, en la estación PT en el año 2015. Las estaciones BR, PV y SS; no superan la norma en mención en el periodo de estudio (2012 - 2016). Los mayores promedios anuales se alcanzaron en el año 2015, donde se presentó el fenómeno El niño. Para el material particulado PM_{10} , el análisis estadístico de los promedios muestra que no fueron superados el nivel diario ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y el nivel anual ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Todos los promedios en las estaciones BR, LC, PT, PV, superan el nivel anual ($20 \mu\text{g}/\text{m}^3$) de la guía de la Organización Mundial de la Salud (GDL-WHO), en el periodo 2012 -2016. El análisis de PM_{10} también muestra excedencia del promedio diario de la Organización Mundial de la Salud ($20 \mu\text{g}/\text{m}^3$) en el 13%, 25%, 11%, 20% y el 4%, en la estaciones BR, LC, PT, PV y SS. El PM_{10} no supera la norma colombiana en promedio diario. Sin embargo, su tendencia va en aumento, al igual que el TSP.

4.3 COMPOSICION QUIMICA DEL MATERIAL PARTICULADO PM_{10} EN LA MINA EL CERREJON.

Para determinar la composición química del material particulado PM_{10} en la zona minera el Cerrejón, se aplicaron diferentes métodos de análisis, dependiendo del elemento a determinar y las características del filtro utilizado en el muestreo. Los métodos analíticos utilizados fueron: La metodología de fluorescencia de rayos X con energía dispersiva (XRF), para los filtros de teflón de 47 mm, utilizados para el muestreo en fuentes (muestreador MiniVol TAS). La técnica de espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), para los filtros de cuarzo de 254 x 203 mm, utilizados en el muestreo de receptores; la técnica de cromatografía iónica para el análisis de cationes y aniones, para los filtros de cuarzo y teflón en fuentes y receptores; el método termo/óptico IMPROVE_A, para determinar la concentración de carbono orgánico (CO) y el carbono elemental (EC), en los filtros de cuarzo y teflón y, finalmente la técnica de medición de la absorción de la luz para medir black carbón y UVPM como, indicador de compuestos orgánicos aromáticos en los filtros de teflón, utilizados en las muestras de fuentes. Se analizaron 210 muestras de PM_{10} entre las cinco estaciones BR, LC, PT, LC y SS y 28 muestras de PM_{10} , en los sitios utilizados como muestreo de fuentes.

4.3.1 Concentración partículas PM₁₀ en equipos sin escobillas.

Como se informó en la sección 3.5 de este documento, se adquirieron 5 equipos PM₁₀ de la misma marca Tisch Environmental, modelo TE-6070DV-BL. Estos equipos, se ubicaron en las cinco estaciones seleccionadas en el estudio y trabajaron simultáneamente con los equipos de la red. Con los equipos modelo TE-6070DV-BL, al no tener escobillas, se evitó la recolección de fracciones de elementos carbonáceos de las emisiones del motor del equipo. Los filtros colocados en estos equipos, se tomaron para la caracterización de las diferentes especies químicas, definidas en la investigación.

La Tabla 26, presenta las concentraciones promedio, el número de muestreo, la desviación estándar, los valores máximos y mínimos y el intervalo de confianza en cada estación; al igual que en la matriz de todos los datos. Estos equipos trabajaron con las mismas características de operación, establecidas por el fabricante.

Tabla 26. Concentraciones promedio, la desviación estándar, los valores máximos y mínimos y el intervalo de confianza en cada estación, al igual que en la matriz de todos los datos. Equipos Hi-Vol 6070 DV-BL.

Estación	N	Promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Desviación Estándar ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Máximo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Mínimo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CI _{95%}
SS	50	20,69	9,16	38,37	5,55	2,53
LC	33	53,72	20,64	95,03	2,26	7,01
BR	51	41,98	17,53	89,06	12,15	4,78
PT	49	40,71	27,43	99,34	0,86	7,64
PV	27	30,99	15,83	74,29	10,88	5,94
Todas	210	37,96	23,01	99,34	0,86	3,14

El promedio general en todas las estaciones fue de $37,96 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (CI_{95%}, 34,82 – 41,10);, con desviación estándar de $23,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$. La estación LC presentó el mayor promedio de PM₁₀ con $53,72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (CI_{95%}, 46,28 – 61,15) y desviación estándar de $20,64 \mu\text{g}/\text{m}^3$, seguido de la estación BR, con promedio de $41,98 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (CI_{95%}, 37,19 –

46,77) y desviación estándar de 17,53 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; PT con promedio de 40,71 ($\text{CI}_{95\%}$, 33,46 – 48,74) y desviación estándar de 27,43 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; PV con promedio de 30,99 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ($\text{CI}_{95\%}$, 25,05 – 36,93) y desviación estándar de 15,83 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; finalmente, la estación SS con el promedio más bajo de 20,69 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ($\text{CI}_{95\%}$, 18,16 – 23,21) y desviación estándar de 9,16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Los promedios de PM_{10} , usando los equipos 6070 DV-BL en comparación con el equipo convencional (Hi-Vol 6070), fueron mayores en las estaciones LC (57,14 > 40,98 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), BR (41,98 > 34,79 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) y PT (40,91 > 34,49 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), a diferencia de las estaciones PV (38,00 > 30,99 $\mu\text{g}/\text{m}^3$); SS (23,39 > 20,69 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), donde el promedio de las mediciones con el equipo convencional fue menor. Esta diferencia se puede explicar en parte, en relación a que los filtros de los equipos sin escobillas fueron enviados a Estado Unidos y en el viaje ganaron masa. Esto se comprobó pesando los filtros testigos que se enviaron todos los meses. En promedio ganaron 6,23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en masa, que fueron restados en los cálculos. Aun así, fueron mayores los promedios en los equipos sin escobillas. Sin embargo, el análisis ANOVA entre los promedios pareados de las cinco estaciones, arrojó no diferencias significativas ($P = 0,50$) entre las medias de las concentraciones de PM_{10} , medidas por ambos equipos. La Figura 40, muestra la serie de tiempo en el periodo de estudio entre los dos equipos en las cinco estaciones.

Se puede observar en la Figura 40, mayores concentraciones en el equipo sin escobilla ($\text{PM}_{10}\text{DVBL}$), utilizado para la caracterización de muestras de PM_{10} , que en el equipo convencional (PM_{10}), utilizado en la Red de Calidad de Aire del Cerrejón. También se observa que para los dos equipos, el comportamiento de las partículas PM_{10} es similar, en el periodo de estudio. Mayores concentraciones en la época seca y disminuye sus concentraciones en la época de lluvia. Es preciso recordar, que los equipos estaban en las mismas coordenadas y trabajaron simultáneamente.

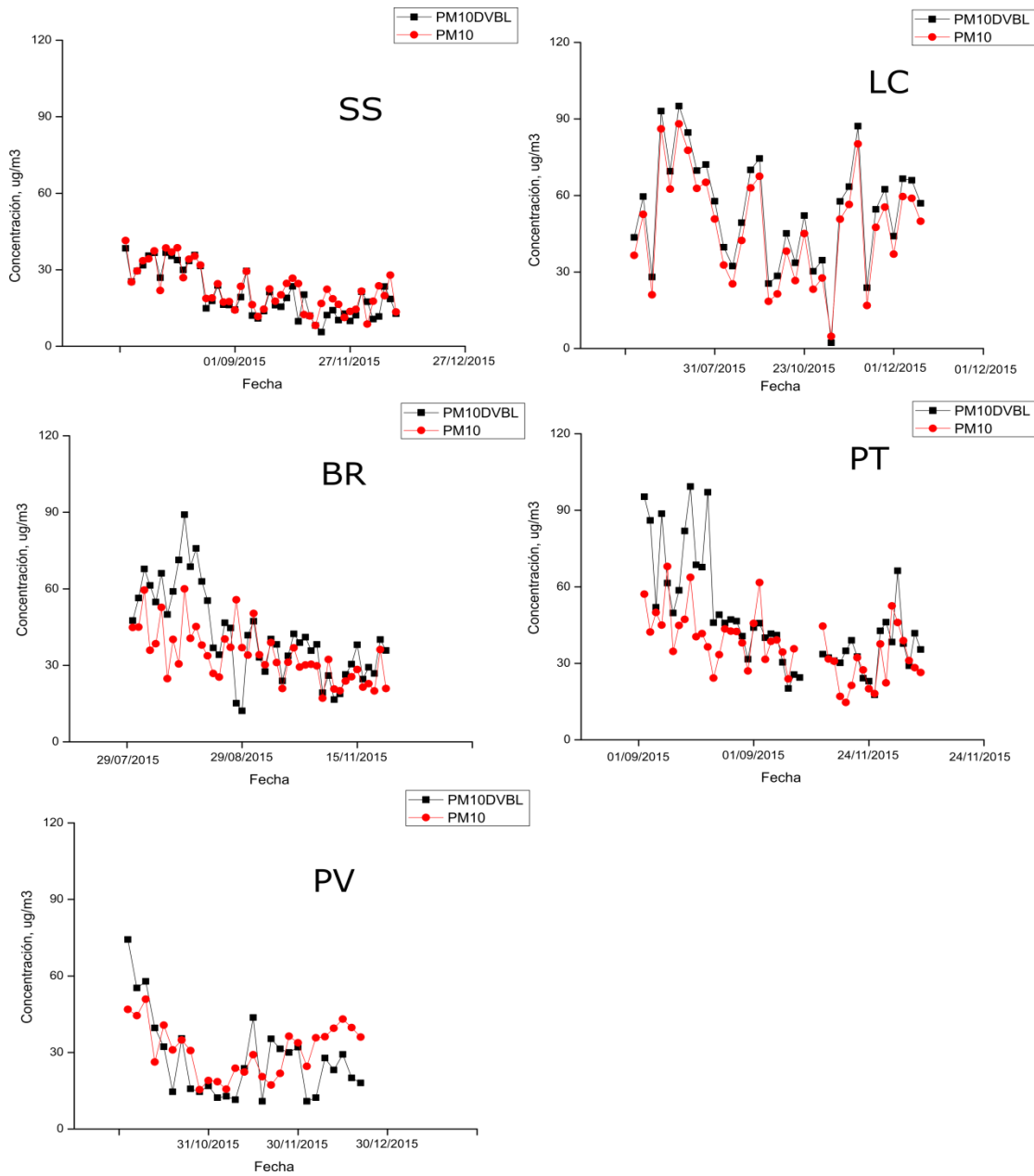


Figura 40. Serie de tiempo entre las concentraciones de PM_{10} medidos por los equipos Hi-Vol 6070-DVBL y Hi-Vol 6070, en las cinco estaciones (SS, LC, BR, PT PV).

Los coeficientes de correlación de Pearson entre los equipos PM10DVBL y PM10 (convencional), mostraron correlación positiva entre 0,317 y 0,626. Se presentó mayor correlación en la estación SS ($r^2 = 0,625$), seguido de la estación BR ($r^2 = 0,391$), PV ($r^2 = 0,363$), PT ($r^2 = 0,325$) y la de menor correlación LC ($r^2 = 0,317$).

4.3.2 Composición elemental del material particulado PM₁₀

En esta sección, se presentan los resultados relacionados con la caracterización química de las muestras del material particulado PM₁₀, en los receptores. El conjunto de muestras, fueron obtenidas entre julio y diciembre del 2015, según el cronograma del proyecto. El muestreo de PM₁₀ en las estaciones BR, LC, PT, LC y SS, ubicadas en la zona de explotación minera el Cerrejón, se llevó a cabo con equipos muestreadores de alto volumen (Hi-Vol) TE-6070 DVBL, (sin escobillas en el motor). Los equipos fueron ubicados simultáneamente con los equipos de la red de calidad del aire del Cerrejón.

Como se ha mencionado anteriormente, con la aplicación de la técnica ICP-MS para el análisis químico de partículas PM₁₀, se determinó la presencia de 32 elementos en los filtros de cuarzo. Inicialmente se contempló analizar 42 elementos. Sin embargo, la concentración de muchos de ellos fueron con valor menor o cercana al límite de detección, o el error asociado a la técnica de análisis es superior al valor encontrado. Las Tablas 27 y 28 presentan el promedio, la desviación estándar los valores máximos, los valores mínimos y los intervalos de confianza de las concentraciones diarias (ng/m³), de los elementos químicos presente en las partículas PM₁₀, en las cinco estaciones (BR: Barrancas, LC: Las Casitas, PT: Patilla, PV: Provincial, SS: Sol y sombra), de la mina el Cerrejón utilizadas en el estudio. Se pueden observar diferencias con relación a las concentraciones de los elementos encontrados en las partículas PM₁₀. Estas diferencias en los promedios de las concentraciones, permiten su agrupación para su estudio. Según el nivel de concentración, estos elementos se han clasificados en tres grupos: a) elementos mayoritarios (Na, Mg, Al, K, Ca), con promedios de concentraciones entre 100 a 1900 ng/m³; b) elementos intermedios (Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ba), con promedios de concentraciones entre 1 a 100 ng/m³; c) elementos minoritarios (Li, Be, V, Ni, Co, Ga, As, Se, Sr, Rb, Mo, Cd, Ag, In, Sb, Cs, Hg, Ti, Pb, Bi, U), con promedios de concentraciones < de 1 ng/m³.

En porcentaje de masa, los elementos mayoritarios suman el 96,28%, seguido de los intermedios con el 3,35% y los minoritarios con el 0,37%. De los elementos

mayoritarios, el Na tiene una participación en masa de 61%. En los elementos intermedios, el Fe, Ba y Mn, acumulan una masa del 90% y en los elementos minoritarios el V, Pb, Sr, Rb, Se y el Ni, acumulan el 80% de la masa en su grupo. Los elementos estudiados, componen en promedio, el 2,29% de la masa de PM₁₀, en todas las estaciones.

Tabla 27. Concentraciones medias diarias y desviación estándar de PM₁₀ (µg/m³) y elementos químicos presentes en partículas PM₁₀ (ng/m³) en cinco estaciones de la mina el Cerrejón (BR: Barrancas, LC: Las Casitas, PT: Patilla, PV: Provincial, SS: Sol y sombra).

Elemento	BR		PV		LC		SS		PT		All	
	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
PM ₁₀	42.315	19.723	28.713	15.841	48.073	19.218	20.685	9.157	41.273	27.437	32.709	20.627
Li	0.161	0.119	0.126	0.096	0.089	0.078	0.075	0.041	0.220	0.145	0.143	0.120
Be	0.006	0.006	0.003	0.003	0.006	0.007	0.003	0.004	0.009	0.007	0.006	0.006
Na	911.366	872.814	388.310	678.077	749.493	849.651	381.822	351.414	944.461	1011.901	901.334	3008.718
Mg	145.282	107.926	107.426	164.813	159.896	144.136	59.896	43.525	165.265	131.544	126.781	125.255
Al	174.825	175.780	82.074	98.855	182.223	141.872	87.091	96.440	225.750	216.460	153.273	164.235
K	104.264	68.596	42.879	36.403	145.730	226.701	54.062	45.738	113.658	75.760	93.465	115.887
Ca	165.124	141.331	78.187	79.343	122.043	108.453	92.091	71.444	134.400	130.112	137.522	232.309
Cr	2.967	2.336	1.576	1.558	2.100	1.666	2.162	1.973	1.866	1.654	2.048	1.789
V	1.073	0.642	0.420	0.380	1.211	1.023	0.812	0.547	1.295	0.809	0.986	0.759
Mn	3.684	4.010	2.220	2.909	1.648	1.252	1.912	1.502	5.911	5.310	3.309	3.856
Fe	16.571	31.313	40.516	52.672	80.809	126.559	10.376	15.215	20.039	37.452	31.426	66.754
Ni	0.415	0.275	0.261	0.247	0.470	0.453	0.309	0.203	0.562	0.382	0.421	0.336
Co	0.107	0.107	0.049	0.067	0.216	0.489	0.045	0.040	0.165	0.168	0.116	0.234
Cu	0.908	0.845	0.998	1.681	3.450	6.136	1.503	0.964	0.899	1.002	1.500	2.846
Zn	1.876	2.043	1.287	1.347	2.924	2.455	1.474	2.639	1.648	1.180	1.848	2.082
Ga	0.075	0.060	0.033	0.031	0.079	0.065	0.035	0.039	0.070	0.068	0.059	0.058
As	0.284	0.236	0.216	0.202	0.586	0.523	0.084	0.193	0.149	0.145	0.251	0.330
Se	0.604	0.608	0.303	0.397	1.150	1.361	0.577	0.719	0.433	0.590	0.649	0.872
Sr	0.940	0.774	0.386	0.284	0.797	0.560	0.394	0.371	0.907	0.842	0.700	0.668
Rb	0.818	0.913	0.288	0.402	0.586	0.781	0.539	0.644	1.024	1.011	0.698	0.839
Mo	0.117	0.152	0.057	0.148	0.178	0.285	0.100	0.158	0.130	0.145	0.119	0.189
Cd	0.094	0.222	0.055	0.039	0.328	0.736	0.085	0.100	0.109	0.065	0.161	0.440
Ag	0.003	0.002	0.004	0.004	0.007	0.010	0.003	0.003	0.004	0.003	0.005	0.006
In	0.017	0.033	0.003	0.003	0.024	0.064	0.003	0.005	0.014	0.028	0.012	0.035
Sb	0.010	0.011	0.005	0.008	0.013	0.023	0.008	0.009	0.011	0.022	0.010	0.016
Ba	10.079	9.984	7.556	7.046	9.906	9.312	10.888	11.035	6.619	7.291	8.914	8.883
Cs	0.015	0.014	0.007	0.008	0.018	0.015	0.007	0.007	0.022	0.018	0.014	0.014
Hg	0.155	0.199	0.050	0.092	0.250	0.566	0.108	0.127	0.158	0.242	0.149	0.292
Tl	0.023	0.024	0.011	0.012	0.056	0.064	0.009	0.016	0.011	0.011	0.022	0.036
Pb	1.064	1.507	0.490	0.436	1.446	1.221	0.307	0.472	0.654	0.511	0.815	1.058
Bi	0.044	0.088	0.020	0.023	0.101	0.216	0.032	0.069	0.016	0.020	0.043	0.111
U	0.012	0.009	0.024	0.075	0.020	0.054	0.026	0.074	0.026	0.056	0.021	0.056

El análisis por estación, muestra un comportamiento similar en los tres grupos analizados. Se presentan menores promedios en la estación SS, estación que está ubicada viento arriba de la explotación minera y sirve como blanco en el estudio,

justificado en el comportamiento de la dirección y velocidad del viento, discutido con detalle en la sección 4.1.

Tabla 28. Niveles máximos, mínimos e intervalos de confianza de elementos químicos presentes, en partículas PM_{10} (ng/m^3), en cinco estaciones de la mina el Cerrejón (BR: Barrancas, LC: Las Casitas, PT: Patilla, PV: Provincial, SS: Sol y sombra).

Elemento	BR			PV			LC			SS			PT			Todas		
	Max	Min	CI95%	Max	Min	CI95%	Max	Min	CI95%	Max	Min	CI95%	Max	Min	CI95%	Max	Min	CI95%
Li	0.503	0.002	0.035	0.304	0.027	0.036	0.304	0.014	0.026	0.179	0.010	0.011	0.613	0.015	0.040	0.613	0.002	0.016
Be	0.027	0.001	0.002	0.014	0.000	0.001	0.031	0.001	0.002	0.024	0.000	0.001	0.032	0.001	0.002	0.032	0.000	0.001
Na	3853.430	51.169	253.717	3027.573	16.049	254.467	3987.438	2.441	2292.948	1947.582	10.971	96.910	5427.373	0.313	281.887	39874.379	0.313	409.769
Mg	433.247	8.052	31.373	766.871	7.801	61.850	653.621	0.317	48.202	185.799	2.050	12.003	503.957	1.951	36.644	766.871	0.317	17.059
Al	778.643	2.074	51.097	401.650	0.233	37.098	541.697	4.351	47.445	424.439	1.257	26.596	910.617	0.363	60.299	910.617	0.233	22.368
K	274.901	4.057	19.940	130.196	0.643	13.661	1060.013	5.858	75.814	191.080	1.607	12.613	283.881	0.032	21.104	1060.013	0.032	15.783
Ca	575.155	7.840	41.083	261.283	1.896	29.776	2805.680	5.122	162.752	307.447	0.343	19.702	490.668	1.021	36.246	2805.680	0.343	31.639
Cr	6.594	0.424	0.679	6.337	0.022	0.585	6.009	0.498	0.557	6.622	0.386	0.544	6.018	0.075	0.461	6.622	0.022	0.244
V	2.769	0.084	0.187	1.379	0.001	0.143	5.190	0.138	0.342	1.996	0.137	0.151	3.181	0.001	0.225	5.190	0.001	0.103
Mn	17.175	-0.596	1.166	9.069	0.135	1.092	5.528	0.176	0.419	5.951	0.019	0.414	22.003	0.079	1.479	22.003	0.019	0.525
Fe	125.086	0.016	9.102	231.976	0.047	19.767	598.842	0.053	42.324	73.326	0.213	4.196	147.175	0.015	10.433	598.842	0.015	9.091
Ni	1.239	0.026	0.080	0.705	0.001	0.093	1.709	0.016	0.151	0.955	0.013	0.056	1.490	0.011	0.107	1.709	0.001	0.046
Co	0.483	0.001	0.031	0.257	0.000	0.025	2.817	0.004	0.163	0.153	0.002	0.011	0.650	0.001	0.047	2.817	0.000	0.032
Cu	4.172	0.035	0.246	8.164	0.055	0.631	32.727	0.165	2.052	5.435	0.025	0.266	4.957	0.014	0.279	32.727	0.014	0.388
Zn	11.119	0.087	0.594	6.285	0.188	0.505	9.010	0.108	0.821	10.594	0.047	0.728	4.850	0.027	0.329	11.119	0.027	0.284
Ga	0.251	0.003	0.017	0.134	0.002	0.012	0.294	0.009	0.022	0.169	0.000	0.011	0.261	0.001	0.019	0.294	0.000	0.008
As	0.910	0.009	0.069	0.736	0.003	0.076	2.297	0.003	0.175	1.082	0.001	0.053	0.607	0.001	0.040	2.297	0.001	0.045
Se	2.582	0.009	0.177	1.286	0.008	0.149	5.711	0.006	0.455	2.108	0.007	0.198	2.902	0.014	0.164	5.711	0.006	0.119
Sr	3.293	0.063	0.225	1.047	0.028	0.107	2.824	0.043	0.187	1.726	0.053	0.102	3.673	0.020	0.234	3.673	0.020	0.091
Rb	4.305	0.013	0.265	1.396	0.003	0.151	3.842	0.003	0.261	2.676	0.000	0.177	4.182	0.053	0.282	4.305	0.000	0.114
Mo	0.560	0.005	0.044	0.645	0.001	0.056	1.281	0.002	0.095	0.591	0.004	0.044	0.453	0.002	0.040	1.281	0.001	0.026
Cd	1.233	0.003	0.065	0.112	0.003	0.015	3.614	0.003	0.246	0.302	0.022	0.028	0.178	0.007	0.018	3.614	0.003	0.060
Ag	0.009	0.001	0.001	0.013	0.000	0.002	0.040	0.001	0.003	0.011	0.000	0.001	0.012	0.001	0.001	0.040	0.000	0.001
In	0.172	0.001	0.010	0.014	0.000	0.001	0.299	0.001	0.021	0.027	0.000	0.001	0.148	0.001	0.008	0.299	0.000	0.005
Sb	0.042	0.001	0.003	0.031	0.000	0.003	0.110	0.001	0.008	0.031	0.000	0.002	0.087	0.001	0.006	0.110	0.000	0.002
Ba	33.030	0.171	2.902	30.131	0.259	2.644	28.597	0.176	3.114	35.913	3.605	3.043	29.604	0.018	2.031	35.913	0.018	1.210
Cs	0.064	0.001	0.004	0.036	0.000	0.003	0.063	0.001	0.005	0.035	0.000	0.002	0.073	0.001	0.005	0.073	0.000	0.002
Hg	0.681	0.002	0.058	0.359	0.001	0.034	2.056	0.000	0.189	0.487	0.003	0.035	0.842	0.001	0.067	2.056	0.000	0.040
Tl	0.114	0.003	0.007	0.040	0.000	0.005	0.254	0.000	0.021	0.064	0.000	0.004	0.053	0.001	0.003	0.254	0.000	0.005
Pb	9.024	0.005	0.438	1.427	0.025	0.163	4.617	0.004	0.408	2.617	0.006	0.130	1.877	0.001	0.142	9.024	0.001	0.144
Bi	0.537	0.001	0.025	0.089	0.001	0.008	1.168	0.001	0.072	0.244	0.000	0.019	0.083	0.002	0.005	1.168	0.000	0.015
U	0.039	0.001	0.003	0.303	0.000	0.028	0.283	0.000	0.018	0.291	0.000	0.021	0.293	0.001	0.016	0.303	0.000	0.008

En el grupo mayoritario, las especies más abundantes en masa son: el Na, con un promedio $901,334 \text{ ng/m}^3$ ($CI_{95\%}$, 491 – 1311); el Al, con un promedio de $153,273 \text{ ng/m}^3$ ($CI_{95\%}$, 130 -175); el Ca, con un promedio de $137,522 \text{ ng/m}^3$ ($CI_{95\%}$, 105 -169); el Mg, con un promedio de $126,781 \text{ ng/m}^3$ ($CI_{95\%}$, 109 -143) y el K, con un promedio de $93,465 \text{ ng/m}^3$ ($CI_{95\%}$, 77 - 109) (ver Figura 41).

El Fe, fue la especie con mayor abundancia en masa de los elementos intermedios, con media de 31,426 ng/m³ (CI_{95%}, 22 - 40), seguido del Ba, con promedio de 8,914 ng/m³ (CI_{95%}, 8 -10) y Mn, con promedio de 3,393 ng/m³ (CI_{95%}, 3 - 4). El V, fue el de mayor promedio de las especies minoritarias, con media de 0,986 ng/m³ (CI_{95%}, 0,8 - 1,0), seguido del Pb con media de 0,815 ng/m³ (CI_{95%}, 0,6 - 1,0). En el análisis de cada estación, los elementos descritos anteriormente en cada grupo, conservan sus características en abundancia en masa. La estación SS, presentó los menores promedios de las especies en los tres grupos.

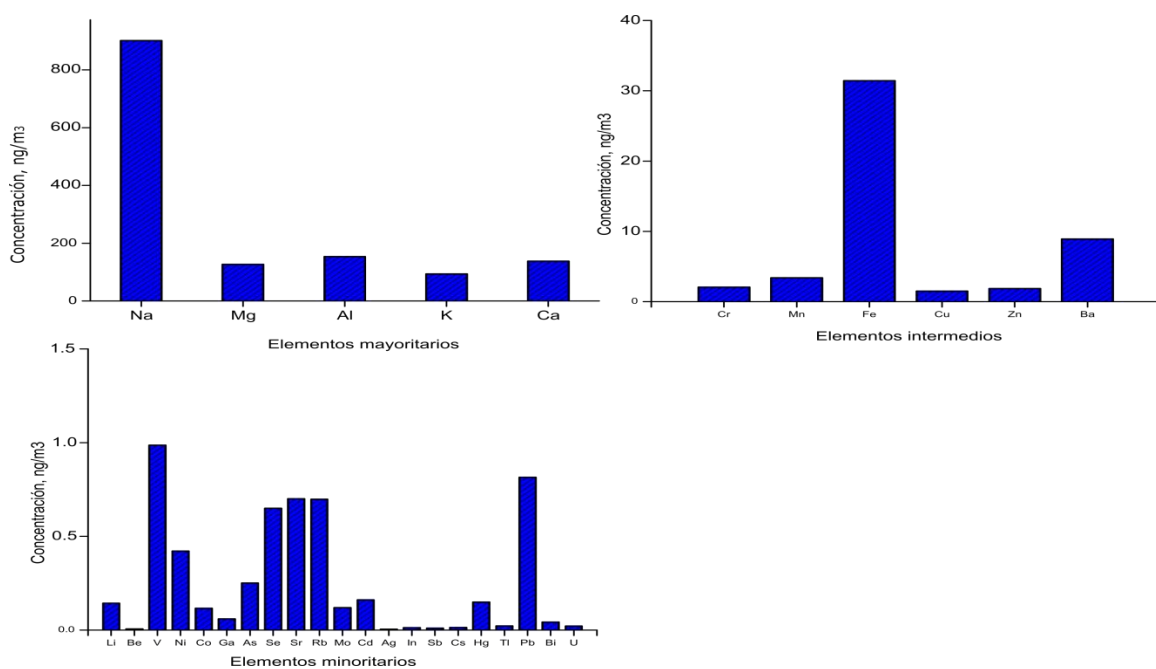


Figura 41. Concentración promedio de iones mayoritarios, intermedios y minoritarios en partículas PM₁₀ en todas las estaciones. Mina el Cerrejón.

Según las clasificaciones de las especies químicas por su origen, establecidas por Watson et al., (2016) y Hopke (2016a), las especies minerales, son el principal componente del PM₁₀, en las cinco estaciones. Estas especies son las conformadas por el grupo de los elementos de masas abundantes (Mg, Al, K, Ca), con excepción del Na, que es comúnmente clasificado como aerosol marino (Crilley et al., 2015; Watson & Chow, 2015). La cercanía de la mina el Cerrejón con las costas del caribe colombiano, hace que los aerosoles marinos, aporten masa a las fuentes locales de PM₁₀. De los

elementos intermedios, el Fe, Ba, Zn y Cu, son asociados con transporte y emisiones de vías. Muchos de los elementos minoritarios (As, Se, Pb, Ag, U, Rb, In), son asociados con actividades industriales. El V y Ni, son asociados con la quema de combustibles fósiles como el carbón (Watson & Chow, 2015). La relación del ion y el elemento potasio (K), es relacionado en la quema de biomasa. El restante de elementos químicos, tiene varios orígenes, dependiendo qué actividad industrial se esté desarrollando. Son relacionados con actividades como el tráfico; la misma fuente natural de los mayoritarios y emisiones vehiculares, a través del tubo de escape y del desgastes de frenos.

La Figura 42, muestra la variación temporal y espacial de los elementos mayoritarios en las cinco estaciones. Se puede observar que la estación LC, BR, PT y PV, tiene un comportamiento similar con niveles altos de Na entre julio y septiembre, (época de sequía) y los niveles bajos entre octubre y diciembre, (época de lluvias). Para los elementos Mg, Al, K y Ca, se observa un comportamiento similar, en el periodo de estudio.

El comportamiento en tiempo y espacio, indican similitud en las fuentes de emisión para todos los elementos mayoritarios. Estos elementos son de origen natural (crystal), lo que deduce claramente, un aporte de la minería de carbón en las estaciones.

La estación SS, muestra los menores valores en el análisis espacio temporal. Su comportamiento es coherente con un sitio catalogado como de referencia, en un sistema de muestreo. Los iones de abundante masa, presentan mayores valores en las estaciones LC, BR, PT y PV, en todo el periodo de estudio, en comparación con la estación de fondo. Esto, específicamente indica, que los iones mayoritarios en la zona minera, evidencian la influencia de las operaciones industriales llevadas a cabo en la zona.

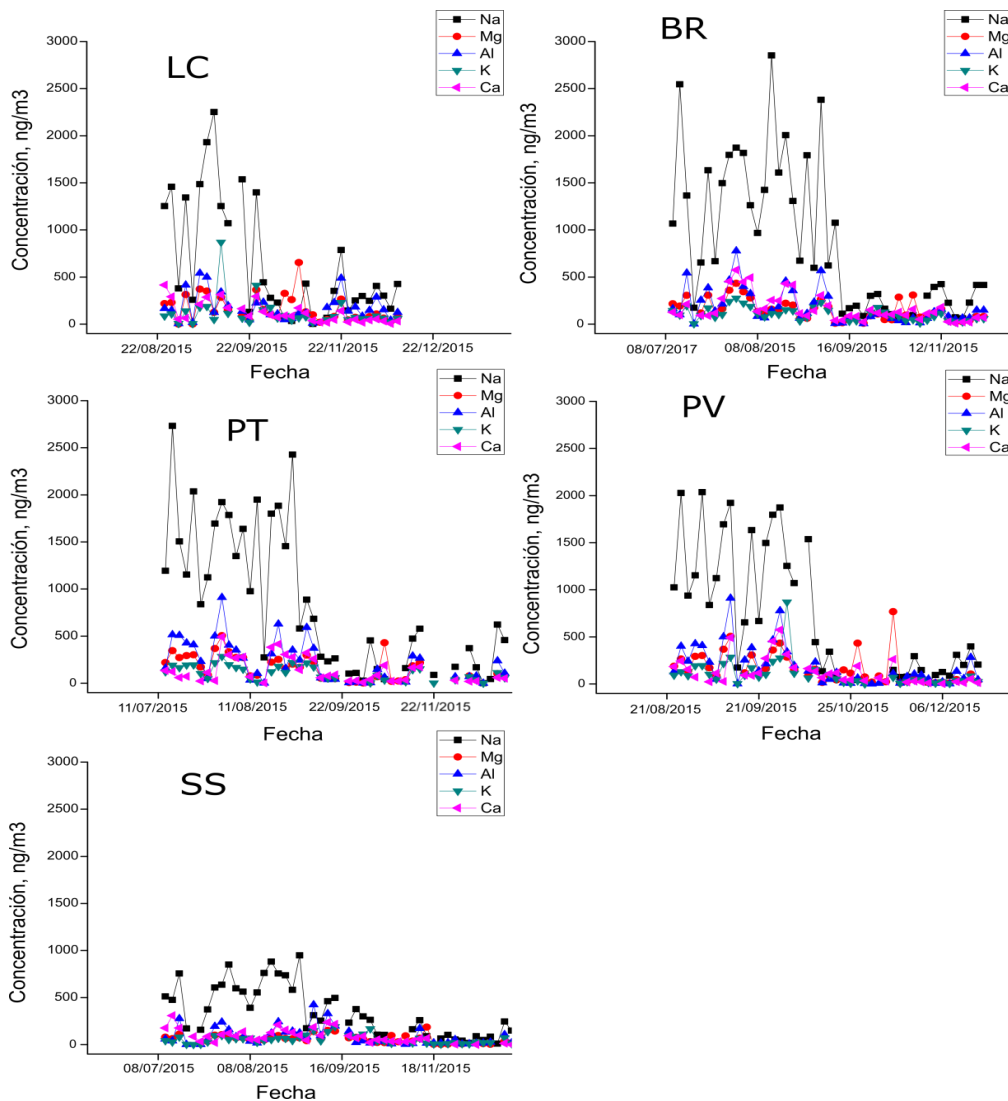


Figura 42. Variación temporal de las concentraciones iones mayoritarios: Na, Mg, Al, K y Ca en partículas PM₁₀ en estaciones de monitoreo. BR: Barrancas LC: Las Casitas PT: Patilla PV: Provincial, SS: Sol y sombra.

Se presenta un aporte significativo de las actividades mineras, en la masa de iones, que componen la totalidad del PM₁₀ medido. Este aporte, eleva las concentraciones de estas especies, en las estaciones que están viento abajo de las operaciones mineras. Las Tabla 29 y 30, presentan la matriz de valores de coeficientes de correlación (r), entre las diferentes especies mayoritarias y las especies intermedias, en las cinco estaciones de estudio. El análisis, también muestra la correlación del conjunto de datos de las cinco estaciones, en una sola matriz.

Tabla 29. Matriz de valores de coeficientes de correlación (r), entre las diferentes especies mayoritarias, en las cinco estaciones de estudio. BR: Barrancas LC: Las Casitas PT: Patilla PV: Provincial, SS: Sol y sombra.

Estaciones		Na	Mg	Al	K	Ca
BR	Na	1	0,50	0,54	0,52	0,56
	Mg		1	0,80	0,79	0,78
	Al			1	0,86	0,80
	K				1	0,78
	Ca					1
PV	Na	1	0,20	0,81	0,74	0,54
	Mg		1	0,29	0,38	0,81
	Al			1	0,83	0,51
	K				1	0,70
	Ca					1
LC	Na	1	0,34	0,52	0,69	0,70
	Mg		1	0,47	0,39	0,59
	Al			1	0,45	0,42
	K				1	0,56
	Ca					1
PT	Na	1	0,48	0,57	0,61	0,53
	Mg		1	0,83	0,79	0,67
	Al			1	0,92	0,69
	K				1	0,62
	Ca					1
SS	Na	1	0,36	0,41	0,30	0,37
	Mg		1	0,64	0,55	0,54
	Al			1	0,66	0,57
	K				1	0,34
	Ca					1
Todas	Na	1	0,43	0,59	0,54	0,58
	Mg		1	0,65	0,53	0,64
	Al			1	0,56	0,67
	K				1	0,49
	Ca					1

Tabla 30. Matriz de valores de coeficientes de correlación (r), entre las diferentes especies intermedias, en las cinco estaciones de estudio. BR: Barrancas LC: Las Casitas PT: Patilla PV: Provincial, SS: Sol y sombra.

Estaciones		Cr	Mn	Fe	Zn	Rb	Ba
BR	Cr	1	0,55	-0,26	0,90	0,97	0,98
	Mn		1	-0,27	0,08	0,71	-0,34
	Fe			1	-0,16	-0,36	-0,21
	Zn				1	0,08	0,88
	Rb					1	-0,23
	Ba						1
PV	Cr	1	0,80	0,09	0,88	0,81	0,99
	Mn		1	-0,42	0,20	0,69	-0,14
	Fe			1	-0,26	-0,43	-0,18
	Zn				1	0,26	0,93
	Rb					1	0,16
	Ba						1
LC	Cr	1	0,08	-0,32	0,48	0,59	0,85
	Mn		1	0,47	0,41	0,18	0,11
	Fe			1	0,21	-0,29	0,37
	Zn				1	0,48	0,71
	Rb					1	-0,40
	Ba						1
PT	Cr	1	0,77	0,26	0,83	0,30	0,99
	Mn		1	-0,50	0,31	0,66	-0,60
	Fe			1	-0,21	-0,48	0,35
	Zn				1	-0,07	0,59
	Rb					1	-0,53
	Ba						1
SS	Cr	1	-0,99	0,45	0,99	0,96	0,99
	Mn		1	-0,31	-0,42	0,63	0,99
	Fe			1	-0,04	-0,40	-0,29
	Zn				1	-0,09	0,98
	Rb					1	0,99
	Ba						1
Todas	Cr	1	0,56	-0,07	0,82	0,62	0,95
	Mn		1	-0,20	0,10	0,63	-0,34
	Fe			1	-0,16	-0,30	0,24
	Zn				1	0,10	0,83
	Rb					1	-0,30
	Ba						1

En las especies con masa abundante, los valores más altos de correlación, se presentaron en las estaciones PT ($r = 0,62 - 0,92$); BR ($0,50 - 0,86$); PV ($r = 0,51 - 0,83$) y LC ($0,34 - 0,70$). El análisis para estos sitios, mostró una buena correlación entre las especies de origen crustal. Los coeficientes de correlación (r) entre las diferentes especies abundantes, variaron entre 0,43 a 0,67, lo que sugiere la presencia de una contribución importante de elementos naturales a las concentraciones medidas de PM_{10} . La estación SS ($0,30 - 0,66$), mostró los peores valores de correlación. Esto indica, la influencia de fuentes diferentes a las actividades mineras, en la estación SS, ubicada viento arriba de la explotación. En las especies con masa intermedia, se observa correlación alta entre los elementos Cr, Zn, Rb, Ba y Mn. Los valores más altos de correlación se presentaron en las estaciones ubicadas, dentro la actividad de explotación.

Para las especies con masa no abundante, clasificada en este estudio con minoritarias, se determinaron los valores de los coeficientes de correlación (r), entre las especies ya demostradas como marcadores específicos, para combustión de fuel oíl, quema de biomasa y quema no controlada de carbón . Estas especies son Ni, V, Se, As, K, Cu y Cd (Viana et al., 2008; Watson & Chow, 2015; Watson et al., 2016). Se presentó alta correlación entre V y Ni ($r = 0,83$), indicador de la quema de fuel oíl. En Cerrejón, se utiliza gran cantidad de combustible para las operaciones de maquinaria pesada. También se determinó la correlación de las especies Se y As ($r = 0,65$), indicadores de quema incontrolada de carbón. Esto ocurre en la mina el Cerrejón cuando, por acciones climatológicas, se incendia un manto de carbón, emitiendo estas especies, al ambiente. Finalmente, se determinó la correlación de las especies K y As ($r = 0,22$), indicadores de quema de biomasa. Los resultados muestran baja correlación en las estación PT ($r = 0,38$) y SS ($r = 0,05$), indicando poca actividad de quema de biomasa, en el interior de la explotación minera. Se puede concluir, que la actividad de quema de biomasa, pudiera no afectar la concentración de partículas PM_{10} , en estas estaciones. Sin embargo, puede presentarse en las estaciones BR, LC y PV, por encontrarse estas estaciones, en comunidades que desarrollan actividades domésticas entre ellas, la quema de biomasa. Los valores de los coeficientes de correlación entre

las especies K y As, en estas estaciones, fueron: BR ($r = 0,71$), LC ($r = 0,58$) y PV ($r = 0,60$). Se puede observar, que la correlación de las especies en BR, LC y PV, es alta y positiva, lo que indica presencia de fuente de emisión de estos marcadores por acción de la quema de biomasa.

4.3.2.1 Cumplimiento de las normas nacionales e internacionales

Para evaluar el cumplimiento de la norma en el periodo de estudio, con relación a elementos químicos, se ha tomado como referente, los niveles máximos permisibles para contaminantes no convencionales, con efectos carcinogénicos, establecidos en el estado colombiano. Adicionalmente, se utilizaron los estándares de calidad de aire de los países de Estados Unidos, Canadá, la unión Europea y, los lineamientos de contaminantes atmosféricos de la Organización Mundial de la Salud.

El estado colombiano establece niveles máximos permisibles para cuatro contaminantes no convencionales con efectos carcinogénicos. Son ellos: plomo (Pb), cadmio (Cd), mercurio (Hg) y vanadio (V) (MADS, 2010a). La Tabla 31, presenta los Estándares de Calidad de Aire o lineamientos de contaminantes atmosféricos, en la norma del estado de Colombia (ECA-COL), de la Organización Mundial de la Salud (GDL-WHO), de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos de Norte América (AQS-USA), de la Comunidad Europea (AQS-EUR) y/o del estado de Canadá (AQS-CAN).

Tomado como referencia los cuatro contaminantes regulados por la norma colombiana, se puede observar, un promedio en el periodo de estudio para el vanadio de $0,986 \text{ ng/m}^3$, el manganeso ($3,393 \text{ ng/m}^3$), el níquel ($0,421 \text{ ng/m}^3$), el cadmio ($0,161 \text{ ng/m}^3$), el mercurio ($0,149 \text{ ng/m}^3$) y el plomo ($0,815 \text{ ng/m}^3$) (Ver Tabla 32). De estos promedios y, considerando que el estudio se desarrolló en un semestre, podemos ver que el Pb y Cd, no estarían violando el promedio anual de $0,5 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ y $0,005 \text{ } \mu\text{g/m}^3$, respectivamente.

Tabla 31. Estándares de Calidad de Aire o lineamientos de contaminantes atmosféricos en norma, por el estado de Colombia (ECA-COL), Organización Mundial de la Salud (GDL-WHO), Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos de Norte América (AQS-USA), Comunidad Europea (AQS-EUR) y/o del estado de Ontario Canadá (AQS-CAN).

Contaminante	ECA o GDL ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Tiempo de exposición	Estándares o lineamientos
Arsenic (As)	0.006	annual	AQS-EUR (REF)
	0.3	24-hours	AQS-CAN (REF)
Cadmio (Cd)	0.005	annual	AQS-EUR, GDL-WHO y ECA-COL
	0.025	24-hour	AQS-CAN (REF)
Mercurio (Hg)	1	annual	AQS-EUR (REF)
	2	24-hour	AQS-CAN (REF)
Níquel (Ni)	0.02	annual	AQS-CAN
	0.1	24-hour	AQS-CAN
Manganeso (Mn)	0.15	annual	AAQD-EUR & WHO
	0.2	24-hour	AQS-CAN
Plomo (Pb)	0.5	annual	AQS-EUR, GDL-WHO y ECA-COL
	0.2	1-month	AQS-CAN
	0.5	24-hours	AQS-CAN
	1.5	24-hours	ECA-COL
Vanadio (V)	1	24-hours	ECA-COL
	2	24-hours	AQS-CAN

Evaluados estos promedios, con las normas o lineamientos internacionales, se puede observar que el Ni, con promedio de $0,421 \text{ ng}/\text{m}^3$, el As, con promedio de $0,251 \text{ ng}/\text{m}^3$ y el Mn, con promedio de $3,393 \text{ ng}/\text{m}^3$, no sobrepasan el nivel anual establecido en las normas de Canadá, USA, la Unión Europea y mucho menos, los lineamientos de la Organización Mundial de la Salud.

Evaluando las concentraciones de estos siete elementos con los estándares o niveles permisibles para 24 horas, y observando los niveles máximos para los siete elementos, podemos concluir que ninguno excede los niveles en algún día, en el periodo de estudio.

Tabla 32. Resumen estadístico de Elementos en PM_{10} (ng/m^3), con Estándares de Calidad de Aire o lineamientos de contaminantes.

Estadístico	V	Mn	Ni	Cd	Hg	Pb	As
Promedio	0,986	3,393	0,421	0,161	0,149	0,815	0,251
Desviación Estándar	0,759	3,858	0,336	0,440	0,292	1,058	0,330
Máximo	5,190	22,003	1,709	3,614	2,056	9,024	2,297
Mínimo	0,001	0,019	0,001	0,003	0,000	0,001	0,001
CI _{95%}	0,103	0,525	0,046	0,060	0,040	0,144	0,045

El periodo de tiempo utilizado en la medición de estos elementos, no permite establecer una tendencia en el tiempo. Sin embargo, las series de tiempo de los datos analizados, permite concluir, que se observa un comportamiento definido para todas las estaciones, presentando comportamiento similar, inclusive en época seca y de lluvia. Esta implica una fuente común de emisión de estos elementos y es, de carácter permanente.

Los niveles de plomo, vanadio, cadmio y mercurio, registrados en el área de estudio, son inferiores a los rangos registrados en otras estaciones, ubicadas en ciudades capitales de Colombia y Latinoamérica (Pachón & Sarmiento, 2008; Rojano, Arregoces, & Restrepo, 2014).

4.3.3 Iones y cationes en receptores

Los iones inorgánicos solubles en agua (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} y SO_4^{2-}), se analizaron mediante cromatografía iónica (DX-120, Dionex Ltd., EUA). Se realizaron análisis químicos para 9 especies, en 210 muestras individuales de filtro de material particulado PM_{10} , de la mina el Cerrejón. Se calcularon los promedios, desviaciones estándar, los valores máximos y mínimos e intervalos de confianza para cada ion y en cada estación. Las concentraciones en $\mu g/m^3$ de los nueve iones del análisis, mostraron que las especies SO_4^{2-} , Na^+ y NH_4^+ , presentaron las concentraciones más altas de los iones estudiados. En el total de las 210 muestras, el

75% de la suma de las masas de iones, corresponde a estos tres iones. El 25% restante se distribuye en los iones K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} . La concentración media de SO_4^{2-} fue de $3,55 \mu g/m^3$ ($Cl_{95\%}$, 3,12 – 4,00) y desviación estándar de $3,21 \mu g/m^3$. La mayor concentración diaria ($32,40 \mu g/m^3$), ocurrió el 9 de diciembre y el valor más bajo ($0,01 \mu g/m^3$), el 25 de diciembre. Las concentraciones de Na^+ , variaron de $0,09 \mu g/m^3$ a $21,00 \mu g/m^3$, con un promedio general de $1,14 \mu g/m^3$ ($Cl_{95\%}$, 0,92 – 1,36). Las concentraciones de NH_4^+ oscilaron entre $0,01 \mu g/m^3$ y $7,43 \mu g/m^3$, con promedio de $0,62 \mu g/m^3$ ($Cl_{95\%}$, 1,09 – 1,42). Las concentraciones medias de K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- y PO_4^{3-} fueron de $0,10 \mu g/m^3$ ($Cl_{95\%}$, 0,08 – 0,12), $0,15 \mu g/m^3$ ($Cl_{95\%}$, 0,12 – 0,18), $0,35 \mu g/m^3$ ($Cl_{95\%}$, 0,27 – 0,42), $0,63 \mu g/m^3$ ($Cl_{95\%}$, 0,52 – 0,75), $0,54 \mu g/m^3$ ($Cl_{95\%}$, 0,47 – 0,61) y $0,24 \mu g/m^3$ ($Cl_{95\%}$, 0,05 – 0,42), respectivamente. Estos nueve iones, representan en promedio, el 19,65% ($Cl_{95\%}$, 18,29 – 20,91) de la masa de PM_{10} , en el periodo de estudio. Se presentaron dos días donde la masa de iones tuvo una participación superior al 50%, en la masa de PM_{10} . Los promedios de las concentraciones diarias de los iones muestran algunas similitudes generales con la masa de PM_{10} , pero también algunas diferencias, para los diversos iones y estaciones. Según los resultados en promedio, las tres principales especies inorgánicas solubles (sulfato, sodio y amonio), representaron el 20,45% de la masa de PM_{10} y es lógico, debido a que estos tres elementos, suman el 75% de la concentración total de iones, en el estudio.

Entre los iones, el sulfato se destaca como el componente de más masa en la concentración de PM_{10} . Este sulfato puede ser de origen marino y generado por la combustión espontánea de carbón, habitual en esta mina, en tiempo de lluvia. Algunas fracciones del SO_2 emitido, a través de la reacción heterogénea u homogénea, se oxidan a aerosoles de sulfato, antes de la deposición seca o húmeda. El SO_4^{2-} , originado de forma no marina, se puede estimar, usando la ecuación citada por Cheng et al., (2000), ecuación para estimar la concentración de SO_4^{2-} de origen no marino:

$$nm_SO_4^{2-} = [SO_4^{2-}] - [Na^+] * 0,2516 \quad (25)$$

Donde $nm_SO_4^{2-}$, es la concentración de sulfato de origen no marino; $[SO_4^{2-}]$ es la concentración de sulfato del filtro y $[Na^+]$ es la concentración del ion sodio, en el filtro. Analizando los resultados con la aplicación de esta ecuación, la concentración media de $nm_SO_4^{2-}$, en todas las estaciones, fue de $7,22 \mu g/m^3$ ($CI_{95\%}$, 6,56 – 7.88) y desviación estándar de $4,91 \mu g/m^3$. En promedio, aproximadamente el 91,47% ($CI_{95\%}$, 90,79 – 92,14) de la masa de SO_4^{2-} , puede ser emitida a través de la combustión no controlada de los mantos de carbón y sumado a otras fuentes mineras.

4.3.3.1 Aniones y cationes, en cada estación

La Tabla 33, presenta los promedios de las concentraciones de iones inorgánicos, solubles en agua en partículas PM_{10} , en las estaciones BR, LC, PT, PV y SS. El comportamiento por estación, arroja resultados similares en el análisis general, en la zona minera. Los iones SO_4^{2-} , Na^+ y NH_4^+ , presentaron los promedios más altos de las especies estudiadas, en cada estación. La estación LC, presentó los promedios más altos y los valores máximos, para los nueve iones estudiados. La estaciones SS y PT, presentaron los menores promedios para los iones SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , y NH_4^+ y PO_4^{3-} , respectivamente.

La estación SS, arrojó los valores mínimos para todos los iones. Claramente, se observa mayor imputación por iones inorgánicos, en la estación LC, que de igual manera, presentó los máximos valores de PM_{10} . Con relación al SO_4^{2-} , originado de forma no marina, LC, presentó la media más alta con una concentración de $6,52 \mu g/m^3$ (92%), seguido de BR, con $3,64 \mu g/m^3$ (90%), PT, con promedio de $2,34 \mu g/m^3$ (78%), PV, con promedio de $2,28 \mu g/m^3$ (91%) y SS, con promedio de $2,03 \mu g/m^3$ (68%). Estos resultados muestran que la estación SS, ubicada viento arriba de las operaciones mineras, tiene la menor influencia en sulfato no marino.

Tabla 33. Concentración de iones inorgánicos solubles en agua, en partículas PM₁₀. (BR: Barrancas, LC: Las Casitas, PT: Patilla, PV: Provincial, SS: Sol y sombra).

		Iones ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (N=210)								
Estación		Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
BR (n=51)	Promedio	1,20	0,67	0,11	0,16	0,40	0,74	0,64	0,13	3,94
	Desv. Est.	0,62	0,48	0,05	0,08	0,22	0,67	0,27	0,03	1,85
	Max	2,39	2,24	0,24	0,34	1,01	2,40	1,07	0,18	9,02
	Min	0,09	0,00	0,01	0,01	0,04	0,01	0,02	0,08	0,00
	CI95%	0,17	0,13	0,01	0,02	0,06	0,18	0,07	0,01	0,51
PV (n=27)	Promedio	0,80	0,47	0,06	0,09	0,23	0,44	0,37	0,13	2,73
	Desv. Est.	0,45	0,36	0,04	0,06	0,15	0,45	0,18	0,05	1,50
	Max	1,84	1,32	0,16	0,23	0,76	1,78	0,81	0,33	6,29
	Min	0,10	0,00	0,00	0,00	0,04	0,02	0,04	0,09	0,00
	CI95%	0,17	0,13	0,01	0,02	0,06	0,17	0,07	0,02	0,56
PT (n=49)	Promedio	0,80	0,47	0,06	0,09	0,23	0,44	0,37	0,13	2,73
	Desv. Est.	0,45	0,36	0,04	0,06	0,15	0,45	0,18	0,05	1,50
	Max	1,84	1,32	0,16	0,23	0,76	1,78	0,81	0,33	6,29
	Min	0,10	0,00	0,00	0,00	0,04	0,02	0,04	0,09	0,00
	CI95%	0,17	0,13	0,01	0,02	0,06	0,17	0,07	0,02	0,56
LC (n=33)	Promedio	2,06	1,37	0,20	0,28	0,62	0,91	0,88	0,79	7,04
	Desv. Est.	3,58	1,47	0,33	0,51	1,22	1,20	0,91	3,52	5,65
	Max	21,00	7,43	1,80	3,00	7,20	5,40	4,80	20,40	32,40
	Min	0,09	0,00	0,01	0,02	0,03	0,01	0,03	0,09	0,00
	CI95%	1,22	0,50	0,11	0,17	0,41	0,41	0,31	1,20	1,92
SS (n=50)	Promedio	0,54	0,41	0,06	0,06	0,16	0,14	0,22	0,12	2,16
	Desv. Est.	0,18	0,36	0,03	0,02	0,05	0,17	0,12	0,02	1,02
	Max	0,95	1,89	0,18	0,11	0,31	0,65	0,47	0,19	5,91
	Min	0,12	0,00	0,01	0,03	0,05	0,00	0,02	0,09	0,03
	CI95%	0,05	0,10	0,01	0,01	0,01	0,05	0,03	0,01	0,28

La Figura 43, muestra la gráfica polar de los iones mayoritarios SO₄²⁻, Na⁺ y NH₄⁺, en las partículas PM₁₀ en la estación de monitoreo LC (La de mayor concentraciones). En la figura, se muestra altos valores de los iones SO₄²⁻ y NH₄⁺, desde la dirección del viento NE y con velocidades menores de 3 m/s. Esto sugiere, aportes de iones, desde fuentes locales, posiblemente, desde la actividad minera.

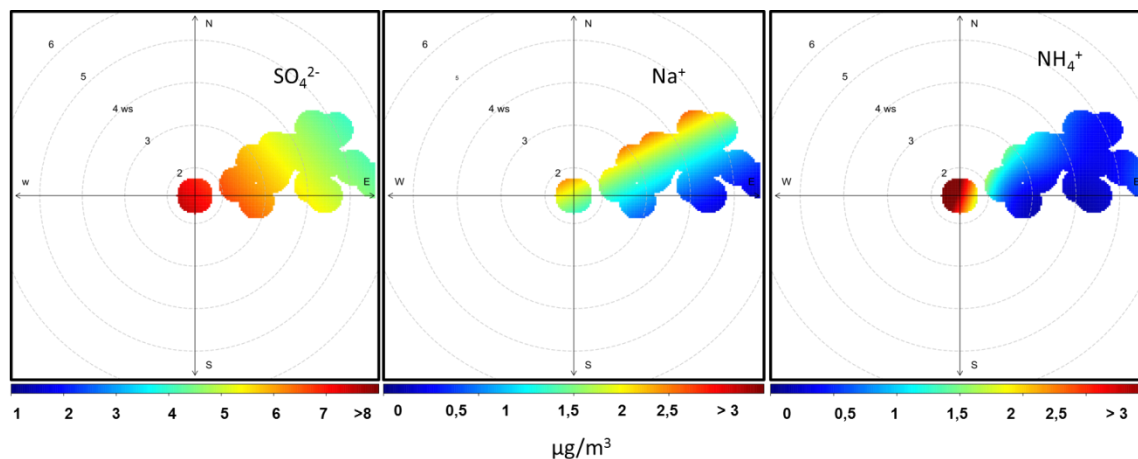


Figura 43. Gráfica polar para la concentraciones de los iones mayoritarios SO_4^{2-} , Na^+ y NH_4^+ , en las partículas PM_{10} en la estación de monitoreo LC.

El Na^+ , presenta concentraciones en un rango de velocidad del viento, mayor de 5 m/s, lo que indica posible aporte de fuentes regionales sumado a los generados en fuentes locales. Esto puede deberse, al aporte de aerosoles marinos, por la cercanía de la mina a la costa.

La Figura 44, presenta la variación temporal de las concentraciones de los iones mayoritarios SO_4^{2-} , Na^+ y NH_4^+ , en partículas PM_{10} , en las estaciones de monitoreo: BR: Barrancas LC: Las Casitas PT: Patilla PV: Provincial, SS: Sol y sombra. Con excepción del ion Cl^- , los demás iones tienen promedios mayores, en época seca que en época de lluvia. Sin embargo, el análisis ANOVA entre los promedios de los datos de las estaciones, en temporada seca y de lluvia, arrojó que no hay diferencia estadística significativa entre las medias ($p > 0,05$). Este puede ser normal, debido a que la precipitación puede eliminar los aerosoles de la atmósfera, pero los aerosoles podrían recargarse rápidamente, después de los eventos de lluvia (Kang, Cho, & Lee, 2010).

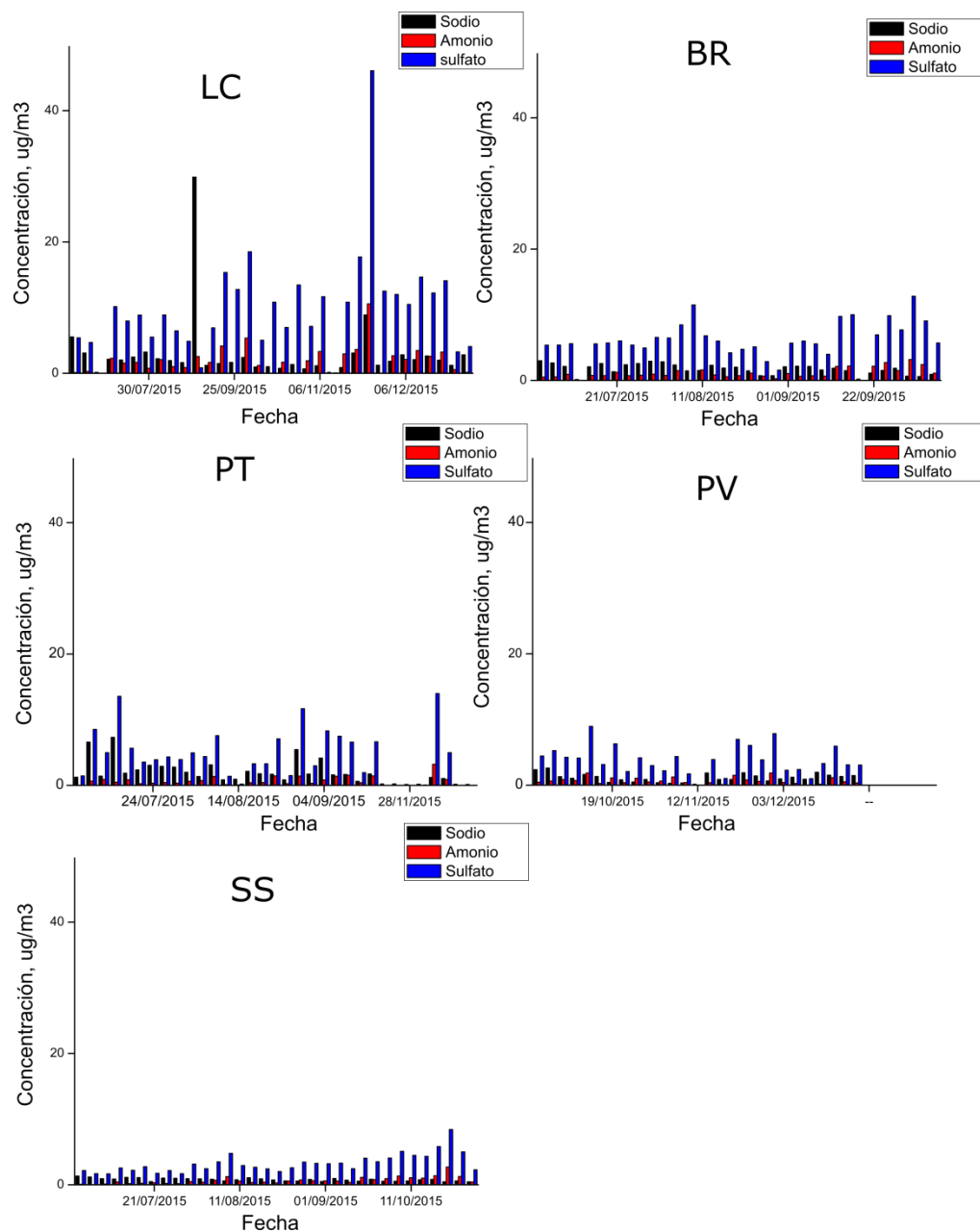


Figura 44. Variación temporal de concentraciones de iones mayoritarios SO_4^{2-} , Na^+ y NH_4^+ , en partículas PM_{10} en las estaciones de monitoreo. BR: Barrancas LC: Las Casitas PT: Patilla PV: Provincial, SS: Sol y sombra.

La Tabla 34, muestra los coeficientes de correlación de Pearson para los iones en partículas PM_{10} , en la suma de las concentraciones de todas las estaciones. Para las correlaciones por estación, LC, presentó los mayores valores (0,32 – 0,99), seguido de la estación PT. La estación SS, presentó el mayor número de coeficientes negativos.

Con relación a las especies, el ion PO_4^{3-} , presentó valores negativos en todos sus coeficientes de correlación, en comparación con los otros iones. El ion SO_4^{2-} , tiene coeficiente de correlación positivo y significativo con NH_4^+ y NO_3^- ($r = 0,76$ y $r = 0,57$), lo que indica que una fracción de estos puede haber sido originado, desde una fuente similar. Los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} , son componentes importantes del suelo. Estos iones, muestran un buen coeficiente de correlación entre sí ($r = 0,89$), lo que sugiere que también poseen una fuente común de origen.

Tabla 34. Análisis de correlación de Pearson entre los iones mayoritarios SO_4^{2-} , Na^+ y NH_4^+ , en las partículas PM_{10} , en las cinco estaciones de monitoreo.

	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}
Na^+	1	0,10	0,60	0,99	0,86	0,89	0,88	- 0,15	0,44
NH_4^+		1	0,23	0,15	0,18	- 0,12	0,25	0,25	0,76
K^+			1	0,62	0,59	0,47	0,62	- 0,05	0,44
Mg^{2+}				1	0,89	0,88	0,90	-0,17	0,48
Ca^{2+}					1	0,77	0,85	-0,11	0,47
Cl^-						1	0,71	-0,24	0,16
NO_3^-							1	-0,06	0,57
PO_4^{3-}								1	0,20
SO_4^{2-}									1

Otras relaciones que puede indicar fuente origen, es la de los iones NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , Na^+ y K^+ . La relación de Na^+ y Cl^- ($r = 0,89$), es indicador de sal proveniente de aerosoles marinos (Watson & Chow, 2015; Watson et al., 2016). Estos iones tiene una correlación alta ($r = 0,89$), lo que indica, influencia de la costa Caribe al aporte de partículas PM_{10} , en la mina el Cerrejón. Los iones Na^+ y K^+ ($r = 0,60$), refleja la influencia de las actividades agrícolas (Fujita, 2000). En todas las muestras la correlación es alta, pero, analizando la correlación de ellos por estación, LC, presentó el mayor coeficiente ($r = 0,85$). Lo que deduce fuentes de emisiones de actividades agrícolas en la estación LC. La estación LC, presentó los mayores niveles del ión potasio (K^+) en comparación con las demás estaciones. Esta especie, en las partículas

PM₁₀, es un marcador de quema de biomasa y sus niveles en esta estación, podrían estar relacionados con emisiones de los fogones artesanales utilizados por los habitantes de esta comunidad, para sus actividades domésticas. En general, las relaciones entre las concentraciones para los iones, en la zona minera, presentan una correlación positiva en la mayoría de iones pareados y en su mayoría muy alta, con el 60% de las muestras pareadas, con una correlación de Pearson entre 0,48 - 0,98. Una simple explicación de estas relaciones es que los iones comparten un origen común: las fuentes de emisión que los originan deben provenir de fuentes de emisiones similares y locales, específicamente, la actividad de la minería del carbón (Z. L. Cheng et al., 2000; Kang et al., 2010).

Las relaciones entre aniones y cationes, se muestran gráficamente en la Figura 45. El coeficiente de correlación para el anión, frente a los datos de concentración de cationes positivo y alto ($r = 0,85$).

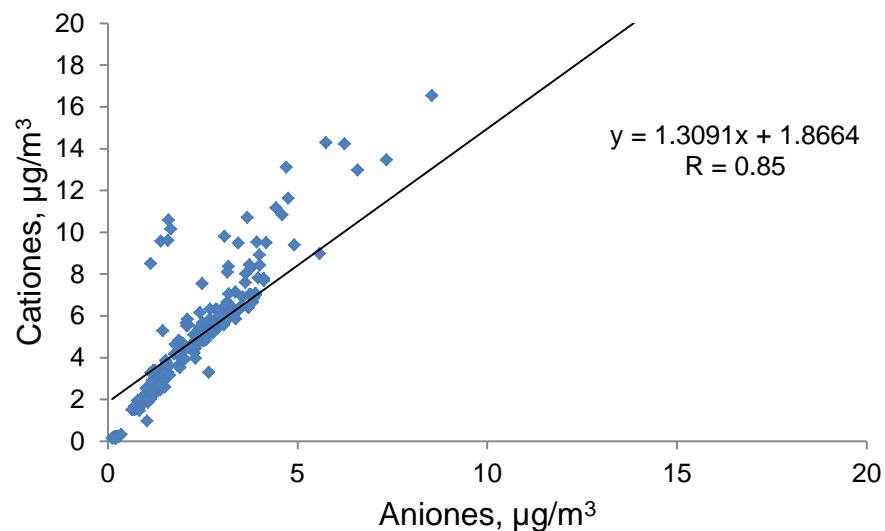


Figura 45. Regresión lineal entre aniones y cationes, presentes en PM₁₀ en todas las estaciones.

Se reitera, a partir de estos resultados, que los iones comparten un origen común. En termino generales, el promedio de los aniones ($4,96 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $CI_{95\%}$: 2,56 – 3,74) fue mayor que el promedio de los cationes ($2,36 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $CI_{95\%}$: 1,98 – 2,74).

Finalmente, los promedios de los iones se relacionaron de esta forma: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$. Los resultados sugieren que las posibles fuentes de estos iones, pueden ser la combustión del carbón, como fuente principal de los tres iones mayoritarios. La alta correlación sugiere que los precursores de estas especies, fueron liberados de fuentes de emisión similares, como la quema de carbón, el escape de vehículos, los sectores industriales y polvo mineral, de origen natural y antropogénico.

4.3.4 Carbono orgánico y carbono elemental en receptores

En este estudio, las partículas carbonosas se dividieron en tres fracciones: carbono orgánico (OC), carbono elemental (CE) y carbono total (CT= OC +EC). Los filtros de cuarzo de fuente y receptor, se analizaron para determinar la concentración de carbono orgánico (CO) y el carbono elemental (EC), usando el método termo/óptico, descrito por Chow et al. (2007), conocido como protocolo térmico IMPROVE_A, a través de un analizador de origen DRI 2001 OC/EC. Se analizaron 13 muestras en fuentes y 210 muestras en receptores, distribuidos entre los cinco tajos y entre las estaciones BR, PV, PT, LC y SS.

La concentración media, desviación estándar e intervalo de confianza de carbono total, carbono orgánico y carbono elemental en todas las estaciones fueron: $8,28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($\text{CI}_{95\%}$; 7,40 – 9,15), con desviación estándar de $6,51 \mu\text{g}/\text{m}^3$; $6,15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (5,47 – 6,83), con desviación estándar de $5,08 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $3,76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (3,27 – 4,26) con desviación estándar de $3,69 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. La media general de OC fue mayor que la media de EC, en un 40%. La masa del carbono total en las partículas PM_{10} , representa una media de 28,38% ($\text{CI}_{95\%}$, 19,80 – 36,97), siendo el OC, el de mayor aporte de masa, con media de 45% ($\text{CI}_{95\%}$, 38,39 – 53,37), seguido del EC, con media de 13,32% ($\text{CI}_{95\%}$, 10,33 – 16,30). Durante el presente estudio, la relación OC/EC, presentó una variación entre 0,09 a 38, con un valor promedio de 2,75 y desviación estándar de 4,03. La Figura 46, muestra el gráfico de dispersión entre OC y EC, durante el periodo de

estudio ($r = 0,64$; $p < 0,05$). Estos dos elementos presentan una correlación significativa y positiva. Estas correlaciones significativas, suelen ser indicativas de orígenes en fuentes comunes.

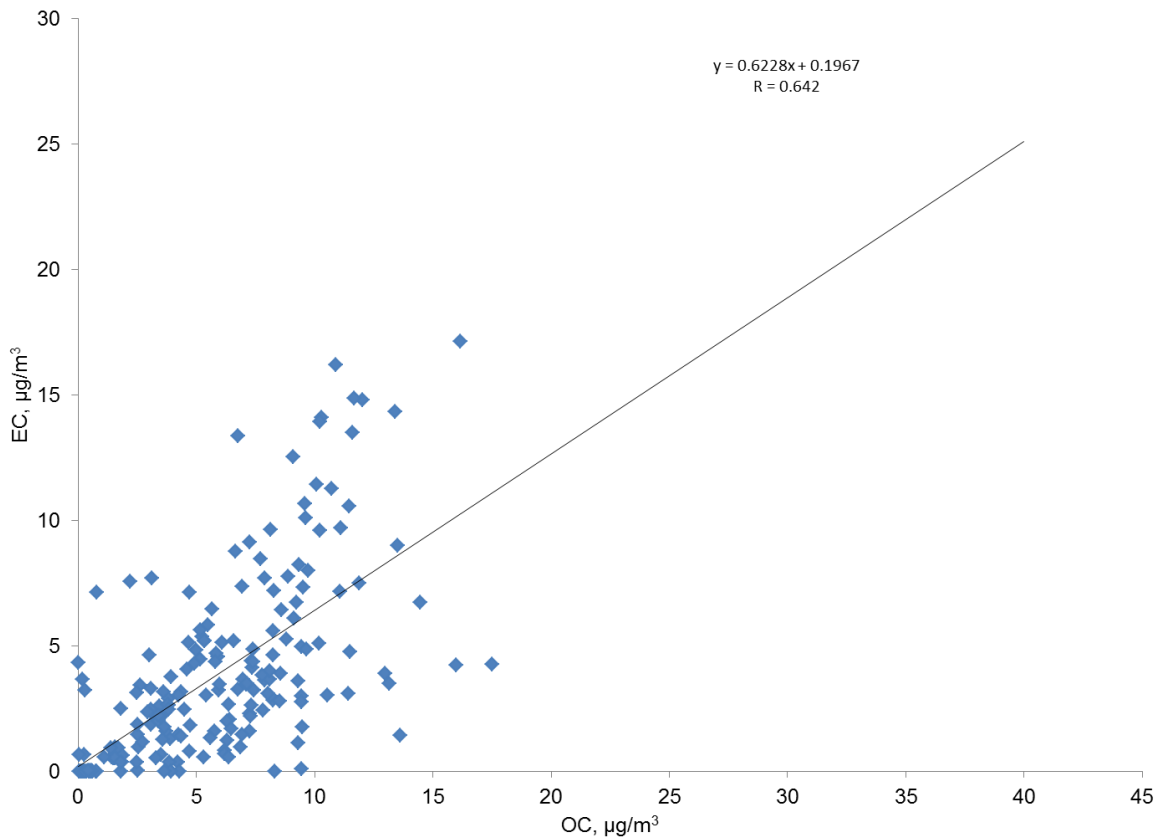


Figura 46. Regresión lineal entre carbono orgánico (OC) y carbono elemental (EC) presentes en PM_{10} . Todas las estaciones.

La Figura 46, muestra además, una concentración de puntos pareados entre 0 a $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$, lo que indica no variabilidad en la emisión desde la fuente que los origina. La Tabla 35, presenta las concentraciones promedios de OC, EC y CT, así como, la relación OC/EC, en cada estación (BR: Barrancas, LC: Las Casitas, PT: Patilla, PV: Provincial, SS: Sol y sombra), de la Mina el Cerrejón.

Los componentes de carbono OC y EC, presentaron los promedios más altos en la estación LC, con valor de $9,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $9,35 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. En esta

estación, también se presentaron los máximos valores de estos dos componentes ($39,99 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $56,86 \mu\text{g}/\text{m}^3$), en comparación con las otras estaciones.

Tabla 35. Concentración de OC, EC y CT y relación de OC/EC en partículas PM_{10} en la Mina el Cerrejón (BR: Barrancas, LC: Las Casitas, PT: Patilla, PV: Provincial, SS: Sol y sombra).

		$(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ (N=210)			
Estación		OC	EC	CT	OC/EC
SS (n=50)	Promedio	3,93	2,40	6,33	4,34
	Desv. Est.	2,08	1,56	3,47	2,69
	Max	11,79	6,73	16,06	11,97
	Min	0,19	0,01	0,19	1,63
	CI95%	0,57	0,43	0,96	0,74
LC (n=33)	Promedio	9,04	9,35	18,39	1,23
	Desv. Est.	9,04	10,78	19,51	0,80
	Max	39,99	56,86	96,84	4,92
	Min	0,04	0,01	0,04	0,70
	CI95%	3,07	3,66	6,62	0,27
BR (n=51)	Promedio	5,01	3,80	8,81	1,40
	Desv. Est.	3,56	2,88	6,24	1,20
	Max	13,52	9,64	21,53	6,07
	Min	0,01	0,01	0,01	0,01
	CI95%	1,04	0,84	1,81	0,35
PT (n=49)	Promedio	4,49	3,54	8,04	1,94
	Desv. Est.	3,78	3,93	7,45	1,88
	Max	15,30	16,21	27,10	12,25
	Min	0,26	0,01	0,26	0,67
	CI95%	1,05	1,10	2,08	0,53
PV (n=27)	Promedio	4,40	3,45	7,85	2,87
	Desv. Est.	2,28	2,96	4,84	5,28
	Max	11,50	13,37	20,12	28,33
	Min	0,42	0,01	0,44	0,50
	CI95%	0,86	1,11	1,82	1,98

. Este evento sucedió el 11 de noviembre de 2015, y la concentración de EC superó la concentración de OC, en un 35%. El carbono elemental es un contaminante primario que se forma en procesos de combustión, (Pio, Cerqueira, Harrison, Nunes, Mirante, Alves, Oliveira, Sanchez de la Campa, Artíñano, et al., 2011; Sharma, Mandal,

Saxena, Sharma, et al., 2014). La estación LC, es influenciada por fuentes de actividades domésticas de quema de biomasa, que podría estar haciendo aportes significativos de EC. La estación SS, presentó el menor valor en carbono elemental, con promedio de $2,40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y desviación estándar de $1,56 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Además, presentó el mayor promedio en la relación OC/EC, lo que indica, que en esta estación, las concentraciones OC son en promedio 40% mayor con relación a las concentraciones de EC. Los elementos OC y EC en las estaciones BR, PT y PV, no presentaron variaciones importantes en los promedios.

Las concentraciones de carbono orgánico y carbono elemental, resultaron superiores, en las estaciones ubicadas en la zona de influencia directa de las operaciones mineras (LC, BR, PT y PV), con relación a la estación de blanco o de referencia (SS), lo cual sugiere, que estos componentes son aportados significativamente por las actividades mineras, desarrolladas en la zona.

Las concentraciones de OC y CE en partículas de PM_{10} del presente estudio y otros estudios en Colombia, en el mundo y en una mina de carbón a cielo abierto similar al Cerrejón, se resumen en la Tabla 36. Los datos reportados por González y herrera (2008), en cuatro ciudades industrializadas de Colombia, son relativamente mayores a los de este estudio y a los reportados por Hernández y Rojas (2012), en una mina de carbón similar al Cerrejón.

Los valores reportados en minería a cielo abierto del Cesar y La Guajira (este estudio), están en rango de 6 a $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para OC y $3,7$ a $3,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para EC. Las concentraciones de OC y EC, en las ciudades de Colombia (Barranquilla, Medellín, Cali y Nobsa) y de la India (Delhi y Mumbai), están en un rango de 17 a $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para OC y de 2 a $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para EC. Se observa mayores concentraciones en zonas urbanas que en zonas de operaciones mineras a cielo abierto. Estas diferencias en las concentraciones OC y CE podrían deberse, a las diferencias en las fuentes de emisión de aerosoles carbonosos.

Tabla 36. Concentraciones de OC y CE en PM₁₀ (µg/m³) del presente estudio y en diferentes lugares de Colombia y el mundo.

Ciudad	OC			EC			Referencias
Barranquilla	24,96	±	2,05	0,86	±	0,34	
Medellín	26,61	±	10,00	2,08	±	1,63	(Gonzalez F. & Herrera D., 2008)
Cali	24,96	±	14,97	0,86	±	1,00	
Nobsa	17,27	±	11,36	3,47	±	4,90	
Delhi	26,70	±	9,20	6,10	±	3,90	(Sharma, Mandal, Saxena, Sharma, et al., 2014)
Mumbai	35,00	±	9,70	8,40	±	3,80	(Gupta et al., 2012)
Mina del Cesar	9,00	±	ND	3,80	±	ND	(Hernandez & Rojas, 2012)
Mina el Cerrejón	6,15	±	5,08	3,76	±	3,69	Este estudio

La Figura 47, muestra la variación temporal de las concentraciones de OC, EC y PM₁₀, en las estaciones de monitoreo: SS, LC, BR, PT y PV. Se puede apreciar en la gráfica, que no se presenta variación significativa en la temporada seca en relación con la temporada de lluvia. El análisis ANOVA, entre los promedios de los datos de las estaciones en temporada seca y de lluvia, arrojó que no hay diferencias estadísticas significativas entre las medias ($p > 0,05$). En la Figura 44, también se aprecia, la relación de masas fracción carbonácea y las partículas PM₁₀. La masa de TC varió entre 24,38% a 32,29%; la masa de OC, entre 15,19% a 27,72% y la masa de EC, entre 10,87% a 13,60%. Las estaciones SS y PV, presentan el mayor porcentaje de masa en PM₁₀ de TC, con media de 32,29% y 32,25%, respectivamente. En las estaciones LC, BR y PT, no se observan diferencias significativas en TC. La mayor participación promedio de OC y EC en la masa de PM₁₀, la tiene la estación LC con 27,72% y 39,33%, respectivamente. Le sigue la estación SS, con 23,21% para OC y 13,60%, para EC. Si se comparan estos resultados con porcentajes de OC y EC en PM₁₀, en otras minas de carbón, reportados por Hernández (2012), (13,69% - 32,97% y 2,55% - 8,07%) y 3,8% y Reisen (2017), (44,00% - 59,67% y 2,40% - 3,80%), se pueden observar rangos similares en este tipo actividad industria, indicando fuentes comunes, en los aportes de la fracción carbonácea.

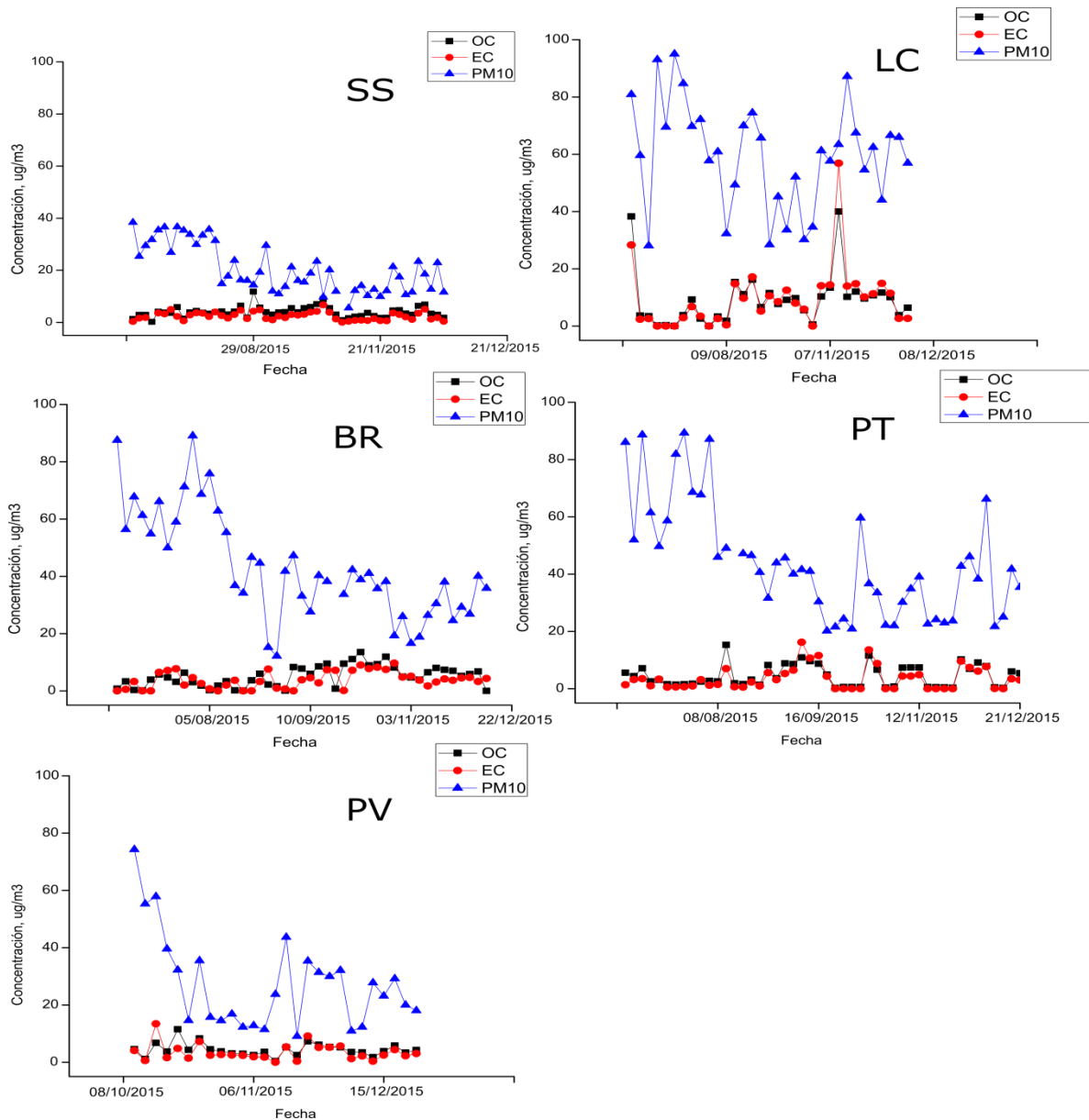


Figura 47. Variación temporal de las concentraciones de OC, EC y PM_{10} en las estaciones de monitoreo: BR: Barrancas LC: Las Casitas PT: Patilla PV: Provincial, SS: Sol y sombra.

Estos resultados, comparados con aportes de OC y EC, en ciudades industrializadas de Colombia (Gonzalez F. & Herrera D., 2008; Prada M. & Robayo G., 2011), permite observar, que los aportes en la minería a cielo abierto de carbón, tienen un rango menor en la fracción de aporte de estos elementos. Estos estudios, también detallan una tendencia similar de prevalencia de OC sobre EC, en la atmósfera urbana

e industrial, resultados similares se mostraron en este estudio y los reportados en 31 ciudades de China (Cao, Zhang, & Zheng, 2006).

La Tabla 37, presenta la matriz de valores de coeficientes de correlación (r), entre la fracción carbonácea en PM_{10} , en las cinco estaciones, de forma independiente y la correlación del conjunto de datos de las cinco estaciones en una sola matriz.

Tabla 37. Presenta la matriz de valores de coeficientes de correlación (r) entre los compuestos de carbono, en las cinco estaciones.

	SS			LC.			BR		
Estación	OC	EC	CT	OC	EC	CT	OC	EC	CT
OC	1	0.71	0.8	1	0.94	0.98	1	0.47	0.97
EC		1	0.94		1	0.99		1	0.48
CT			1			1			1
	PT			PV			Todas		
Estación	OC	EC	CT	OC	EC	CT	OC	EC	CT
OC	1	0.87	0.97	1	0.71	0.9	1	0.87	0.79
EC		1	0.97		1	0.94		1	0.88
CT			1			1			1

Los coeficientes de correlación varía entre 0,47 a 0,98. Se muestra fuerte correlación entre las variables de la fracción carbonácea OC y EC, en las estaciones LC con ($r = 0,94$), PT ($r = 0,87$), SS ($r = 0,71$) y PV ($r = 0,71$) y media correlación en la estación BR ($r = 0,47$). Estas correlaciones altas y positivas indican, que un factor común afecta a las concentraciones de OC y EC, que en este caso, el factor común podría ser la actividad minera. La matriz para las cinco estaciones, muestra un coeficiente de correlación de 0,87, alta y positiva, lo que indica que en forma general hay un factor común en el comportamiento de las fracciones de OC y EC en las concentraciones de PM_{10} .

La Figura 48, muestra el gráfico polar bivariado, para las concentraciones medias de OC y EC, totalizando las estaciones con información meteorológica de velocidad y dirección del viento. Se observaron altas concentraciones de OC desde todas las

direcciones, entre los 2 y 3 m/s, lo que indica fuentes de OC locales tanto de las actividades mineras, como de fuentes ubicadas viento arriba de las estaciones. El EC, muestra concentraciones desde el E y NE, con velocidades de viento entre 2 y 5 m/s. Este comportamiento indica que los aportes son desde fuentes locales y regionales, que por transporte, llegan a los sitios de estudio. Para fuentes locales, esta contribución puede ser explicada por las emisiones de la actividad, que originan fracciones carbonáceas que por acciones del viento, las transporta hacia las estaciones de monitoreo.

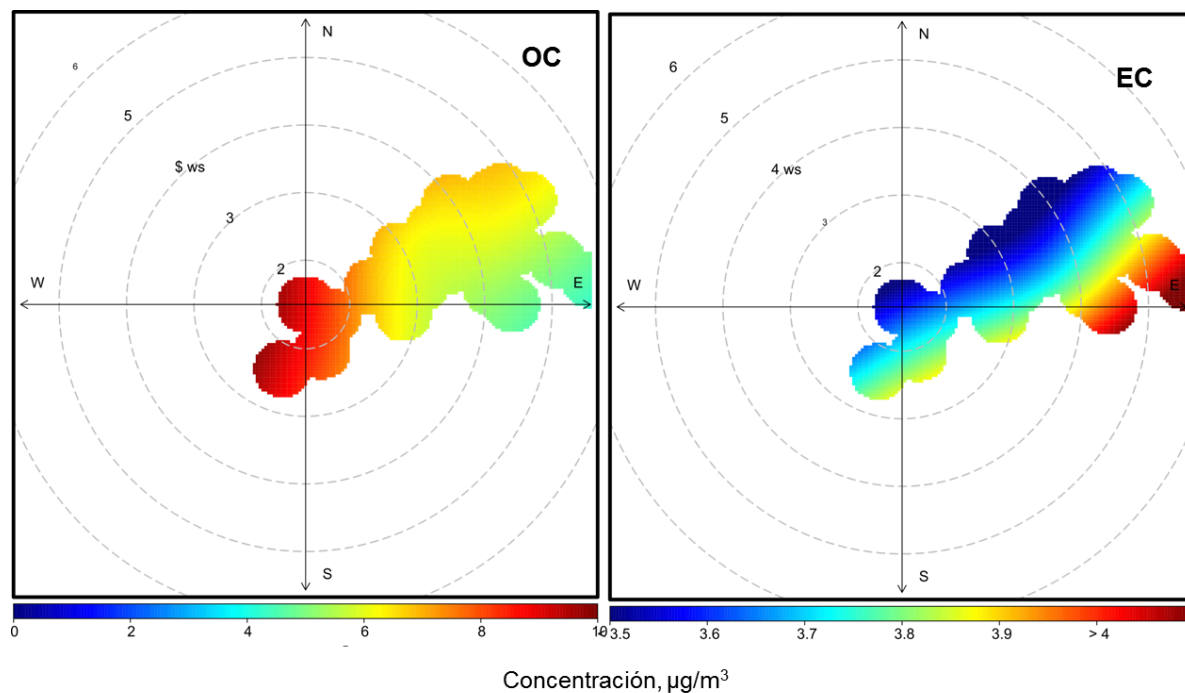


Figura 48. Grafico polar bivariado para las concentraciones medias de OC y EC, en las cinco estaciones.

4.3.5 Masa y caracterización de PM₁₀ en fuentes

Como ya se había comentado, para el muestreo de PM₁₀ en las fuentes de operaciones mineras, se utilizó el método gravimétrico, con muestreador de bajo volumen MiniVol TAS. Los puntos de muestreo de fuentes, se distribuyeron en las 6

áreas de explotación denominadas LPU_p, TAB_p, PAT_p, COM_p, 100_p y ORE_p. Se seleccionaron las actividades vías, cargue, pilas y manejo de meteorizado.

La concentración de 21 elementos en PM₁₀, se determinó mediante la metodología de fluorescencia de rayos X con energía dispersiva (XRF), 9 iones con la técnica de cromatografía iónica y carbono orgánico, carbono elemental y carbono total con el método termo/óptico IMPROVE_A. Es bueno aclarar, que muchos elementos inorgánicos, no fueron detectados por la técnica o su concentración fue muy cercana al límite de detección del equipo. Elementos que se detectaron en los receptores (Ba, Co, Ge, As, In, Bi, Hg), no se encontraron en fuentes.

La Tabla 38, presenta las concentraciones de elementos químicos (elementos traza, iones, OC y EC) en PM₁₀, desde fuentes de operaciones mineras. Los elementos Al, Si, S, Na, Mg, Cl, K y Ca, se constituyen como las especies inorgánicas más abundantes. Entre los iones, las especies más abundantes son el SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, Cl⁻ y el Na⁺. El EC, es la fracción carbonácea más abundante. En términos generales, seis elementos constituyen más del 80% de la masa de PM₁₀, en las fuentes de operación mineras (Si, Al, EC, SO₄²⁻, OC, S, Fe, NH₄⁺, Na). La tabla 38, también presenta, los promedios de las tres fuentes estudiadas. Las vías de acarreo presentaron un promedio de PM₁₀ con 153,25 µg/m³ y desviación estándar de 97,26 µg/m³, seguido de pilas con 153,25 µg/m³, con desviación estándar de 2,97 µg/m³ y cargue 129,80 µg/m³, con desviación estándar de 67,45 µg/m³. Las vías de acarreo presentaron el mayor promedio de PM₁₀. Se puede observar en los resultados, que las vías de acarreo presentaron los mayores promedios. Esto es lógico, debido a que las contribuciones en minería a cielo abierto, deben distribuirse más o menos, uniformemente, por toda el área. Si son causadas por la re-suspensión de la maquinaria pesada, en movimiento, entonces, los receptores en las zonas donde esta operación se lleva a cabo, deben presentar concentraciones más altas.

Tabla 38. Concentración de elementos químicos en PM₁₀, desde operaciones mineras.

Elemento	Fuentes mineras					
	Vías (n = 14)		Cargue (n = 8)		Pilas (n = 8)	
	promedio	Desv. Est.	promedio	Desv. Est.	promedio	Desv. Est.
$\mu\text{g}/\text{m}^3$						
PM10	153.25	97.26	129.8	67.45	138.71	2.97
Na	5.66	1.09	6.09	1.19	4.44	0.10
Mg	4.79	2.53	3.64	1.44	4.40	0.09
Al	21.70	13.58	15.20	9.52	18.57	0.40
Si	25.26	16.23	17.31	11.31	21.69	0.47
S	8.31	4.95	5.60	4.73	2.25	0.05
Cl	4.60	1.40	6.11	1.56	3.48	0.07
K	2.61	1.54	1.73	0.87	1.88	0.04
Ca	1.95	1.46	1.14	0.32	3.22	0.07
Sc	0.03	0.02	0.02	0.01	0.02	0.00
Ti	0.82	0.51	0.55	0.36	0.54	0.01
V	0.03	0.01	0.03	0.01	0.03	0.00
Cr	0.05	0.03	0.03	0.01	0.03	0.00
Mn	0.08	0.05	0.06	0.03	0.06	0.00
Fe	6.59	3.66	4.57	2.19	4.87	0.10
Ni	0.33	0.23	0.45	0.21	0.50	0.01
Cu	0.34	0.24	0.25	0.03	0.18	0.00
Zn	0.14	0.07	0.11	0.02	0.08	0.00
Br	0.02	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00
Rb	0.02	0.03	0.02	0.01	0.01	0.00
Sr	0.04	0.03	0.03	0.01	0.01	0.00
Pb	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Na ⁺	2.58	0.57	2.62	0.07	2.56	0.04
NH ₄ ⁺	5.93	2.69	6.24	0.28	5.94	0.05
K ⁺	0.25	0.12	0.22	0.02	0.24	0.00
Mg ²⁺	0.81	0.45	0.46	0.02	0.59	0.22
Ca ²⁺	2.73	2.52	1.31	0.04	1.93	0.80
Cl ⁻	3.05	0.69	2.99	0.13	2.93	0.15
NO ₃ ⁻	3.89	5.49	1.41	0.16	2.54	1.32
PO ₄ ³⁻	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SO ₄ ²⁻	17.16	5.56	17.59	0.57	17.06	0.24
OC	13.01	3.33	17.10	9.26	13.35	1.62
EC	18.57	6.22	16.76	4.78	24.90	1.48

Los resultados confirman esta hipótesis. Sin embargo, las concentraciones de PM_{10} , fueron más homogéneas en las pilas, en comparación con las operaciones de vías y cargue.

La masa de PM_{10} , está distribuida por fuentes estudiadas así: en vías: elementos inorgánicos el 54,42%; iones el 23,75% y fracciones carbonáceas el 20,61%; en cargue: elementos inorgánicos el 48,50%; iones el 25,30% y fracciones carbonáceas el 29,80% y en pilas: elementos inorgánicos el 47,80%; iones el 24,37% y fracciones carbonáceas, el 27,58%. Las partículas PM_{10} , en promedio, están compuestas por aproximadamente 13,35 - 16,69 de silicio, 11,72 - 14,33 de aluminio, 12,27 - 17,99 de carbono elemental, 11,34 - 13,56% de sulfato, 8,60 - 13,19% de carbono orgánico, 1,63 - 5,49 de azufre, 3,32 - 4,35% de hierro, 3,91 - 4,81 de amonio, 3,2 - 4,69 de sodio, 2,80 - 3,18 de magnesio, 2,52 - 4,71 de cloro y 1,01 - 1,80 de calcio. Las concentraciones medias de los otros componentes medidos, son inferiores al 1%. No se observó una variación significativa entre las concentración de las especies químicas en las partículas PM_{10} .

Utilizando los resultados del análisis de PM_{10} , en fuentes y las clasificaciones de las especies químicas por su origen, establecidas por Watson et al., (2016) y Hopke (2016a), en una manera cualitativa, es posible, identificar ciertos tipos de fuentes que generalmente aparecerán en un balance de elementos químicos. La Figura 49, presenta los perfiles químicos de cuatro fuentes seleccionados por tasa de emisión, en la mina de carbón a cielo abierto, el Cerrejón. Se puede observar en la gráfica, especies conformadas por el grupo de los elementos de masas abundantes (Al, Si, Mg y Ca) y al igual que en los receptores, indican fuertemente un componente geológico en la zona. De igual manera, la presencia de Na y Cl, implican un aerosol marino como probable contribuyente. Otros componentes importantes son los aerosoles secundarios SO_4^{-2} , NH_4^+ y NO_3^- . Estos elementos son componentes principales de las partículas PM_{10} . Aproximadamente el 18% del total de la masa de partículas PM_{10} , corresponde a estas especies. No se registró el ion PO_4^{3-} , en el análisis en fuente.

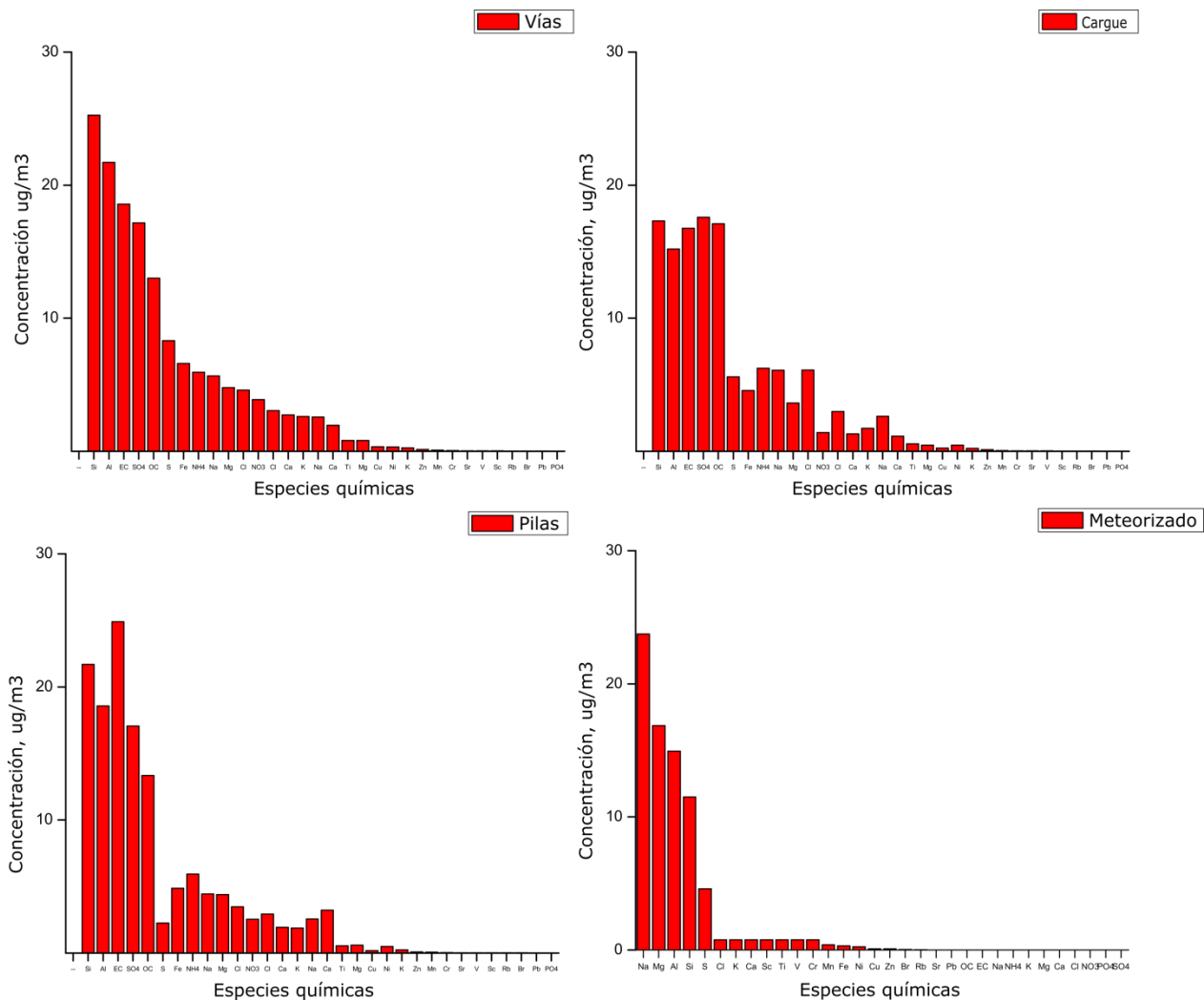


Figura 49. Perfil de fuentes para cuatro fuentes de minería de carbón a cielo abierto, en partículas PM₁₀.

Otro contribuyente presente en el promedio de PM₁₀, son las emisiones de automóviles (Pb y Br). No hay duda de que esta fuente existe debido a las contribuciones de Pb, solo en el muestreo en vías. Se observa un comportamiento uniforme en los tres sitios de medición, lo que confirma que una fuente común, aporta gran parte de la masa de PM₁₀.

El análisis de correlación de estos elementos químicos, se presenta en la Tabla 39. Se puede observar coeficiente de correlación alta y positiva para las especies

conformadas por el grupo de los elementos de masas abundantes, en las especies inorgánicas (Al, Si, Mg y Ca) y en los iones solubles en agua.

Tabla 39. Matriz de valores de coeficientes de correlación (r) entre las diferentes especies mayoritarias, en los tres sitio de muestro de fuentes: Vías, Cargue y pilas, (n = 28).

Especie química	Mg	Al	Si	Ca
Mg	1	0.99	0.99	0.85
Al		1	0.98	0.83
Si			1	0.84
Ca				1
	SO4	NH3	NO3	Cl
SO ₄ ²⁻	1	0.99	0.97	0.89
NH ₃ ⁺		1	0.97	0,90
NO ₃ ⁻			1	0.96
C ⁻				1

Estos resultados sugieren que el origen es de fuente común. También se realizó correlación entre V y Ni ($r = 0.68$), que su origen puede ser de quema de combustible fósil; la correlación de Na⁺ y Cl⁻ ($r = 0.99$), componentes de aerosoles marinos. Aplicando la metodología de Moller (1990) y Zhuang (1999), se observó aporte excesivo de sodio, principalmente derivado del suelo, a través de la relación Na/Cl, resultando un promedio en esta relación de 1,49, en el muestreo en fuente. Lo resultados muestran que la relación de K⁺ versus K es menor de 0,1 ($r < 0.10$); luego denotan origen geológico de estos componentes y no por combustión de biomasa.

La Tabla 40, muestra los coeficientes de correlación de Pearson, para los iones en partículas PM₁₀, en el muestreo en fuentes. El ion Na⁺, tiene los mayores coeficientes de correlación positivos con relación a los iones K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, NO₃⁻ y SO₄²⁻, le sigue el NO₃⁻ y el Mg²⁺. Los iones Na⁺ y Cl⁻, componentes de aerosoles marinos, tienen fuerte correlación ($r = 0,89$), al igual que los iones Ca²⁺ y Mg²⁺ ($r = 0,89$), son componentes importantes del suelo. Se presenta, bajo coeficiente de Pearson, en los iones Cl⁻ y SO₄²⁻ ($r = 0,16$), indicando aporte de fuentes diferentes a los

aerosoles marinos. La mayoría de los iones tiene correlación alta, indicando origen en fuente común.

Tabla 40. Matriz de valores de coeficientes de correlación (r) entre los iones, en los tres sitio de muestro de fuentes: Vías, Cargue y pilas, (n = 28).

	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Na ⁺	1	0,10	0,60	0,99	0,86	0,89	0,88	0,44
NH ₄ ⁺		1	0,23	0,15	0,18	- 0,12	0,25	0,76
K ⁺			1	0,62	0,59	0,47	0,62	0,44
Mg ²⁺				1	0,89	0,88	0,90	0,48
Ca ²⁺					1	0,77	0,85	0,47
Cl ⁻						1	0,71	0,16
NO ₃ ⁻							1	0,57
SO ₄ ²⁻								1

La Figura 50, presenta la regresión lineal entre el carbono orgánico (OC) y carbono elemental (EC) presentes en PM₁₀, en los tres puntos de muestreo en fuentes. Las fracciones carbonáceas muestra un coeficiente de correlación de r = 0,76. Alta y positiva, indicando posibles fuentes comunes, entre las dos especies.

La Tabla 41, presenta el análisis realizado a cinco muestras de carbón mineral de la mina el Cerrejón, utilizando el mismo método termo/óptico IMPROVE_A, con que se determinaron la concentración de carbono orgánico (CO) y el carbono elemental (EC), en los filtros de cuarzo y teflón.

Se puede observar en los resultados, que el 99,9%, del carbono orgánico total, es OC. Esta relación se puede utilizar para observar aporte de partículas de carbono en fuente.

El mayor promedio de OC, en los puntos de muestreo en fuentes, se presentó en pilas, con menor promedio, en vías y cargue. La mina el Cerrejón, tiene tres áreas de almacenamiento de carbón, que se distribuyen a lo largo de la mina, con 14 pilas con una capacidad total de 3,2 Mton. Investigaciones en la misma área, demostraron, que la contribución de estas fuentes a la masa de PM₁₀, se traduce en un impacto ambiental en la zona (Rojano et al., 2016).

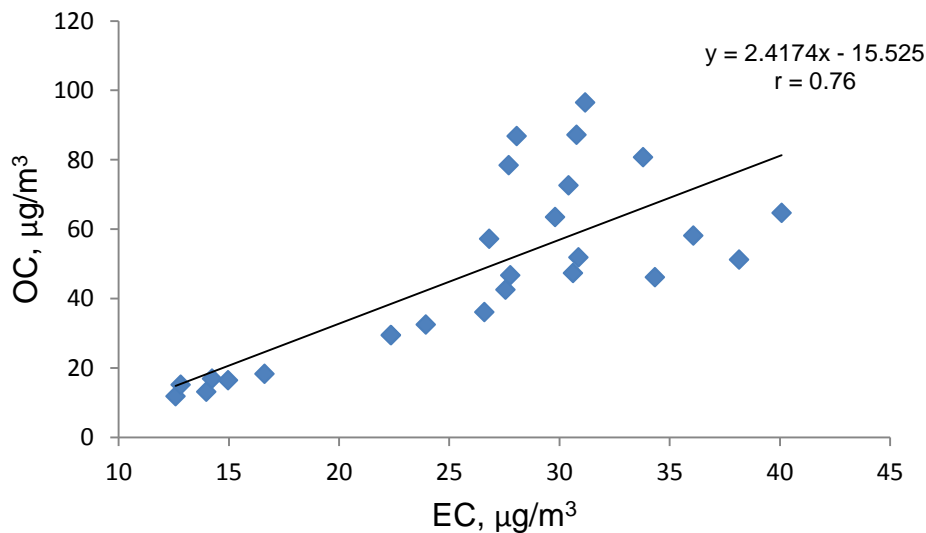


Figura 50. Regresión lineal entre carbono orgánico (OC) y carbono elemental (EC) presentes en PM₁₀. Muestreo en fuentes.

Tabla 41. Análisis de OC y EC en de carbón mineral, de la mina el Cerrejón, utilizando el método termo/óptico IMPROVE_A

	OC	EC	TC
	ug C/mg	ug C/mg	ug C/mg
	Carbón	Carbón	Carbón
Carbón1	404.3	1.1	405.4
Carbón2	664.5	1.2	665.7
Carbón3	612.0	1.9	613.9
Carbón4	430.1	0.4	430.5
Carbón5	603.8	0.5	604.4
promedio	542.9	1.0	544.0
Desviación estándar	117.5	0.6	117.7

También es bueno resaltar, que el OC y el EC, se pueden producir en la atmosfera como aerosoles orgánicos secundarios (SOA) (Khan, Li, & Husain, 2006; J. Watson & Chow, 2015). Para estimar la contribución aerosoles orgánicos secundarios al OC total, se utilizó la relación planteada por Cabada et al. (2002), donde se puede estimar la contribución, con la concentración OC y EC medida en receptores, la relación de OC y CE de las fuentes primarias locales que afectan el sitio de interés y las concentraciones OC y CE, de las parcelas de aire que entran en la zona de interés (concentraciones de fondo).

En esta investigación, se ha catalogado la estación de fondo a Sol y Sombra (SS). El origen primario o secundario de las concentraciones de en la estación de referencia, no se determinó en el análisis. Se asumió que no provenían de la actividad minera. La Figura 51, muestra los resultados de la aplicación de estas relaciones en cada una de las estaciones de utilizadas en el estudio. En promedio, la contribución de aerosoles orgánicos secundarios, al OC total, fue de: $1,11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($\text{CI}_{95\%}$, 0,24 – 1,97), para la estación LC; $1,84 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($\text{CI}_{95\%}$, 0,81 – 2,85), para la estación BR; $1,97 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($\text{CI}_{95\%}$, 1,13 – 2,79), para la estación PT y $1,59 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($\text{CI}_{95\%}$, 0,56 – 2,62), para la estación PV. En la estación PT, el 46% de las muestras, contribuyeron a la formación de aerosoles orgánicos secundarios al OC total; el 36% en la estación BR; el 44% en la estación PV y el 24% en la estación LC.

Las estimaciones de la contribución de aerosoles orgánicos indican que, en promedio, para el periodo de estudio, el SOA contribuyó al menos entre 12,29 – 43,70%, a la masa de OC total, en las concentraciones de PM_{10} y puede representar al menos entre 5-15% del OC contenido en la masa de PM_{10} , en el área de minera del Cerrejón, sobre una base semestral.

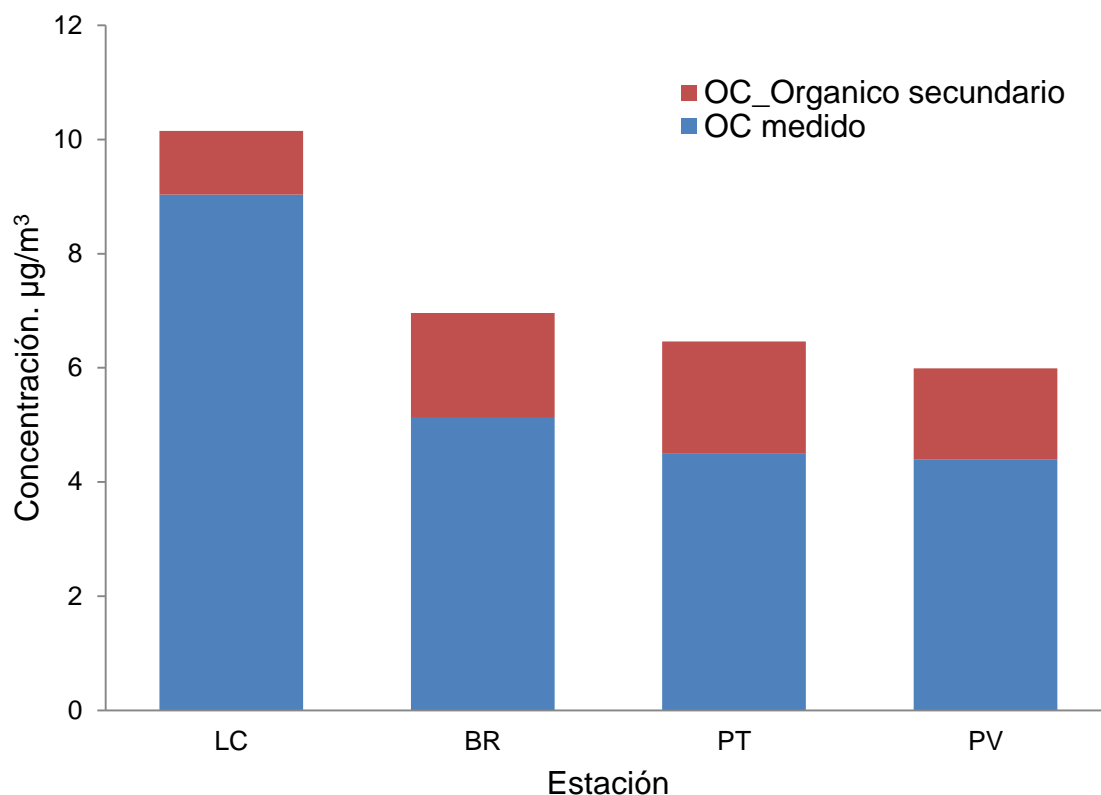


Figura 51. Contribución aerosoles orgánicos secundarios al OC total, a partir de la relación OC y EC, en fuente y la estación de referencia (SS).

La evaluación de fuentes en los tres puntos medidos, no pretende ser una preselección de tipos o perfiles de fuentes; todos los tipos de fuentes que tengan un marcador químico único, se incluirán en la matriz, fuente principal del balance químico de masa.

Conclusiones

Los promedios de PM₁₀, usando los equipos 6070 DV-BL (Sin escobillas), fueron mayores en todas las estaciones, en comparación con los promedios, utilizando los equipos convencionales, Hi-Vol 6070. Esta diferencia se puede explicar en parte, en relación a que los filtros de los equipos sin escobillas fueron enviados a Estado Unidos y en el viaje ganaron masa (En promedio ganaron 6,23 µg/m³ en masa). El análisis ANOVA, entre los promedios pareados de las cinco estaciones, no arrojó diferencias

significativas entre las medias de las concentraciones de PM_{10} , medidas por los dos equipos.

Las especies minerales, son el principal componente del PM_{10} , en las cinco estaciones. Estas especies, son las conformadas, por el grupo de los elementos de masas abundantes: Na, Mg, Al, K y Ca. Los elementos intermedios, Fe, Ba, Zn y Cu, son asociados con transporte y emisiones en vías. Muchos de los elementos minoritarios: As, Se, Pb, Ag, U, Rb y In, son asociados con actividades industriales. El V y Ni, son asociados con la quema de combustibles fósiles, como el carbón. El restante de elementos químicos, tiene varios orígenes, dependiendo qué actividad industrial se esté desarrollando.

Los niveles de plomo, vanadio, cadmio y mercurio, registrados en el área de estudio, son inferiores a los rangos registrados en otras estaciones ubicadas en ciudades capitales de Colombia y Latinoamérica. Los niveles de estas especies, no violan los límites permisibles de la norma colombiana. Estos niveles, también son menores con relación a estándares internacionales, utilizados en el análisis.

Las correlaciones altas y positivas de OC y EC, indican, un factor común afecta a las concentraciones de estos elementos. La media general de OC fue mayor que la media de EC, en un 40%. Los componentes de carbono OC y EC, presentaron los promedios más altos en la estación LC. Esta estación, también presenta las mayores concentraciones de PM_{10} . Los resultados muestran, que en general, las partículas PM_{10} , son influenciadas significativamente por el OC y EC. Se observaron rangos de concentraciones similares, en la mina el Cerrejón, comparadas con resultados de estudios, en otras minas de carbón. Se observó un factor común, en el comportamiento de las fracciones de OC y EC, en las concentraciones de PM_{10} , es todas las estaciones de estudio.

Las especies SO_4^{2-} , Na^+ y NH_4^+ , fueron las especies abundantes, con el 75% de la suma de las masas de iones y aportaron el 22,45% de la masa de PM_{10} . Entre los

iones, el sulfato se destaca como el componente de más masa en la concentración de PM_{10} . De esta masa, aproximadamente el 71,95%, es emitida a través de las actividades mineras. Claramente, se observa mayor imputación por iones inorgánicos, en la estación LC, que de igual manera, presentó los máximos valores de PM_{10} . Se registraron altos promedios de los iones SO_4^{2-} y NH_4^+ , desde la dirección del viento NE y con velocidades menores de 3 m/s. Esto sugiere, aportes de iones, desde fuentes locales, posiblemente, desde la actividad minera.

Con excepción del ion Cl^- , los demás iones presentaron promedios mayores, en época seca que en época de lluvia. Sin embargo, el análisis ANOVA entre los promedios de los datos de las estaciones, en temporada seca y de lluvia, arrojó que no hay diferencia estadística significativa entre las medias. El Na^+ , presentó los mayores coeficientes de correlación, pareados con los otros iones. Estas correlaciones, indicaron posibles fuentes de origen, en las actividades mineras, aerosoles marinos y en algunas estaciones, quema de biomasa.

En el muestreo de fuentes, las vías de acarreo presentaron el mayor promedio de PM_{10} , seguido de pilas y cargue. Seis elementos constituyeron más del 80% de la masa de PM_{10} , (Si, Al, EC, SO_4^{2-} , OC, S, Fe, NH_4^+ , Na). Por componentes, en la masa de PM_{10} , los elementos inorgánicos fueron lo de mayor aporte, seguido de los iones y las fracciones carbonáceas. Se identificaron perfiles de fuente con relación las especies estudiadas. En la zona, se identificaron componentes geológicos, componentes de aerosoles marinos, componentes de emisiones de transporte. Esto también queda claro, con el análisis de correlación de los elementos químicos. Se presentaron coeficientes de correlación alto y positivo para las especies conformadas por el grupo de los elementos de masas abundantes y en los iones solubles en agua.

Aunque el porcentaje de composiciones parece algo uniforme en la zona minera, los promedios de concentración en las estaciones, dentro de la actividad minera, presentaron resultados en masa, aproximadamente tres veces mayor a los presentados

en la estación de fondo o de referencia, lo que confirma la existencia de una fuente antropogénica, definida con gran aporte de la masa.

4.4 CONTRIBUCION DE FUENTE DE PM₁₀

Como se ha indicado en el capítulo de descripción de la metodología, para estimar la contribución de PM₁₀, se utilizó el modelo de receptor balance químico de masa (CMB), bajo el programa EPA-CMB8.2 para Windows®, Incluyendo una interfaz con pestañas, que facilita la progresión necesaria para hacer el cálculo de CMB. Las técnicas de análisis químico utilizadas, determinaron la presencia de 43 elementos en receptor (32 elementos inorgánicos, 9 iones y 2 fracciones carbonáceas) y 32 elementos en fuente (21 elementos inorgánicos, 9 iones y 2 fracciones carbonáceas). Sin embargo, la concentración de muchos de ellos es cercana al límite de detección o el error asociado a la técnica de análisis, es superior a la concentración encontrada del elemento. Por este motivo, solamente se incluyeron 32 elementos químicos en las corridas del modelo: Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Pb, SO₄²⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, NO₃³⁻, NH₄⁺, PO₄³⁻, OC y EC. El Silicio (Si) no se incluyó debido a que no se disuelve en el HNO₃, que fue el ácido usado en la técnica ICP-MS.

Utilizando los resultados de caracterización de la sección 4.3., se reunieron las diferentes especies en grupos, que generalmente aparecerán en un balance químico de masa. Para agruparlos se tuvo en cuenta, los resultados en las estaciones receptoras, los sitios de muestreo en fuentes y los lineamientos de Fujita (2000), Watson & Chow (2015) y Freeman et al. (1990). Los grupos se armaron con relación a las actividades mineras y las especies abundantes. Se determinaron especies trazadoras, para las diferentes tipos de fuentes. Las actividades mineras incluyó: Vías, pilas, cargue, suelo y emisiones desde vehículos. Sumado a estas, se incluyeron, los aerosoles marinos, dada su importancia en masa. No se consideraron fuentes de quema de biomasa, debido a que su aporte porcentual en PM₁₀ es mínimo (2,7%). Su aporte significativo se presenta en partículas finas y ultrafinas (93,1%) (Watson et al., 2001; Watson et al.,

1998). De igual manera, los trazadores de estas fuentes, no tuvieron significativas concentración en las fuentes donde se desarrollaban esta actividad. La Tabla 42, presenta un ejemplo de especies químicas marcadoras desde diferentes fuentes de emisión de partículas gruesas, PM_{10} . Se puede observar en la Tabla 42, la presencia de elementos comunes en los diferentes tipos de emisión. Para romper esa colinealidad entre las fuentes, se utilizó la opción “Máxima fuente de incertidumbre/proyección de la fuente mínima”. Esta opción, en el modelo EPA-CMB8.2, permite aplicar el método elegible de evaluación de colinealidad espacial de Henry (1992), con cada cálculo del CMB. El método espacial elegible utiliza: 1) incertidumbre de fuente máxima; y 2) proyección de la fuente mínima en el espacio elegible.

Tabla 42. Especies químicas marcadoras desde diferentes fuentes de emisión de partículas gruesas, PM_{10} .

Tipo de fuente	Tamaño de partícula	Abundancia química en porcentaje de masa*
Banco de suelo (meteorizado)	Gruesa ($PM_{2.5-10}$)	Al, K, Ca, Fe, Sc, Ti, Sm,
Vías sin pavimentar	Gruesa ($PM_{2.5-10}$)	Ca, Fe, Ti, OC, Al, K, Na^+ , Ba, SO_4^-
Aerosoles marino	Gruesa ($PM_{2.5-10}$)	Cl^- , Na^+ , Na, Cl, SO_4^-
Pilas	Gruesa ($PM_{2.5-10}$)	OC, EC,
Diesel (gases de escape) y Gasolina	Gruesa ($PM_{2.5-10}$)	Pb, Br, Ni, V, EC, OC,
Cargue	Gruesa ($PM_{2.5-10}$)	OC, EC, Sc, Ti, Se, Ca,
Quema Vegetal	Gruesa ($PM_{2.5-10}$)	Cl^- , K^+ , Cl, K

*Los elementos marcadores se ordenan por orden de prioridad

4.4.1 Ejecución del modelo balance químico de masa

Para la ejecución del modelo matemático, se organizó la estructura de la nomenclatura, para los archivos de entrada de la información. Estos archivos se

componen de tres documentos: Archivo de perfil de las especies químicas en las fuentes y sus incertidumbres (PR*.sel) (Ver Tabla 43); archivo de selección de especies químicas (SP*.sel) y el archivo de concentraciones de las especies químicas en los receptores y sus incertidumbres (AD*.sel) (Ver Tabla 44). En el montaje de la corrida, se seleccionaron los perfiles que representan las emisiones con mayor probabilidad de influir en las concentraciones del receptor. Como material de suplemento, se anexa en este documento, las concentraciones e incertidumbres de todas las especies, analizadas en la investigación. Se presentaron varios perfiles que representaron el mismo tipo de fuente, pero sólo uno de ellos, se utilizó como fuente de ajuste. Las especies de ajuste se utilizaron en el cálculo de las estimaciones de la contribución de la fuente. Las especies no incluidas en este cálculo, se denominan especies flotantes. La comparación de los valores calculados y medidos de las especies flotantes, formaron parte del proceso de validación del modelo. Las especies que se ajustaron, se seleccionaron como componentes principales o únicos, de los tipos fuente que influyen en las concentraciones del receptor. Una vez establecidas las opciones de la corrida, con la selección de una o más muestras, así como la matriz adecuada de especies de ajuste y perfiles de fuente, el programa EPA-CMB8.2, se corrió, para obtener las estimaciones de contribución de fuentes.

Aunque las concentraciones e incertidumbres presentadas en las Tablas 42 y 43, son los promedios de sólo 5 especies (especies inorgánicas con masas abundantes), representan valores típicos para todo el análisis de las demás especies. Estas incertidumbres resultan de la propagación de errores especificados en la sección 3.11.6, “Estimación de la incertidumbre”. Se usaron las herramientas que tiene el programa EPA-CMB8.2 para Windows®, para el seguimiento a los cálculos. Se verificó la calidad de los ajustes y se eligieron los perfiles más adecuados. Estas herramientas fueron:

STDERR (error estándar): se midió la precisión de la estimación de la contribución para cada fuente.

TSTAT (t-estadístico): Corresponde a la razón entre la contribución de la fuente estimada y el error estándar. Es deseable que este valor sea menor que 2,0

R-SQUARE (R²): Estadístico que determina la varianza en las concentraciones de las especies ambientales, explicadas por las concentraciones calculadas de las especies. Es deseable que este valor sea entre 0,8 y 1,0.

Tabla 43. Concentraciones de elementos traza mayoritarios, en los tres sitios de fuente (COL-XXX, identificación de las muestras).

Muestra ID	Fecha	Na	Mg	Al	K	Ca
COL-0001	14/11/2014	5.58E+00	3.08E+00	1.08E+01	1.47E+00	1.61E+00
COL-0002	14/11/2014	5.80E+00	1.00E+01	4.88E+01	5.60E+00	5.47E+00
COL-0003	20/11/2014	4.80E+00	2.40E+00	9.65E+00	1.18E+00	9.62E-01
COL-0004	21/11/2014	4.37E+00	2.81E+00	1.19E+01	1.58E+00	9.64E-01
COL-0005	21/11/2014	4.23E+00	2.33E+00	9.15E+00	1.15E+00	7.37E-01
COL-0006	27/11/2014	5.54E+00	4.68E+00	2.06E+01	2.46E+00	1.25E+00
COL-0007	27/11/2014	5.74E+00	5.78E+00	2.64E+01	2.79E+00	1.46E+00
COL-0008	02/12/2014	5.74E+00	6.96E+00	3.49E+01	4.20E+00	2.85E+00
COL-0009	10/12/2014	6.97E+00	3.22E+00	1.21E+01	1.60E+00	1.21E+00
COL-0010	10/12/2014	6.63E+00	2.36E+00	7.27E+00	1.04E+00	7.50E-01
COL-0011	11/12/2014	7.78E+00	6.69E+00	3.27E+01	4.09E+00	3.02E+00
COL-0012	11/12/2014	7.46E+00	2.65E+00	8.51E+00	1.14E+00	1.08E+00
COL-0013	19/12/2014	4.51E+00	4.47E+00	1.89E+01	1.91E+00	3.27E+00
COL-0014	19/12/2014	4.79E+00	5.51E+00	2.79E+01	2.93E+00	1.52E+00
COL-0015	20/12/2014	5.47E+00	4.01E+00	1.72E+01	1.81E+00	1.23E+00

CHI-SQUARE: Estadístico similar a R-SQUARE, considera las incertidumbres de las concentraciones estimadas de las especies. Es deseable un valor entre 0,0 y 4,0.

PERCENT MASS: Indica el porcentaje de la masa ambiental (corresponde a la suma de las contribuciones de las fuentes). Valor deseable 100% ± 20%.

RATIO C/M: Razón entre lo calculado y lo medido, por cada especie. Valor deseable entre 0,5 y 2,0.

RATIO R//U: Razón entre la diferencia calculado-medido, dividido por la diferencia de las incertidumbres. Valor deseable entre -2,0 y 2,0.

Tabla 44. Concentraciones e incertidumbre de elementos traza, mayoritarios en receptores (XC: concentración, $\mu\text{g}/\text{m}^3$; XU: Incertidumbre, $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Estación	Fecha	NaC	NaU	MgC	MgU	AlC	AlU	KC	KU	CaC	CaU
BR	7/3/15	1.07E+00	8.78E-01	2.15E-01	1.09E-01	1.63E-01	1.76E-01	1.44E-01	7.11E-02	1.27E-01	1.42E-01
BR	7/6/15	2.95E+00	1.47E-01	1.91E-01	9.56E-03	9.98E-02	5.03E-03	9.55E-02	4.77E-03	9.60E-02	4.89E-03
BR	7/9/15	1.37E+00	6.83E-02	3.04E-01	1.52E-02	5.43E-01	2.72E-02	1.95E-01	9.74E-03	2.13E-01	1.09E-02
BR	8/16/15	1.73E-01	2.14E-02	1.00E-02	4.51E-04	2.07E-03	3.52E-04	4.06E-03	3.00E-04	1.00E-02	1.61E-03
BR	9/22/15	6.53E-01	1.60E-01	1.18E-01	2.53E-02	2.53E-01	5.15E-02	9.09E-02	1.70E-02	9.33E-02	4.81E-03
BR	9/28/15	1.63E+00	1.29E-01	3.07E-01	2.34E-02	3.86E-01	2.97E-02	1.71E-01	1.34E-02	8.87E-02	4.86E-03
BR	10/19/15	6.67E-01	2.61E-01	1.18E-01	4.38E-02	1.38E-01	5.01E-02	7.22E-02	2.78E-02	1.15E-01	6.40E-03
BR	10/22/15	1.50E+00	9.29E-02	1.61E-01	1.22E-02	2.14E-01	1.71E-02	1.02E-01	8.67E-03	2.72E-01	1.90E-02
BR	10/25/15	1.80E+00	1.28E-01	3.60E-01	2.83E-02	4.67E-01	4.25E-02	2.39E-01	1.82E-02	4.54E-01	2.82E-02
BR	10/31/15	1.87E+00	9.31E-02	4.33E-01	2.15E-02	7.79E-01	3.87E-02	2.75E-01	1.36E-02	5.75E-01	2.87E-02
BR	11/3/15	1.82E+00	9.01E-02	3.44E-01	1.71E-02	3.99E-01	1.98E-02	2.23E-01	1.10E-02	4.49E-01	2.25E-02
BR	11/6/15	1.26E+00	6.56E-02	2.77E-01	1.39E-02	3.25E-01	1.80E-02	1.88E-01	9.52E-03	4.95E-01	2.47E-02
BR	11/9/15	9.68E-01	4.47E-01	1.32E-01	4.49E-02	8.25E-02	5.64E-02	1.09E-01	3.07E-02	1.35E-01	8.65E-02
BR	11/12/15	1.43E+00	1.53E-01	1.13E-01	1.25E-02	6.65E-02	5.08E-03	7.77E-02	8.07E-03	1.64E-01	1.78E-02
BR	11/15/15	3.85E+00	6.77E-01	1.57E-01	2.80E-02	1.47E-01	2.59E-02	1.13E-01	2.06E-02	2.54E-01	4.73E-02
BR	11/18/15	1.61E+00	1.58E-01	1.56E-01	1.49E-02	1.84E-01	1.69E-02	1.01E-01	1.03E-02	2.50E-01	2.38E-02
BR	11/21/15	2.01E+00	1.08E-01	2.20E-01	1.18E-02	4.58E-01	2.45E-02	1.53E-01	8.34E-03	4.30E-01	2.35E-02
BR	11/24/15	1.31E+00	1.85E-01	2.01E-01	2.74E-02	3.55E-01	4.61E-02	1.42E-01	2.13E-02	4.18E-01	6.13E-02
BR	11/27/15	6.73E-01	3.93E-02	5.60E-02	3.30E-03	6.11E-02	8.58E-03	3.28E-02	2.13E-03	1.12E-01	6.47E-03
BR	11/30/15	1.79E+00	8.96E-02	6.10E-02	3.03E-03	1.14E-01	5.65E-03	7.13E-02	3.52E-03	8.85E-02	4.41E-03
BR	12/3/15	5.97E-01	3.28E-02	1.73E-01	9.52E-03	2.34E-01	1.29E-02	1.81E-01	9.93E-03	1.42E-01	7.92E-03
BR	12/6/15	2.38E+00	1.26E-01	2.62E-01	1.37E-02	5.67E-01	2.90E-02	2.29E-01	1.18E-02	3.05E-01	1.57E-02
BR	12/9/15	6.23E-01	3.17E-02	1.86E-01	9.36E-03	2.96E-01	1.50E-02	1.45E-01	7.28E-03	1.97E-01	1.03E-02
BR	12/15/15	1.08E+00	5.53E-02	8.99E-03	4.84E-04	7.67E-03	3.95E-04	1.00E-02	1.83E-04	3.79E-02	2.60E-03
BR	12/18/15	1.11E-01	1.44E-02	1.37E-02	1.47E-03	1.15E-02	1.02E-03	1.00E-02	3.40E-04	4.10E-02	3.23E-03
BR	12/21/15	1.67E-01	1.33E-02	5.88E-02	4.06E-03	6.02E-02	4.15E-03	3.01E-02	2.14E-03	8.68E-02	6.47E-03
BR	12/24/15	1.94E-01	9.57E-03	5.03E-02	2.46E-03	5.55E-02	2.74E-03	3.58E-02	1.73E-03	8.20E-02	4.18E-03
BR	12/25/15	8.49E-02	4.61E-03	8.05E-03	4.30E-04	5.52E-03	2.79E-04	1.00E-02	3.16E-04	2.29E-02	1.32E-03
BR	12/26/15	2.99E-01	2.25E-01	8.71E-02	5.40E-02	8.02E-02	5.00E-02	1.23E-01	8.00E-02	1.51E-01	9.55E-02
BR	12/27/15	3.19E-01	1.70E-02	1.07E-01	5.52E-03	1.06E-01	5.35E-03	1.77E-01	9.28E-03	1.17E-01	6.19E-03
BR	12/28/15	1.63E-01	8.89E-03	4.76E-02	2.61E-03	1.02E-01	1.01E-02	1.28E-01	6.96E-03	9.64E-02	5.26E-03
BR	12/29/15	1.06E-01	5.31E-03	4.48E-02	2.23E-03	5.98E-02	2.97E-03	8.20E-02	9.39E-03	1.03E-01	5.37E-03
BR	12/30/15	5.12E-02	4.20E-03	2.85E-01	1.40E-02	3.60E-02	1.80E-03	7.98E-02	3.91E-03	1.28E-01	6.36E-03
BR	12/31/15	1.00E-02	2.71E-03	9.53E-02	4.84E-03	1.63E-02	1.48E-03	3.85E-02	8.38E-03	9.53E-02	5.10E-03
BR	1/1/16	9.46E-02	4.79E-03	3.08E-01	1.50E-02	6.55E-02	3.36E-03	4.66E-02	2.54E-03	1.58E-01	7.98E-03
BR	1/2/16	1.00E-02	1.41E-03	7.37E-02	4.11E-03	1.33E-02	4.17E-03	1.17E-02	8.60E-04	5.11E-02	2.91E-03
BR	1/3/16	3.01E-01	1.48E-02	9.17E-02	4.51E-03	6.19E-02	3.04E-03	4.26E-02	2.12E-03	1.13E-01	5.83E-03
BR	1/4/16	3.94E-01	1.92E-02	1.21E-01	6.09E-03	1.32E-01	6.41E-03	8.02E-02	3.90E-03	1.24E-01	6.24E-03
BR	1/5/16	4.24E-01	2.07E-02	1.60E-01	7.83E-03	1.60E-01	7.78E-03	1.15E-01	5.56E-03	1.78E-01	8.70E-03
BR	1/6/16	2.25E-01	1.71E-02	4.49E-02	3.17E-03	8.47E-02	5.80E-03	3.75E-02	2.57E-03	2.47E-02	2.19E-03
BR	1/7/16	7.21E-02	3.92E-03	1.89E-02	9.50E-04	4.94E-02	2.46E-03	2.44E-02	1.18E-03	7.84E-03	4.16E-04
BR	1/8/16	6.18E-02	3.13E-03	2.40E-02	1.18E-03	6.42E-02	3.14E-03	2.22E-02	1.06E-03	2.03E-02	1.13E-03
BR	1/9/16	2.29E-01	1.12E-02	3.69E-02	1.79E-03	6.71E-02	3.28E-03	3.54E-02	1.71E-03	1.95E-02	9.97E-04
BR	1/10/16	4.15E-01	2.03E-02	8.05E-02	3.93E-03	1.49E-01	7.31E-03	5.75E-02	2.81E-03	6.93E-02	3.41E-03
BR	1/11/16	4.15E-01	2.03E-02	8.05E-02	3.93E-03	1.49E-01	7.31E-03	5.75E-02	2.81E-03	6.93E-02	3.41E-03
LC	7/3/15	1.25E+00	3.34E+00	2.18E-01	5.75E-01	1.66E-01	4.41E-01	8.52E-02	2.16E-01	4.16E-01	1.12E+00
LC	7/6/15	1.46E+00	4.98E-01	2.29E-01	7.82E-02	1.47E-01	5.01E-02	1.08E-01	3.66E-02	2.91E-01	9.88E-02
LC	7/9/15	3.79E-01	1.47E-01	3.17E-04	1.57E-04	4.35E-03	1.65E-03	7.06E-03	2.49E-03	5.30E-02	2.08E-02
LC	8/16/15	1.34E+00	6.04E-01	3.14E-01	1.41E-01	4.15E-01	1.86E-01	1.41E-01	6.28E-02	6.31E-02	2.85E-02
LC	9/22/15	2.58E-01	9.72E-02	7.25E-04	1.73E-04	1.78E-02	6.68E-03	5.86E-03	1.98E-03	1.00E-02	1.17E-02
LC	9/28/15	1.49E+00	6.86E-01	3.72E-01	1.70E-01	5.42E-01	2.46E-01	1.78E-01	8.09E-02	2.11E-01	1.59E-01
LC	10/19/15	1.93E+00	6.67E-01	3.51E-01	1.21E-01	4.99E-01	1.72E-01	1.88E-01	6.46E-02	2.86E-01	9.84E-02
LC	10/22/15	2.25E+00	1.71E+00	1.25E-01	9.57E-02	1.25E-01	9.73E-02	4.97E-02	6.85E-02	1.00E-02	5.26E-02
LC	10/25/15	1.25E+00	3.75E-01	2.84E-01	8.49E-02	3.41E-01	1.02E-01	8.69E-01	2.60E-01	3.13E-01	9.38E-02
LC	10/31/15	1.07E+00	5.75E-01	1.54E-01	8.26E-02	1.96E-01	1.05E-01	1.13E-01	6.05E-02	1.73E-01	9.32E-02
LC	11/3/15	3.99E+00	2.77E+03	1.00E-02	2.38E+01	3.13E-01	2.05E+01	1.06E+00	6.56E+01	2.81E-01	1.99E+02
LC	11/6/15	1.54E+00	7.20E-01	8.61E-02	4.06E-02	1.37E-01	6.33E-02	6.29E-02	3.44E-02	1.63E-01	8.19E-02
LC	11/9/15	1.29E-01	3.64E-02	3.92E-02	1.10E-02	4.57E-02	1.29E-02	1.95E-02	5.39E-03	8.57E-02	2.44E-02
LC	11/12/15	1.40E+00	1.09E+00	3.65E-01	2.83E-01	2.24E-01	1.77E-01	4.12E-01	3.19E-01	2.94E-01	2.28E-01
LC	11/15/15	4.43E-01	2.16E-01	1.56E-01	7.55E-02	2.33E-01	1.13E-01	1.53E-01	7.41E-02	1.32E-01	6.46E-02
LC	11/18/15	2.78E-01	8.61E-02	1.04E-01	3.22E-02	9.97E-02	3.21E-02	1.79E-01	5.53E-02	9.63E-02	2.99E-02

LC	11/21/15	2.27E-01	6.49E-02	7.44E-02	2.12E-02	1.09E-01	3.10E-02	6.43E-02	1.82E-02	7.42E-02	2.12E-02
LC	11/24/15	5.53E-02	1.82E-02	3.26E-01	9.56E-02	4.67E-02	1.38E-02	9.05E-02	2.64E-02	8.88E-02	2.62E-02
LC	11/27/15	3.24E-02	9.26E-03	2.60E-01	8.15E-02	5.96E-02	1.69E-02	4.20E-02	1.18E-02	8.59E-02	2.44E-02
LC	11/30/15	9.26E-02	2.63E-02	6.54E-01	1.86E-01	1.13E-01	3.20E-02	6.70E-02	1.89E-02	1.71E-01	4.87E-02
LC	12/3/15	4.29E-01	1.92E-01	1.30E-01	5.79E-02	1.18E-01	5.27E-02	7.65E-02	3.65E-02	1.18E-01	5.29E-02
LC	12/6/15	2.44E-03	7.45E-04	9.83E-02	2.81E-02	9.92E-03	2.82E-03	1.50E-02	4.16E-03	3.61E-02	1.06E-02
LC	12/9/15	1.00E-02	8.42E-03	2.00E-02	5.72E-03	1.00E-02	4.31E-04	1.00E-02	2.66E-03	1.93E-02	6.09E-03
LC	12/15/15	6.60E-02	3.10E-02	4.69E-02	2.18E-02	1.77E-01	8.31E-02	4.74E-02	2.19E-02	1.70E-02	8.20E-03
LC	12/18/15	3.52E-01	2.34E-01	8.00E-02	5.28E-02	2.30E-01	1.53E-01	8.06E-02	5.28E-02	4.68E-02	3.15E-02
LC	12/21/15	7.86E-01	9.32E-01	2.65E-01	3.13E-01	4.89E-01	5.80E-01	2.29E-01	2.69E-01	1.39E-01	1.67E-01
LC	12/24/15	1.44E-01	4.09E-02	4.41E-02	1.24E-02	1.38E-01	3.89E-02	4.72E-02	1.32E-02	2.26E-02	6.52E-03
LC	12/25/15	2.50E-01	7.37E-02	7.24E-02	2.13E-02	1.83E-01	5.39E-02	7.21E-02	2.11E-02	4.89E-02	1.45E-02
LC	12/26/15	2.98E-01	8.51E-02	5.67E-02	1.61E-02	8.36E-02	2.38E-02	5.57E-02	1.58E-02	1.71E-02	4.97E-03
LC	12/27/15	2.47E-01	7.03E-02	7.89E-02	2.25E-02	1.46E-01	4.17E-02	5.86E-02	1.66E-02	4.14E-02	1.19E-02
LC	12/28/15	4.04E-01	1.20E-01	1.07E-01	3.64E-02	2.87E-01	8.52E-02	8.49E-02	2.51E-02	5.32E-02	1.59E-02
LC	12/29/15	3.01E-01	8.97E-02	6.32E-02	1.87E-02	1.52E-01	4.53E-02	6.32E-02	1.87E-02	3.23E-02	9.77E-03
LC	12/30/15	1.62E-01	4.79E-02	2.56E-02	7.51E-03	4.14E-02	1.22E-02	2.23E-02	6.46E-03	5.12E-03	1.67E-03
LC	12/31/15	4.26E-01	1.26E-01	7.58E-02	2.24E-02	1.24E-01	3.68E-02	6.09E-02	1.79E-02	3.18E-02	9.51E-03
PT	7/3/15	1.19E+00	3.41E-01	2.19E-01	6.14E-02	1.60E-01	4.44E-02	1.20E-01	3.35E-02	1.33E-01	3.86E-02
PT	7/6/15	2.73E+00	2.37E+00	3.46E-01	2.98E-01	5.15E-01	4.42E-01	1.91E-01	1.66E-01	1.22E-01	1.10E-01
PT	7/9/15	1.50E+00	4.19E-01	2.71E-01	7.43E-02	5.09E-01	1.39E-01	1.65E-01	4.50E-02	6.02E-02	1.98E-02
PT	8/16/15	1.15E+00	3.84E-01	2.93E-01	9.49E-02	4.28E-01	1.38E-01	1.92E-01	6.19E-02	7.26E-02	2.75E-02
PT	9/22/15	2.04E+00	7.42E-01	3.01E-01	1.09E-01	4.08E-01	1.47E-01	1.95E-01	7.03E-02	1.00E-02	1.49E-02
PT	9/28/15	8.38E-01	2.35E-01	1.71E-01	4.58E-02	2.32E-01	6.11E-02	1.02E-01	2.71E-02	2.27E-02	1.95E-02
PT	10/19/15	1.12E+00	3.91E-01	8.84E-02	5.39E-02	4.92E-02	6.32E-02	5.12E-02	3.16E-02	1.15E-01	3.33E-02
PT	10/22/15	1.69E+00	4.61E-01	3.68E-01	1.05E-01	5.01E-01	1.38E-01	2.17E-01	5.86E-02	2.55E-02	2.36E-02
PT	10/25/15	1.92E+00	5.15E-01	5.04E-01	1.34E-01	9.11E-01	2.41E-01	2.84E-01	7.52E-02	4.91E-01	1.30E-01
PT	10/31/15	1.79E+00	4.76E-01	3.33E-01	8.80E-02	4.05E-01	1.06E-01	1.97E-01	5.19E-02	2.99E-01	7.93E-02
PT	11/3/15	1.35E+00	3.71E-01	2.73E-01	7.37E-02	3.51E-01	9.42E-02	1.66E-01	4.47E-02	2.68E-01	7.28E-02
PT	11/6/15	1.64E+00	8.74E-01	2.71E-01	1.37E-01	2.67E-01	1.34E-01	1.48E-01	7.86E-02	2.79E-01	1.45E-01
PT	11/9/15	9.76E-01	6.99E-01	7.74E-02	5.60E-02	3.37E-02	2.34E-02	4.56E-02	4.01E-02	6.82E-02	8.41E-02
PT	11/12/15	1.95E+00	3.61E+00	8.47E-02	1.70E-01	1.03E-01	1.79E-01	1.30E-02	5.29E-02	1.00E-02	2.72E-01
PT	11/15/15	2.74E-01	1.10E-01	1.00E-02	9.12E-03	9.47E-04	1.58E-03	1.00E-02	5.15E-03	1.02E-03	1.07E-02
PT	11/18/15	1.80E+00	5.29E-01	2.22E-01	6.43E-02	3.13E-01	8.90E-02	1.21E-01	3.61E-02	3.83E-01	1.11E-01
PT	11/21/15	1.88E+00	5.07E-01	2.52E-01	6.76E-02	6.29E-01	1.67E-01	1.78E-01	4.76E-02	4.15E-01	1.11E-01
PT	11/24/15	1.45E+00	3.94E-01	1.55E-01	4.21E-02	1.56E-01	4.15E-02	1.14E-01	3.05E-02	3.05E-01	8.20E-02
PT	11/27/15	5.43E+00	4.11E+00	2.01E-01	1.53E-01	3.53E-01	2.66E-01	2.19E-01	1.65E-01	2.76E-01	2.11E-01
PT	11/30/15	5.80E-01	1.98E-01	1.68E-01	5.13E-02	2.45E-01	7.35E-02	1.75E-01	5.28E-02	1.42E-01	4.46E-02
PT	12/3/15	8.87E-01	4.38E-01	2.98E-01	1.39E-01	5.92E-01	2.76E-01	2.16E-01	1.04E-01	3.23E-01	1.52E-01
PT	12/6/15	6.84E-01	1.99E-01	2.27E-01	6.08E-02	3.71E-01	9.81E-02	1.72E-01	4.57E-02	2.57E-01	6.90E-02
PT	12/9/15	2.79E-01	1.10E-01	5.17E-02	1.63E-02	5.68E-02	1.51E-02	6.47E-02	1.78E-02	5.80E-02	1.86E-02
PT	12/15/15	2.32E-01	1.36E-01	4.80E-02	2.06E-02	3.83E-02	1.35E-02	5.48E-02	2.01E-02	7.76E-02	3.09E-02
PT	12/18/15	2.63E-01	2.30E-01	4.65E-02	3.23E-02	4.15E-02	2.35E-02	5.70E-02	3.32E-02	8.95E-02	5.56E-02
PT	12/21/15	1.00E-02	8.82E-02	1.00E-02	9.40E-03	1.00E-02	1.75E-03	1.00E-02	5.31E-03	1.00E-02	1.25E-02
PT	12/24/15	1.01E-01	8.65E-02	6.31E-03	1.04E-02	4.86E-03	3.26E-03	1.00E-02	5.96E-03	2.27E-02	1.94E-02
PT	12/25/15	1.09E-01	8.64E-02	9.80E-03	9.36E-03	1.29E-02	3.70E-03	1.00E-02	4.86E-03	2.56E-02	1.26E-02
PT	12/26/15	2.64E-02	8.12E-02	1.95E-03	8.96E-03	1.83E-03	1.60E-03	1.00E-02	4.98E-03	6.22E-03	1.07E-02
PT	12/27/15	4.54E-01	1.45E-01	6.13E-03	9.17E-03	5.00E-03	2.02E-03	3.68E-03	4.91E-03	3.78E-02	1.46E-02
PT	12/28/15	1.48E-01	4.53E-02	6.86E-02	1.01E-02	1.48E-01	1.94E-02	8.19E-02	1.10E-02	8.44E-02	1.24E-02
PT	12/29/15	4.13E-02	8.19E-02	4.29E-01	1.12E-01	6.26E-02	1.64E-02	3.25E-02	9.64E-03	1.90E-01	5.07E-02
PT	12/30/15	1.00E-02	8.23E-02	2.00E-02	1.04E-02	1.00E-02	1.74E-03	1.00E-02	5.47E-03	2.06E-02	1.20E-02
PT	12/31/15	1.00E-02	1.22E-01	2.23E-02	3.18E-02	1.00E-02	3.56E-02	1.00E-02	2.11E-02	2.15E-02	2.56E-02
PT	1/1/16	1.59E-01	9.07E-02	3.64E-02	4.16E-02	1.25E-02	3.61E-03	1.64E-02	6.32E-03	3.52E-02	1.40E-02
PT	1/2/16	4.73E-01	1.47E-01	1.83E-01	4.84E-02	2.89E-01	7.53E-02	1.43E-01	3.75E-02	1.64E-01	4.42E-02
PT	1/3/16	5.78E-01	1.71E-01	2.17E-01	5.73E-02	2.67E-01	6.95E-02	1.52E-01	3.99E-02	1.72E-01	4.61E-02
PT	1/4/16	1.00E-02	8.11E-02	1.00E-02	9.09E-03	1.00E-02	1.58E-03	1.00E-02	4.81E-03	1.00E-02	1.11E-02
PT	1/5/16	8.67E-02	8.46E-02	1.00E-02	9.13E-03	1.00E-02	1.55E-03	2.20E-03	4.85E-03	1.00E-02	1.08E-02
PT	1/6/16	1.00E-02	8.09E-02	1.00E-02	9.09E-03	1.00E-02	1.54E-03	1.00E-02	4.80E-03	1.00E-02	1.09E-02
PT	1/7/16	1.00E-02	8.06E-02	1.00E-02	9.02E-03	1.00E-02	1.54E-03	1.00E-02	4.77E-03	1.00E-02	1.08E-02
PT	1/8/16	1.74E-01	9.27E-02	4.52E-02	1.48E-02	6.76E-02	1.77E-02	3.71E-02	1.07E-02	3.04E-02	1.32E-02
PT	1/9/16	1.00E-02	8.66E-02	1.00E-02	9.24E-03	1.00E-02	1.69E-03	1.00E-02	4.87E-03	1.00E-02	1.18E-02

PT	1/10/16	3.71E-01	2.12E-01	7.73E-02	3.68E-02	7.03E-02	3.08E-02	6.87E-02	3.08E-02	1.92E-02	1.96E-02
PT	1/11/16	1.69E-01	9.18E-02	3.15E-02	1.21E-02	7.62E-02	1.98E-02	3.73E-02	1.07E-02	2.03E-02	1.18E-02
PT	1/12/16	3.13E-04	8.13E-02	1.00E-02	9.10E-03	3.63E-04	1.55E-03	3.20E-05	4.81E-03	1.00E-02	1.10E-02
PT	1/13/16	4.32E-02	8.17E-02	1.00E-02	9.01E-03	1.00E-02	1.56E-03	1.00E-02	4.80E-03	1.00E-02	1.07E-02
PT	1/14/16	6.22E-01	1.84E-01	1.02E-01	2.84E-02	2.37E-01	6.29E-02	1.13E-01	3.02E-02	6.02E-02	1.93E-02
PT	1/15/16	4.57E-01	1.44E-01	8.44E-02	2.37E-02	1.07E-01	2.80E-02	5.75E-02	1.56E-02	4.99E-02	1.67E-02
PV	7/3/15	1.03E+00	1.03E-01	1.88E-01	1.89E-02	1.30E-01	1.31E-02	9.30E-02	9.32E-03	1.84E-01	1.86E-02
PV	7/6/15	3.03E+00	3.07E-01	2.65E-01	2.68E-02	4.02E-01	4.07E-02	1.30E-01	1.31E-02	2.43E-01	2.46E-02
PV	7/9/15	9.38E-01	9.56E-02	1.38E-01	1.40E-02	2.41E-01	2.45E-02	8.82E-02	8.93E-03	1.54E-01	1.58E-02
PV	8/16/15	1.00E-02	1.24E-02	1.00E-02	9.10E-04	1.00E-02	2.25E-04	1.00E-02	1.18E-03	1.00E-02	1.82E-03
PV	9/22/15	1.35E-01	2.67E-02	1.55E-02	2.95E-03	1.30E-02	2.55E-03	1.00E-02	1.95E-03	6.58E-02	1.31E-02
PV	9/28/15	3.42E-01	3.41E-02	8.73E-02	8.67E-03	4.96E-02	4.93E-03	1.02E-01	1.01E-02	1.08E-01	1.08E-02
PV	10/19/15	7.79E-02	7.92E-03	4.23E-02	4.28E-03	1.22E-01	1.24E-02	5.47E-02	5.51E-03	1.18E-01	1.20E-02
PV	10/22/15	1.00E-02	1.22E-03	1.49E-01	1.54E-02	1.08E-02	1.11E-03	1.66E-02	1.65E-03	4.29E-02	4.45E-03
PV	10/25/15	1.00E-02	1.12E-03	1.14E-01	1.14E-02	6.61E-03	6.51E-04	7.29E-03	6.77E-04	4.46E-02	4.47E-03
PV	10/31/15	4.17E-02	4.14E-03	4.33E-01	4.31E-02	6.31E-02	6.28E-03	3.28E-02	3.22E-03	1.91E-01	1.91E-02
PV	11/3/15	1.00E-02	4.40E-04	7.31E-02	7.16E-03	5.85E-03	5.68E-04	6.43E-04	1.50E-05	3.41E-02	3.38E-03
PV	11/6/15	1.00E-02	7.75E-03	1.86E-02	1.82E-03	2.33E-04	1.50E-05	1.00E-02	8.48E-04	1.00E-02	6.31E-04
PV	11/9/15	1.00E-02	3.09E-03	8.39E-02	8.26E-03	6.80E-03	6.64E-04	1.00E-02	1.90E-04	6.48E-02	6.43E-03
PV	11/12/15	1.00E-02	3.91E-03	2.24E-02	2.18E-03	1.00E-02	6.30E-05	1.00E-02	8.98E-04	2.75E-02	2.74E-03
PV	11/15/15	1.50E-01	1.47E-02	7.67E-01	7.55E-02	1.11E-01	1.09E-02	7.01E-02	6.86E-03	2.61E-01	2.58E-02
PV	11/18/15	7.32E-02	7.24E-03	7.80E-03	7.46E-04	8.09E-03	7.93E-04	7.51E-03	6.95E-04	1.00E-02	7.03E-04
PV	11/21/15	7.70E-02	7.61E-03	2.40E-02	2.35E-03	7.84E-02	7.75E-03	2.44E-02	2.36E-03	1.97E-02	1.98E-03
PV	11/24/15	2.94E-01	2.88E-02	5.01E-02	4.89E-03	1.05E-01	1.03E-02	4.33E-02	4.20E-03	2.88E-02	2.85E-03
PV	11/27/15	1.48E-01	1.46E-02	3.95E-02	3.89E-03	9.39E-02	9.29E-03	4.43E-02	4.34E-03	2.14E-02	2.14E-03
PV	11/30/15	1.60E-02	1.59E-03	1.64E-02	1.61E-03	5.16E-02	5.14E-03	1.53E-02	1.48E-03	9.94E-03	1.02E-03
PV	12/3/15	9.47E-02	9.09E-03	1.25E-02	1.17E-03	7.06E-03	6.71E-04	9.46E-03	8.63E-04	1.00E-02	2.72E-04
PV	12/6/15	1.25E-01	1.20E-02	1.95E-02	1.84E-03	2.32E-02	2.22E-03	2.19E-02	2.06E-03	1.90E-03	2.07E-04
PV	12/9/15	8.80E-02	8.41E-03	1.00E-02	9.34E-04	1.92E-03	1.77E-04	5.90E-03	5.19E-04	1.00E-02	6.47E-04
PV	12/15/15	3.08E-01	2.94E-02	4.59E-02	4.36E-03	1.34E-01	1.28E-02	3.77E-02	3.56E-03	2.19E-02	2.12E-03
PV	12/18/15	2.01E-01	1.92E-02	3.55E-02	3.37E-03	5.84E-02	5.58E-03	3.09E-02	2.91E-03	1.29E-02	1.26E-03
PV	12/21/15	3.97E-01	3.87E-02	1.06E-01	1.03E-02	2.82E-01	2.75E-02	8.35E-02	8.08E-03	5.23E-02	5.12E-03
PV	12/24/15	2.06E-01	1.98E-02	2.96E-02	2.82E-03	4.54E-02	4.36E-03	2.41E-02	2.27E-03	1.21E-02	1.19E-03
SS	7/3/15	5.11E-01	8.34E-02	7.96E-02	9.46E-03	5.94E-02	2.55E-03	4.13E-02	5.03E-03	1.77E-01	1.22E-02
SS	7/6/15	4.74E-01	8.70E-02	6.38E-02	9.79E-03	4.01E-02	2.22E-03	2.81E-02	5.08E-03	3.07E-01	1.56E-02
SS	7/9/15	7.55E-01	8.71E-02	1.11E-01	9.93E-03	2.78E-01	9.60E-03	8.06E-02	5.66E-03	1.76E-01	1.25E-02
SS	8/16/15	1.71E-01	8.64E-02	1.00E-02	9.30E-03	2.06E-03	1.63E-03	4.02E-03	4.98E-03	1.00E-02	1.09E-02
SS	9/22/15	1.00E-02	8.17E-02	1.00E-02	9.03E-03	1.00E-02	1.55E-03	1.61E-03	4.83E-03	8.59E-02	1.19E-02
SS	9/28/15	1.58E-01	8.98E-02	1.00E-02	9.22E-03	1.26E-03	1.68E-03	3.61E-03	4.92E-03	3.36E-02	1.09E-02
SS	10/19/15	3.74E-01	8.48E-02	3.40E-02	9.33E-03	4.65E-02	2.25E-03	2.84E-02	5.05E-03	8.74E-02	1.16E-02
SS	10/22/15	6.06E-01	8.94E-02	1.00E-01	1.03E-02	1.95E-01	8.87E-03	9.55E-02	6.58E-03	2.08E-02	3.97E-02
SS	10/25/15	6.36E-01	8.70E-02	1.05E-01	9.99E-03	2.40E-01	8.42E-03	9.57E-02	5.96E-03	1.07E-01	1.16E-02
SS	10/31/15	8.49E-01	8.89E-02	7.72E-02	9.65E-03	1.59E-01	5.67E-03	5.39E-02	7.80E-03	1.21E-01	1.17E-02
SS	11/3/15	5.97E-01	8.74E-02	7.02E-02	9.70E-03	8.47E-02	7.74E-03	6.29E-02	5.51E-03	9.07E-02	1.37E-02
SS	11/6/15	5.62E-01	8.73E-02	7.19E-02	9.73E-03	7.53E-02	3.08E-03	6.26E-02	8.54E-03	1.38E-01	1.23E-02
SS	11/9/15	3.91E-01	8.72E-02	4.46E-02	9.62E-03	3.64E-02	2.87E-03	6.94E-02	8.44E-03	5.88E-02	1.16E-02
SS	11/12/15	5.53E-01	1.88E-01	2.85E-02	1.25E-02	1.73E-02	4.78E-03	2.42E-02	9.39E-03	5.07E-02	2.33E-02
SS	11/15/15	7.60E-01	4.27E-01	4.79E-02	3.01E-02	5.65E-02	3.70E-02	4.41E-02	3.13E-02	6.83E-02	5.99E-02
SS	11/18/15	8.82E-01	9.66E-02	7.08E-02	1.01E-02	1.23E-01	5.58E-03	5.40E-02	9.75E-03	1.28E-01	1.30E-02
SS	11/21/15	7.56E-01	9.36E-02	9.63E-02	1.06E-02	2.43E-01	1.39E-02	6.84E-02	6.46E-03	2.11E-01	1.35E-02
SS	11/24/15	7.36E-01	8.96E-02	6.39E-02	9.77E-03	1.33E-01	5.35E-03	6.68E-02	5.84E-03	1.55E-01	1.23E-02
SS	11/27/15	5.82E-01	1.67E-01	6.04E-02	1.70E-02	1.44E-01	2.97E-02	4.45E-02	1.86E-02	1.29E-01	3.59E-02
SS	11/30/15	1.95E+00	1.08E-01	7.20E-02	9.64E-03	1.27E-01	4.65E-03	7.87E-02	5.67E-03	9.91E-02	1.15E-02
SS	12/3/15	1.73E-01	8.29E-02	4.22E-02	9.27E-03	8.23E-02	3.23E-03	1.01E-01	1.29E-02	4.69E-02	1.08E-02
SS	12/6/15	3.12E-01	8.67E-02	1.40E-01	1.08E-02	4.24E-01	1.55E-02	1.49E-01	7.44E-03	1.86E-01	1.30E-02
SS	12/9/15	2.54E-01	8.46E-02	5.81E-02	9.55E-03	9.80E-02	1.10E-02	4.08E-02	5.27E-03	9.72E-02	1.14E-02
SS	12/15/15	4.60E-01	8.25E-02	1.51E-01	1.03E-02	3.29E-01	1.10E-02	1.38E-01	6.63E-03	2.37E-01	1.32E-02
SS	12/18/15	4.96E-01	8.71E-02	1.43E-01	1.10E-02	1.99E-01	8.59E-03	1.91E-01	9.15E-03	2.16E-01	1.35E-02
SS	12/21/15	1.00E-02	8.06E-02	1.00E-02	8.90E-03	1.00E-02	1.53E-03	1.00E-02	4.77E-03	1.00E-02	1.05E-02
SS	12/24/15	2.32E-01	8.29E-02	7.16E-02	9.44E-03	1.42E-01	5.13E-03	9.30E-02	1.32E-02	9.50E-02	1.12E-02
SS	12/25/15	3.77E-01	8.54E-02	7.75E-02	9.76E-03	2.33E-02	1.79E-03	8.35E-02	5.76E-03	6.98E-02	1.12E-02

SS	12/26/15	3.00E-01	8.54E-02	5.87E-02	9.60E-03	3.98E-02	2.13E-03	1.11E-01	1.51E-02	8.85E-02	1.17E-02
SS	12/27/15	2.64E-01	1.11E-01	3.21E-02	3.49E-02	1.74E-02	1.65E-02	1.68E-01	3.56E-02	2.06E-02	3.94E-02
SS	12/28/15	1.05E-01	8.05E-02	2.20E-02	8.92E-03	3.46E-02	1.91E-03	4.10E-02	4.96E-03	5.16E-02	1.09E-02
SS	12/29/15	1.03E-01	7.87E-02	2.15E-02	8.73E-03	3.38E-02	1.85E-03	4.01E-02	4.84E-03	5.05E-02	1.07E-02
SS	12/30/15	1.00E-02	8.45E-02	9.60E-02	9.91E-03	8.03E-03	1.63E-03	1.37E-02	5.02E-03	3.46E-02	1.10E-02
SS	12/31/15	1.00E-02	1.04E-01	3.01E-02	1.16E-02	1.00E-02	2.29E-03	1.00E-02	6.16E-03	3.12E-02	1.38E-02
SS	1/1/16	1.00E-02	8.27E-02	9.25E-02	9.68E-03	3.35E-03	1.57E-03	1.00E-02	4.90E-03	3.13E-02	1.08E-02
SS	1/2/16	1.63E-01	8.26E-02	3.71E-02	9.20E-03	1.28E-02	1.62E-03	1.67E-02	4.91E-03	3.59E-02	1.08E-02
SS	1/3/16	2.60E-01	8.53E-02	6.83E-02	9.73E-03	1.72E-01	6.15E-03	6.75E-02	5.55E-03	6.21E-02	1.14E-02
SS	1/4/16	8.94E-02	8.32E-02	1.86E-01	1.13E-02	1.50E-02	1.67E-03	1.54E-02	4.97E-03	6.62E-02	1.12E-02
SS	1/5/16	1.00E-02	8.40E-02	3.04E-03	9.29E-03	1.97E-02	1.73E-03	6.65E-03	4.98E-03	1.00E-02	1.09E-02
SS	1/6/16	6.41E-02	8.19E-02	2.05E-03	9.05E-03	1.79E-02	2.53E-03	5.42E-03	4.85E-03	1.00E-02	1.06E-02
SS	1/7/16	1.03E-01	8.36E-02	5.57E-03	9.24E-03	2.14E-02	1.75E-03	9.74E-03	4.95E-03	1.00E-02	1.08E-02
SS	1/8/16	5.42E-02	8.24E-02	1.34E-02	9.13E-03	5.35E-02	2.38E-03	2.11E-02	4.93E-03	3.43E-03	1.07E-02
SS	1/9/16	4.22E-02	8.41E-02	7.00E-03	9.31E-03	6.31E-03	1.61E-03	1.00E-02	4.99E-03	1.00E-02	1.09E-02
SS	1/10/16	1.80E-02	8.45E-02	1.00E-02	9.35E-03	9.10E-03	1.64E-03	8.28E-03	5.01E-03	1.00E-02	1.10E-02
SS	1/11/16	8.88E-02	8.48E-02	1.36E-02	9.38E-03	1.51E-02	2.67E-03	2.64E-02	5.10E-03	4.31E-04	1.10E-02
SS	1/12/16	4.88E-02	8.33E-02	9.97E-03	9.22E-03	1.77E-02	2.74E-03	2.01E-02	4.98E-03	1.00E-02	1.08E-02
SS	1/13/16	8.45E-02	8.46E-02	3.34E-03	9.32E-03	2.59E-02	2.33E-03	1.85E-02	5.12E-03	1.00E-02	1.09E-02
SS	1/14/16	1.10E-02	8.37E-02	1.00E-02	9.25E-03	1.00E-02	1.59E-03	1.00E-02	4.95E-03	1.00E-02	1.09E-02
SS	1/15/16	2.46E-01	8.49E-02	3.52E-02	9.42E-03	1.07E-01	4.05E-03	7.17E-02	5.59E-03	1.38E-02	1.10E-02
SS	1/16/16	1.49E-01	8.86E-02	1.71E-02	9.80E-03	1.86E-02	3.22E-03	9.61E-03	5.25E-03	3.43E-04	1.14E-02

4.4.2 Resultados del modelo balance químico de masa

En el proceso de cálculo, inicialmente, no se lograba convergencia, debido a la existencia de colinealidad para algunas muestras y combinación de fuentes. Dado que las caracterizaciones de la fuente y receptor, se llevaron a cabo en las fracciones gruesas (PM_{10}), se ajustaban las corridas, no incluyendo especies que fueras marcadores en varias fuentes. Este ajuste logró convergencia, en el número máximo de iteraciones que establece el manual del EPA-CMB8.2.

Los resultados se organizaron por estación de monitoreo, teniendo en cuenta la fecha de medición del material particulado PM_{10} , el porcentaje de masa, el valor observado y el valor simulado, los aportes por actividad y finalmente, las concentraciones de las diferentes especies en cada actividad y estación.

4.4.2.1 Resultados estación Barranca (BR).

Los resultados del balance químico de masa, en la estación BR, son mostrados en la Figura 52.

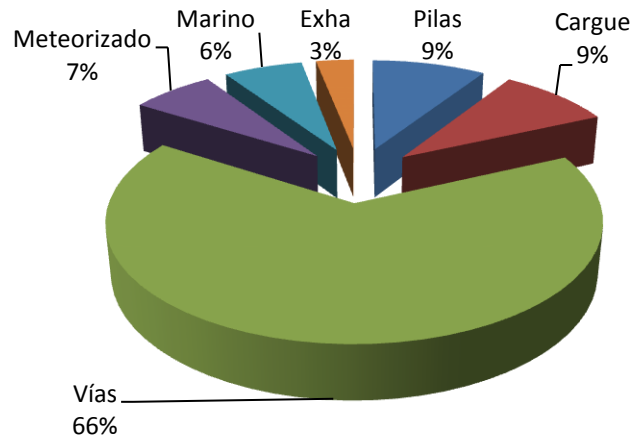


Figura 52. Promedio de la contribución estimada de PM_{10} , el periodo julio – noviembre de 2015. Estación BR.

Se puede observar en la Figura 52, la contribución desde seis tipos de fuentes mineras y no mineras, en el periodo de estudio. La distribución por masas, se puede observar en la Figura 53. Las vías, con promedio de $39,40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y desviación estándar de $18,60 \mu\text{g}/\text{m}^3$, representó el 66% del aporte de PM_{10} , en la estación Barrancas. Esta fuente fue representada por elementos trazadores en vías destapadas en zona industrial, (Al, K, Ca, Fe). Le siguen los aportes de pilas (9%), con promedio de $5,52 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y desviación estándar de $14,18 \mu\text{g}/\text{m}^3$; cargue (9%), con promedio de $5,48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y desviación estándar de $2,55 \mu\text{g}/\text{m}^3$; meteorizado (7%), con promedio de $4,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y desviación estándar de $2,75 \mu\text{g}/\text{m}^3$; aerosoles marinos (6%), con promedio de $3,83 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y desviación estándar de $3,61 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y finalmente, emisiones de tubo de escape (3%), con promedio de $1,84 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y desviación estándar de $14,18 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Aproximadamente, el 94% de la contribución en la estación Barranca, se estima como aporte de la actividad minera. Exceptuando a los aerosoles marinos, debido a la proximidad al mar, la fuente marina contribuye significativamente a las emisiones de

PM₁₀.

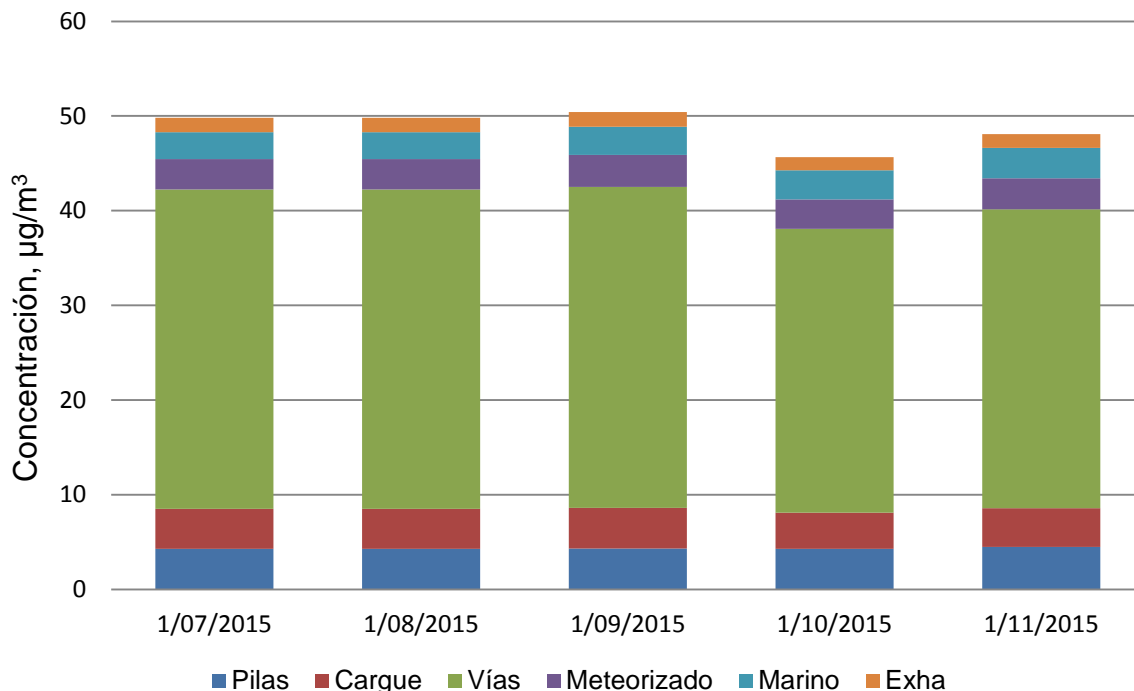


Figura 53. Estimación de Contribución fuentes mineras. Estación Barrancas, periodo julio – noviembre de 2015.

De las actividades mineras, es bueno resaltar, las emisiones vehiculares. Estas emisiones contribuyen en un 3%, a las concentraciones de PM₁₀. Si bien, el número de vehículos de tráfico pesado en la mina el Cerrejón, puede ser una razón para tener una contribución mayor en este perfil, también es bueno precisar, que esta fuente contribuye en un rango menor en las partículas gruesas (PM_{2.5} - PM₁₀).

Asociando los resultados de contribución y los perfiles de fuentes, claramente, se puede observar coherencia, entre el grupo de los elementos de masas abundantes (Al, Si, Mg y Fe, Ca), componente geológico en la zona y la mayor fuente de contribución, que fueron las vías.

Igualmente, para la fuente de aerosoles marinos, con la presencia de Na y Cl. Otros componentes importantes en la caracterización y en los resultados de

contribución, fueron los aerosoles secundarios, SO_4^{-2} , NH_4^+ y NO_3^- que se suman a la contribución, de Vías, cargue y pilas, como materia orgánica secundaria. Finalmente, la contribución por emisiones de tubo de escape de los vehículos, fue coherente, con su trazador Pb y Br, presentes en la masa de PM_{10} . No se observaron, diferencias significativas ($p = 0,30$) en los aportes de las fuentes, en las épocas seca y de lluvia. Esto puede deberse a las escasas precipitaciones que hubieron en el año 2015, por la presencia del fenómeno El niño, que pudo afectar a esta estación.

4.4.2.2 Resultados estación Patilla (PT).

Los resultados del balance químico de masa, en la estación PT, son mostrados en la Figura 54.

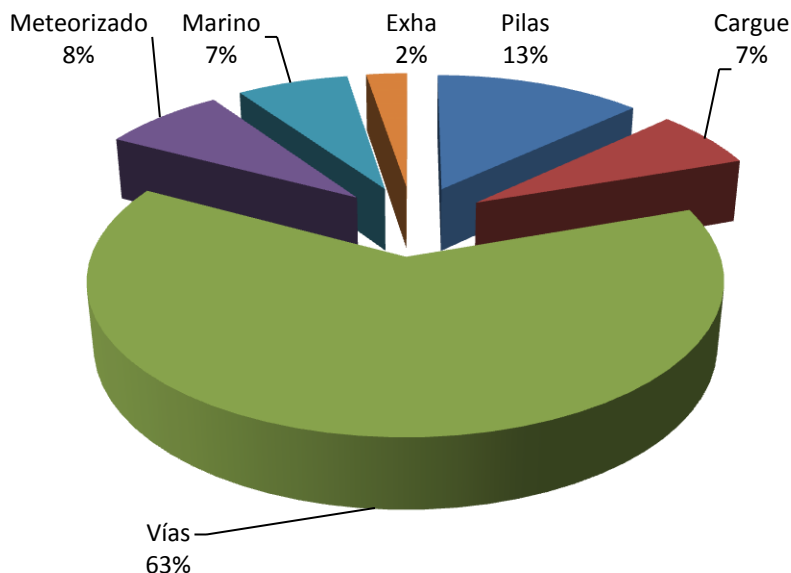


Figura 54. Promedio de la contribución estimada de PM_{10} , el periodo julio – diciembre de 2015. Estación PT.

En la estación Patilla, se puede observar la contribución de seis tipos de fuentes mineras y no mineras, en el periodo de estudio. Las vías, aportan un 63% de la masa de PM_{10} , seguido de pilas, con el 13%; meteorizados, con el 8%; cargue, con el 7%; aerosoles marinos, con el 6% y emisiones de transporte, con el 3%. Se mantienen los aportes de las fuentes estudiadas, con relación a la estación BR. La estación PT, está

más cerca de las actividades mineras que la estación BR. Se puede observar, heterogeneidad en los aportes, productos de fuentes comunes.

La Figura 55, presenta el promedio de contribución en masa de las seis fuentes estudiadas.

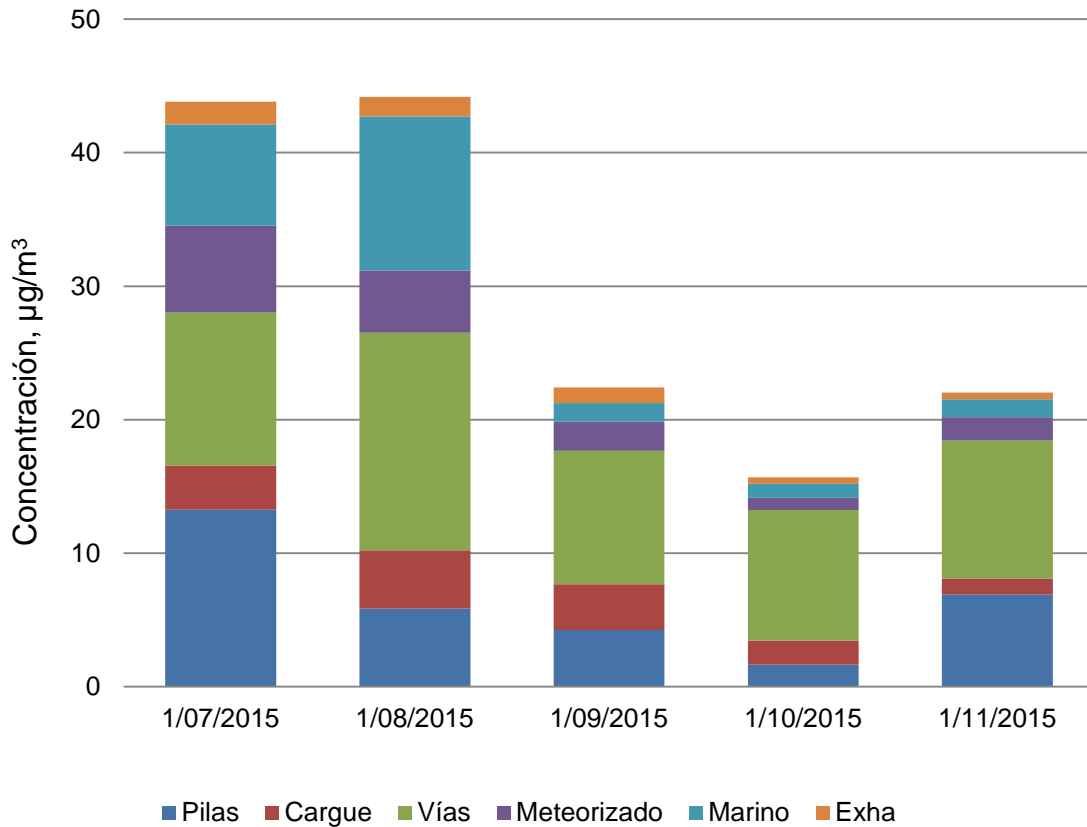


Figura 55. Estimación de Contribución fuentes mineras. Estación Patilla, periodo julio – noviembre de 2015.

Las vías, con promedio de $28,23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y desviación estándar de $11,99 \mu\text{g}/\text{m}^3$, fue la mayor contribución a la masa de PM_{10} . Pilas y meteorizados le siguen con $5,84 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con desviación estándar de $3,87 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $3,43 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con desviación estándar de $3,29 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente.

Con los menores aportes en esta estación están: cargue con promedio de $3,00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y desviación estándar de $2,15 \mu\text{g}/\text{m}^3$; aerosoles marinos, con promedio de $3,43$

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ y desviación estándar de $2,15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y emisiones desde el tubo de escape de los vehículos, con promedio de $1,15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y desviación estándar de $0,91 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

También se puede observar, mayor aporte en época de temporada seca, comparado con la época de lluvia, como es natural, en época seca, las partículas se re-suspenden fácilmente. Se observaron, diferencias significativas ($p = 0,0031$) en los aportes de las fuentes, en las épocas seca y de lluvia. Igual que en la estación BR, son coherentes los resultados de contribución y los perfiles de fuentes. Se observó componente geológico, aerosoles marinos, aerosoles secundarios y contribución por emisiones de tubo de escape de los vehículos.

4.4.2.3 Resultados estación Las Casitas (LC).

Los resultados del balance químico de masa, en la estación LC, son mostrados en la Figura 56.

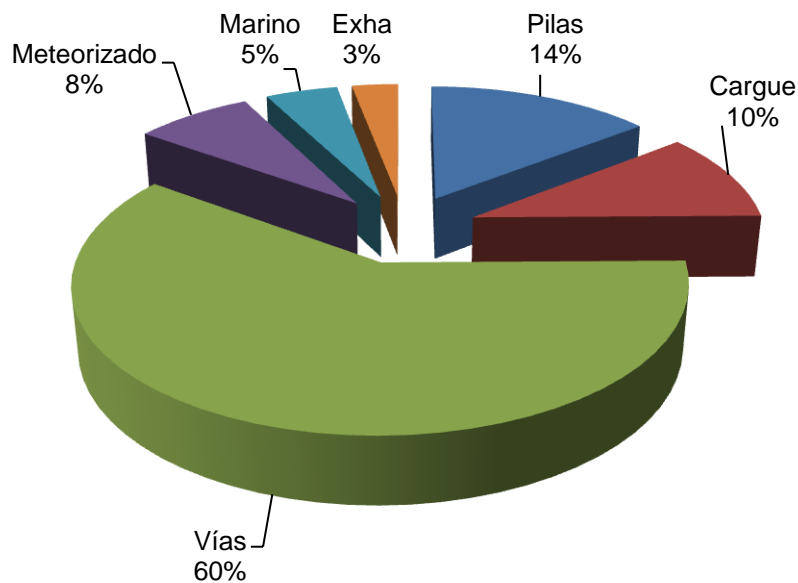


Figura 56. Promedio de la contribución estimada de PM_{10} , el periodo julio - diciembre de 2015. Estación LC.

En la estación Las casitas, se puede observar la contribución de los seis tipos de fuentes estudiadas. Las vías, aportan un 61% de la masa de PM_{10} , seguido de pilas, con el 14%; cargue, con el 10%; meteorizados, con el 7%; aerosoles marinos, con el

5% y emisiones de transporte, con el 3%. En esta estación, la fuente cargue, desplaza del segundo lugar a meteorizados, con relación a la estación Patilla. Su proximidad a los pits Oreganal (OREp), 100 (100p) y Comunero (COMp), hacen que sea influenciada, fuertemente, por las actividades mineras.

La Figura 57, presenta el promedio de contribución en masa de las seis fuentes estudiadas. Las vías, con promedio de $54,88 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y desviación estándar de $25,84 \mu\text{g}/\text{m}^3$, al igual que las estaciones estudiadas, fue la mayor contribución a la masa de PM_{10} .

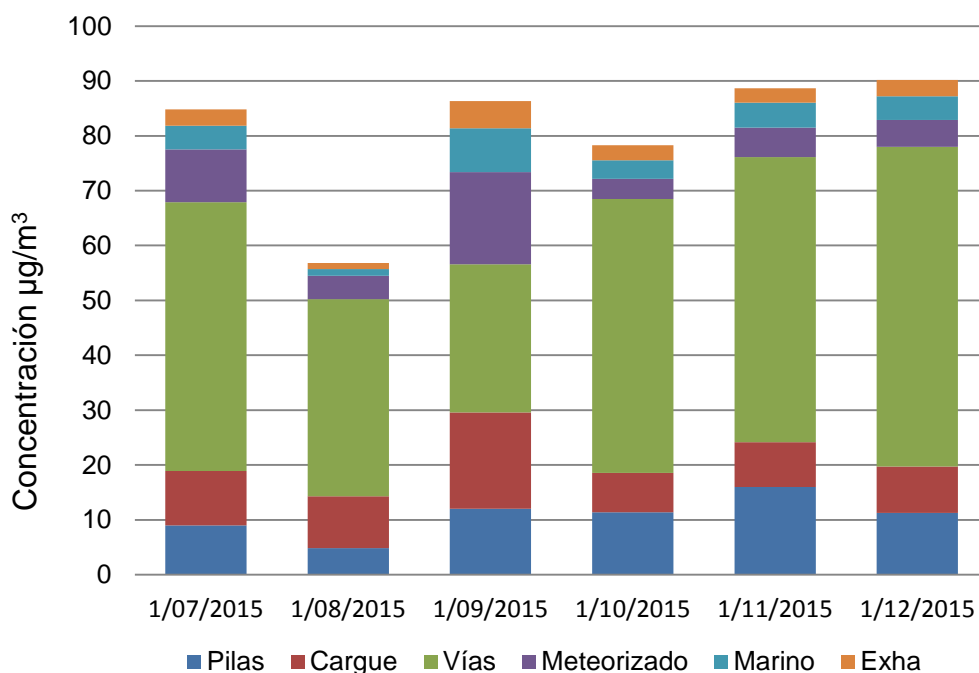


Figura 57. Estimación de Contribución fuentes mineras. Estación Las casitas, periodo julio – diciembre de 2015.

Le sigue pilas, con promedio de $13,19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y desviación estándar de $7,66 \mu\text{g}/\text{m}^3$; cargue, con promedio de $9,45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y desviación estándar de $6,06 \mu\text{g}/\text{m}^3$; meteorizado, con promedio de $6,86 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y desviación estándar de $3,92 \mu\text{g}/\text{m}^3$; aerosoles marinos, con promedio de $4,23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y desviación estándar de $2,23 \mu\text{g}/\text{m}^3$; emisiones desde el tubo de escape de los vehículos, con promedio de $2,71 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y desviación estándar de $1,79 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

El aporte en la temporada seca es similar al aporte producido en la temporada de lluvia, por lo que se evidencia, aporte de fuentes diferentes a la resuspensión de material particulado. No se observaron diferencias significativas ($p = 0,57$), en los aportes de las fuentes, en las épocas seca y de lluvia. El fenómeno El niño, también pudo afectar a esta estación.

4.4.2.4 Resultados estación Provincial (PV).

Los resultados del balance químico de masa, en la estación PV, son mostrados en la Figura 58. En la estación Provincial, se puede observar la contribución en porcentaje, de las seis fuentes incluidas en el análisis.

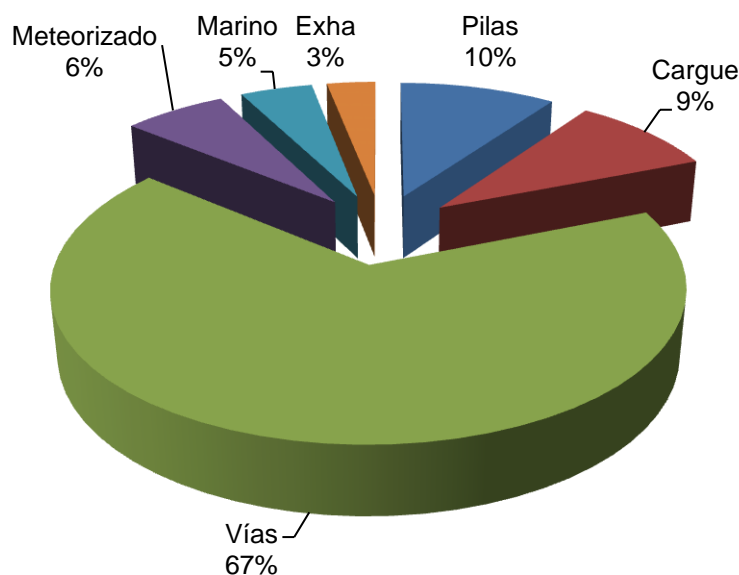


Figura 58. Promedio de la contribución estimada de PM_{10} , el periodo julio - diciembre de 2015. Estación PV.

Se puede observar que las vías, en esta estación receptora, son la fuente de mayor aporte, con el 67% de la masa de PM_{10} . En esta estación, se presentó el mayor porcentaje de contribución, en comparación con las otras estaciones que están ubicadas en el interior de las operaciones mineras. La segunda fuente de más porcentaje de aporte, es pilas, con el 14%. Le sigue cargue, con el 9%; meteorizados,

con el 6%; aerosoles marinos, con el 5% y emisiones de transporte, con el 3%. En esta estación, la fuente cargue, también desplaza del segundo lugar a meteorizados, con relación a la estación Patilla. Su proximidad a los pits Patilla (PATp) y Tabaco (TABp), hacen que también sea influenciada, fuertemente, por las actividades mineras.

La Figura 59, presenta el promedio de contribución en masa de las seis fuentes estudiadas.

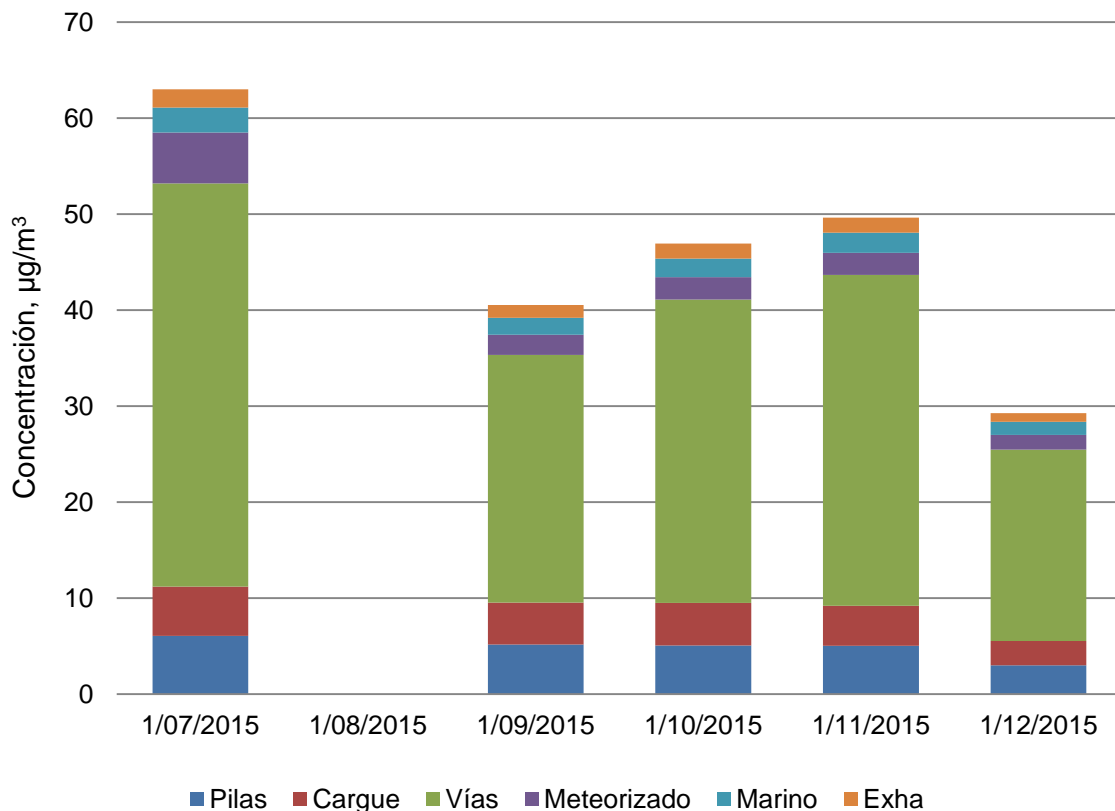


Figura 59. Estimación de Contribución fuentes mineras. Estación Provincial, periodo julio – diciembre de 2015.

Las vías, con promedio de $28,43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y desviación estándar de $14,96 \mu\text{g}/\text{m}^3$, al igual que las estaciones al interior de las operaciones mineras, fue la mayor contribución a la masa de PM_{10} .

Le sigue pilas, con promedio de $4,18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y desviación estándar de $3,09 \mu\text{g}/\text{m}^3$; cargue, con promedio de $3,92 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y desviación estándar de $2,10 \mu\text{g}/\text{m}^3$; meteorizado,

con promedio de $2,76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y desviación estándar de $2,27 \mu\text{g}/\text{m}^3$; aerosoles marinos, con promedio de $1,94 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y desviación estándar de $1,26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y emisiones desde el tubo de escape de los vehículos, con promedio de $1,30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y desviación estándar de $0,75 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

También se puede observar en los resultados, que el aporte en la temporada seca es mayor al aporte en la temporada de lluvia. No se observaron, diferencias significativas ($p = 0,06$) en los aportes de las fuentes, en las épocas seca y de lluvia. Esta estación fue la de menores muestras de PM_{10} en la caracterización, por las situaciones antes mencionadas. Sin embargo, se puede observar, que El fenómeno El niño, no afectó a esta estación.

4.4.2.5 Resultados estación Sol y sombra (SS).

Los resultados del balance químico de masa, en la estación SS, son mostrados en la Figura 60. En la estación Sol y sombra, se puede observar la contribución en porcentaje, de las seis fuentes incluidas en el análisis. Esta estación fue identificada como fondo o background, en todos los análisis de esta investigación.

Las vías, fueron la fuente de mayor aporte, con el 84% de la masa de PM_{10} . En esta estación, se presentó el mayor porcentaje de contribución, en comparación con todas las estaciones que están al interior de las operaciones mineras. La estación SS, está influenciada por vías destapadas de acceso público, que no pertenecen a la minería. El segundo aporte importante al promedio de PM_{10} , es el escape de automóviles, con el 14%. No hay duda de que esta fuente influye en esta estación, debido a la presencia de las especies Pb y Br, casi únicos. La tercera fuente de más porcentaje de aporte, es aerosoles marinos, con el 2%. Finalmente cargue, con el 0,19%. No hay aportes de meteorizados y pilas. Es lógico, debido a que los bancos de suelo y las pilas, actividades que hacen el aporte, están ubicados geográficamente viento arriba de la estación SS.

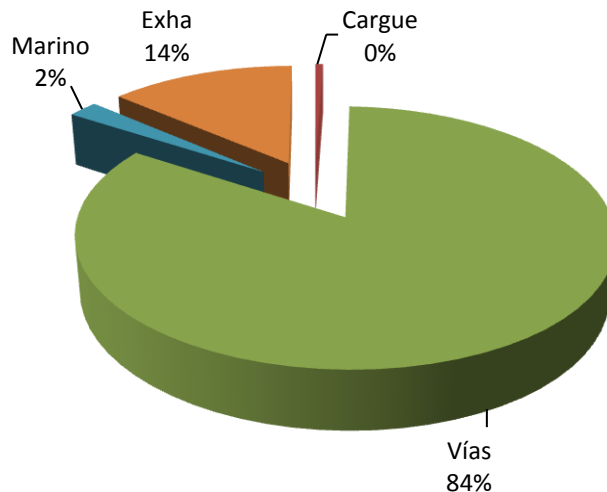


Figura 60. Promedio de la contribución estimada de PM_{10} , en el periodo julio - diciembre de 2015. Estación SS.

La Figura 61, presenta el promedio de contribución en masa de las seis fuentes estudiadas. Las vías, con promedio de $28,36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y desviación estándar de $12,38 \mu\text{g}/\text{m}^3$, fueron la mayor contribución a la masa de PM_{10} . Los aportes de las vías, en la estación SS, comparados con las estaciones en el interior de la mina, tienen una relación de 2:1 (dos veces mayor, la concentraciones al interior de la mina que la estación de fondo) y de 1:1, en la estaciones BR y LC. Aunque, son las vías la fuente de mayor contribución en la mina el Cerrejón, este aporte, se hace significativo en las estaciones que están influenciadas por la presencia de más tajos de explotación, y es el caso las estaciones BR y LC.

Le sigue en aporte, las emisiones desde el tubo de escape de los vehículos, con promedio de $4,63 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y desviación estándar de $2,29 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Los aportes de escape de automóviles, son de 2 a 4 veces mayores, que las concentraciones promedios en las estaciones PV, LC, PT y BR. Los promedios de contribución de fuentes, son de 3 a 5 veces más altos en las localizaciones urbanas, que en los sitios de fondo. Aquí, pasa lo contrario, luego, claramente se observa, la presencia de una fuente de aporte significativo en esta estación. La explicación es la presencia de un generador eléctrico de procedencia GESAN, de referencia DPWBS_10_ELS. Este generador consume

Diesel, a una tasa de 8 galones por monitoreo, de 24 horas. Este generador, se utiliza para garantizar, el monitoreo de PM₁₀ y TSP, en la red de Calidad del Cerrejón.

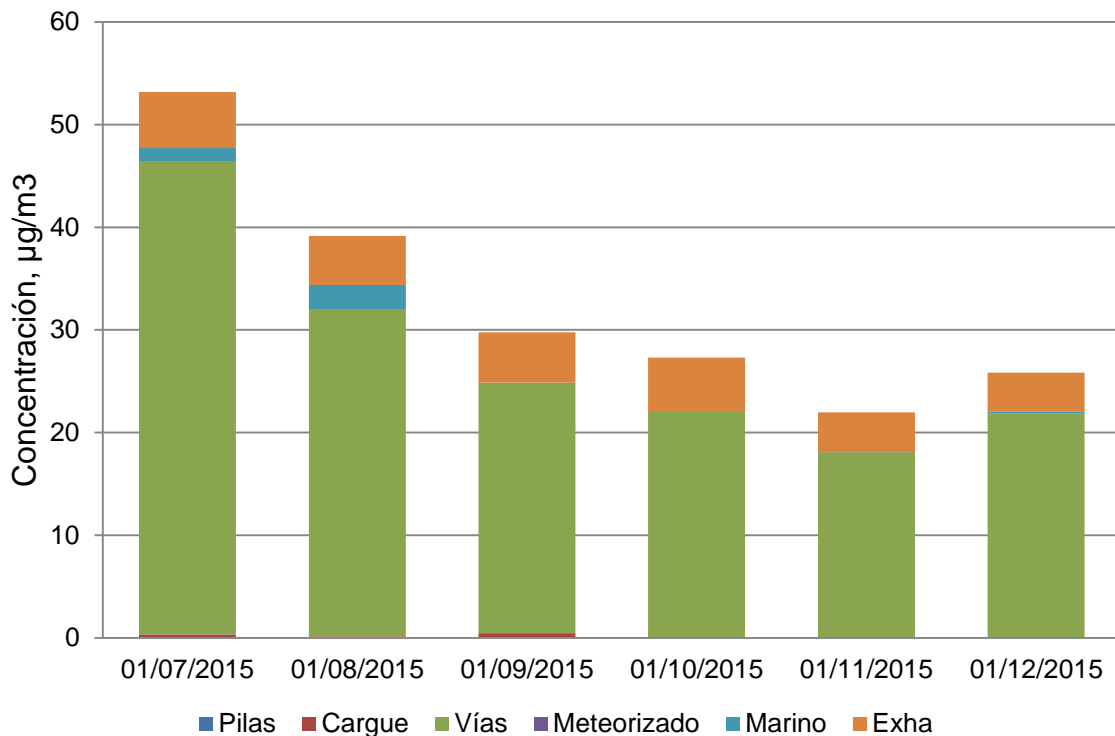


Figura 61. Estimación de Contribución fuentes mineras. Estación Sol y sombra, periodo julio – diciembre de 2015.

La contribución marina promedio al total de partículas PM₁₀, suspendidas, oscila alrededor en 0,75 µg/m³, con desviación estándar de 1,42 µg/m³. Los aportes en las estaciones mineras, son entre 2 a 6 veces mayores, en comparación con la estación de fondo. Luego, claramente se observa, aporte significativos de trazadores marinos, en las operaciones de minería del Cerrejón. Esto se explicó en la sección 4.3.4, de este documento, donde aplicando la metodología de Moller (1990) y Zhuang (1999), se observó, aporte excesivo de sodio, principalmente derivado del suelo, a través de la relación Na/Cl. Finalmente, con un aporte menor, la fuente cargue, con 0,19 µg/m³ y desviación estándar de 0,53 µg/m³. Los aportes en las estaciones mineras, son excesivamente mayores, entre 10 a 50, comparados con la estación de fondo. Luego, claramente se observa, aporte significativos de las operaciones de minería en el Cerrejón. El aporte en la temporada seca es mayor al aporte en la temporada de lluvia.

No se observaron, diferencias significativas ($p = 0,29$), en los aportes de las fuentes, en las épocas seca y de lluvia.

4.4.2.6 Aportes de fuentes para cada especie química

Se presenta el aporte de las seis fuentes estudiadas, para cada especie química, incluidas en el análisis. Las Tablas 45 y 46, presenta el aporte en promedio de las seis fuentes estudiadas en las estaciones ubicadas al interior de la mina y en la estación de referencia, para cada especie química incluida en el análisis.

Tabla 45. Promedios y desviación estándar de aportes de fuentes para cada especie química. Promedio en conjunto. Estaciones BR, PT, PV y LC. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Elemento	Pilas		Cargue		Vías		Meteorizado		Marinos		Exha	
	Prom.	Desv. Est.	Prom.	Desv. Est.	Prom.	Desv. Est.	Prom.	Desv. Est.	Prom.	Desv. Est.	Prom.	Desv. Est.
OC	0.825	0.143	0.529	0.085	4.980	0.549	0.000	0.000	0.000	0.000	0.100	0.017
EC	0.568	0.125	0.000	0.000	4.985	0.468	0.000	0.000	0.000	0.000	0.088	0.020
Ca	0.041	0.008	0.084	0.014	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al	0.026	0.005	0.043	0.007	0.023	0.001	0.081	0.014	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe	0.008	0.003	0.016	0.005	0.030	0.000	0.011	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000
K	0.001	0.000	0.032	0.013	0.001	0.000	0.071	0.015	0.000	0.000	0.000	0.000
Na	0.040	0.008	0.000	0.000	0.337	0.001	0.000	0.000	0.409	0.133	0.000	0.000
Mg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.009	0.004	0.138	0.021	0.000	0.000	0.000	0.000
Mn	0.000	0.000	0.005	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cr	0.013	0.012	0.011	0.010	0.083	0.026	0.002	0.002	0.010	0.010	0.006	0.005
Cu	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.001
V	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001
Rb	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Tl	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000
SO ₄ ²⁻	0.071	0.011	0.000	0.000	3.527	0.000	0.000	0.000	0.499	0.109	0.381	0.053
Na ⁺	0.074	0.017	0.000	0.000	0.999	0.000	0.000	0.000	0.463	0.325	0.000	0.000
NH ₄ ⁺	0.140	0.029	0.000	0.000	0.567	0.000	0.000	0.000	0.079	0.023	0.000	0.000
K ⁺	0.028	0.006	0.063	0.022	0.040	0.017	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cl ⁻	0.339	0.090	0.033	0.014	0.482	0.032	0.000	0.000	0.023	0.000	0.000	0.000
Ca ²⁺	0.000	0.000	0.469	0.162	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg ²⁺	0.000	0.000	0.203	0.068	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
NO ₃ ⁻	0.313	0.062	0.000	0.000	0.409	0.034	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
PO ₄ ³⁻	0.011	0.006	0.017	0.018	0.282	0.370	0.090	0.063	0.000	0.000	0.000	0.000

Tabla 46. Promedios y desviación estándar de aportes de fuentes para la estación SS, $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Elemento	Pilas		Cargue		Vías		Meteorizado		Marinos		Exha	
	Prom.	Desv. Est.	Prom.	Desv. Est.	Prom.	Desv. Est.	Prom.	Desv. Est.	Prom.	Desv. Est.	Prom.	Desv. Est.
OC	0.000	0.000	0.008	0.005	3.877	0.328	0.000	0.000	0.000	0.000	0.343	0.044
EC	0.000	0.000	0.000	0.000	2.403	0.217	0.000	0.000	0.000	0.000	0.172	0.028
Ca	0.000	0.000	0.031	0.017	0.030	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al	0.000	0.000	0.008	0.005	0.072	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe	0.000	0.000	0.001	0.000	0.003	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
K	0.000	0.000	0.014	0.008	0.019	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Na	0.000	0.000	0.000	0.000	0.236	0.001	0.000	0.000	0.120	0.050	0.000	0.000
Mg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.026	0.008	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mn	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cr	0.000	0.000	0.001	0.001	0.003	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.001
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.001
V	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001
Rb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Tl	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.001
SO ₄ ²⁻	0.000	0.000	0.000	0.000	1.708	0.000	0.000	0.000	0.064	0.031	0.649	0.066
Na ⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.543	0.000	0.000	0.000	0.050	0.022	0.000	0.000
NH ₄ ⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.448	0.000	0.000	0.000	0.012	0.006	0.000	0.000
K ⁺	0.000	0.000	0.005	0.003	0.030	0.007	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cl ⁻	0.000	0.000	0.000	0.000	0.150	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca ²⁺	0.000	0.000	0.032	0.017	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg ²⁺	0.000	0.000	0.012	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
NO ₃ ⁻	0.000	0.000	0.000	0.000	0.246	0.014	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
PO ₄ ³⁻	0.000	0.000	0.010	0.008	0.057	0.013	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Cruzando la información del aporte de las estaciones mineras y la estación de referencia (La Tabla 45 y la Tabla 46, respectivamente), se puede observar, que los trazadores de vías (Ca, Fe, Tl, OC, SO₄²⁻, K, Al), son emitidos principalmente por la actividad minera (más del 48%). Se identificó un aporte significativo en la estación SS (estación de referencia), de estos elementos, procedentes de otras fuentes, regional o con influencia local, por estar cerca de una vía destapada, de acceso público. También, no hay que descartar el aporte de la actividad minera, cuando se presenta inversión de dirección del viento. Las especies químicas, que son trazadoras de los aerosoles marinos (Cl⁻, Na⁺, Na, Cl, SO₄²⁻), representan un aporte del 83,50%, originado en las actividades mineras. Sin embargo, se estableció en la sección 4.3.3, de este documento, que aproximadamente el 71,95%, de la masa de SO₄²⁻, puede ser emitida a través de la combustión no controlada de los mantos de carbón, como compuesto orgánico secundario. Igualmente, el Na⁺, presenta concentraciones en un rango de velocidad del viento, mayor de 5 m/s, lo que indica posible aporte de fuentes regionales sumado, a los generados en fuentes locales. Esto puede deberse, al aporte de

aerosoles marinos, por la cercanía de la mina, a la costa. Esto es lógico, si se analiza el porcentaje de aporte, de fuentes diferentes a la mineras, de los elementos Na^+ , Na, y SO_4^{2-} , en la estación SS, con promedios de 20,2%, 48,8% y 26,9%, respectivamente. Claramente, se aprecia la existencia de una fuente de fondo regional, contribuyendo significativamente. El aporte de las especies trazadoras en las emisiones, desde el tubo de escape de los vehículos (Pb, Br, Ni, V, EC y OC), son de 2 a 4 veces mayores, comparadas con las concentraciones promedios en las estaciones mineras, luego, aproximadamente el 90%, del aporte de estas especies, son debido a la actividad minera. Como ya fue explicado, la presencia de un generador eléctrico que consume Diesel, utilizado para garantizar, el monitoreo de PM_{10} y TSP, en la estación SS, es la fuente del aporte de estos trazadores, en esta estación. Los trazadores de cargue (OC, EC, Sc, Ti, Se y Ca), son emitidos principalmente por la actividad minera (aproximadamente, el 91%). La cercanía de los tajos LPUy y TABp, a la estación SS, puede contribuir al aporte de estos elementos, en la estación de fondo. La justificación de esto, se observa en la presencia, de OC, en la estación SS, con porcentaje menor (7%), pero influyendo, según los resultados, en un 10%, del aporte. El aporte de pilas y meteorizados, son emitidos principalmente por la fuente minera. Se descarta, aportes en la estación de fondo, por la ubicación geográfica y por la baja masa encontrada, de estos trazadores.

Estos resultados son consistentes, con anteriores estudios de caracterización e identificación de fuentes, realizados en zona de minería a cielo abierto en Colombia. Estos estudios desarrollados en zona de minería a cielo abierto, no muestrearon en fuente y fueron limitados en el número de muestras, según sus mismos autores. Sus conclusiones, se basaron en la identificación de fuentes. Su resultados mostraron al material geológico, fuentes de combustión y contaminantes secundarios, como los de mayor aportes, todos originados en las operaciones mineras (Hernández, 2012; Huertas et al., 2014).

4.4.3. Validación del modelo CMB.

Las estimaciones de aporte de las fuentes de las actividades mineras, presentado en este capítulo, fueron realizadas usando el modelo de receptor balance químico de masa (CMB), bajo el programa EPA-CMB8.2. Este protocolo incluye, optimización de las medidas estadísticas y la razón de los aportes calculados y medidos. Las medidas de desempeño del modelo CMB y las pruebas de los diferentes perfiles y especies de adaptación, indican las desviaciones de los supuestos, del modelo. Estas desviaciones no invalidan necesariamente los resultados del CMB, al contrario, indican el potencial de invalidez de los resultados (Watson, 2004). Lo que se realizó en esta sección, fue aplicar el protocolo del CMB, para la validación de los resultados. Esta validación consistió en dos pasos, aplicados después de haber obtenido las estimaciones de los aportes de las fuentes. Estos pasos son: 1) validación de las consistencia y estabilidad de las estimaciones, y 2) evaluación de los resultados del modelo CMB, con respecto a otros métodos de estimación de aportes, de fuentes.

4.4.3.1. Consistencia y estabilidad de los aportes estimados

Los resultados de la validación de la consistencia y la estabilidad de las estimaciones, se presenta en la Tabla 47. Esta tabla resume los indicadores estadísticos de las estimaciones de contribución de la fuente, en las estaciones BR, PT, PV, LC y SS, en la zona minera, el Cerrejón.

En la tabla, r^2 , es la medida de la varianza en las concentraciones del receptor, explicadas por las concentraciones de las especies calculadas; χ^2 , es la suma ponderada del cuadrado de las diferencias, entre los valores estimados y los valores obtenidos en la caracterización de las especies químicas; dividida por la varianza efectiva y el grado de libertad. Finalmente, el porcentaje de masa explicada, es la relación entre la suma de las contribuciones de la fuente y la masa medida. Es deseable que r^2 , este en un valor, entre 0,8 y 1,0.

Tabla 47. Resumen de indicadores estadísticos de las estimaciones de contribución de la fuente, en las estaciones BR, PT, PV, LC y SS.

Estaciones	PM ₁₀ (µg/m ³)	r ²	χ ²	PM ₁₀ explicada %	Numero de muestras
BR	43,31	0,71	3,70	64,75	51
PT	40,71	0,87	1,69	84,80	49
PV	30,99	0,75	3,72	70,50	27
LC	57,14	0,77	3,41	75,80	33
SS	20,69	0,89	1,80	84,90	50
Todas	37,96	0,80	2,74	64,83	210

En los cálculos, la varianza de las concentraciones en las estaciones receptoras, explicadas por las especies calculadas, varió entre 0,71 a 0,89. Estos valores, están entre los deseados en el análisis de CMB, según el protocolo para validar este modelo receptor (Watson, 2004). Los rangos menores se presentaron en las estaciones BR (0,71), PV (0,75) y LC (0,77). En estas estaciones, aparte de los aportes de las operaciones mineras, hay presencia de fuentes domésticas (actividades de los habitantes de la zona), que no se tuvieron en cuenta en el análisis. Estos resultados, indican mínimo sesgo entre las concentraciones de las especies, medidas y calculadas. χ^2 , varió entre 1,69 a 3,72. Estos valores, también están entre los deseados en el protocolo para validar el CMB. Los rangos mayores se presentaron en las estaciones BR (3,70), PV (3,72) y LC (3,41); como se explicó anteriormente, hay presencia de fuentes de actividades domésticas, que no se tuvieron en cuenta en el análisis. El porcentaje de masa explicada de PM₁₀, varió entre 64,75% a 84,90%. La menor fracción de la masa explicada, ocurrió en la estación BR, esto indica que una o más fuentes significativas, no se han tenido en cuenta en el análisis. La estación BR, está ubicada en el municipio de Barrancas, de ahí deriva su nombre. Este municipio, tiene una población de 22,207 habitantes. Sin embargo, la estación está ubicada viento arriba de la ciudad y viento abajo de las operaciones mineras. Fue la estación más lejana de la mina. Esto podría significar, la menor masa explicada en el estudio. También se observa, que las estaciones donde se realizaron mayor número de muestras, se explicó mejor la masa de PM₁₀. Según Watson et al. (2015), el número de muestras explica

mejor las contribuciones y reduce el sesgo entre lo estimado y lo calculado. Las estaciones PT, PV, LC y SS, presentaron la masa explicada de PM_{10} , en el rango 70% - 85%, estos resultados son razonables, debido a que solo se tuvieron en cuenta en el estudio, las actividades mineras. Este rango de porcentaje de masa explicada, solo en fuentes mineras, pudo ser mayor. Mayor, por dos aspectos importantes en la investigación. El primer aspecto, relacionado con el hecho de no incluir en el análisis de CMB, las especies: Li, Be, Co, Ga, Mo, In, Sb, Ba, Cs, Ag, Hg, Bi y U, que representaban entre el 2% al 3%, de la masa PM_{10} . El segundo aspecto, relacionado con el hecho de no medir silicio (Si), debido a la utilización en este estudio, de filtro de cuarzo, en las estaciones receptoras. Este elemento, representa más del 10%, en fuentes de origen terrestre (Fujita, 2000; Watson & Chow, 2015). La covarianza entre Si y Al es lo suficientemente alta como para ser contabilizada en un análisis de aporte de fuentes (Hopke, 2017). Las concentraciones promedio de Si en La correlación en las concentraciones de fuentes entre el Si y el Al, utilizando el método XRF, fue alta ($r^2=0.9993$). Usando esta relación en las estaciones receptoras, se puede observar aportes promedio de Al en las cinco estaciones e: un 12.35%, en masa de elementos medidos con ICP_MS. Esto deduce que el aporte de Si en PM_{10} , es mayor del 10% coincidiendo con los autores citados.

El rango de masa de PM_{10} , explicado en los resultados (70% - 85%), podría ser explicado entre el 83% al 98%, sumado el porcentaje perdido, explicado en estos dos aspectos. Este rango explicado teóricamente, llegaría a los valores deseables en la validación del modelo, una masa explicada del contaminante, entre $100\% \pm 20\%$. Con estos resultados, la aplicación del modelo de receptor CMB, en zona minera del Cerrejón, tuvo consistencia y estabilidad, en la estimación de los aportes de fuentes mineras. Sin embargo, el análisis reveló, que la aplicación del CMB, en fuentes lejanas de las zonas mineras, mejoraría sus indicadores, si se consideran todas las fuentes necesarias, para tener éxito en los resultados de las estimaciones de los aportes.

4.4.3.2 Soluciones por factor de enriquecimiento

El balance químico de masa, puede ser resuelto por diferentes métodos. Watson y Chow (2015), citan una solución del modelo de receptor, balance químico de masa, por el método de factor de enriquecimiento utilizado por Lawson y Winchester (1979). La solución del Factor de Enriquecimiento (FE), compara las proporciones de concentraciones químicas en la atmósfera, con las proporciones en un producto referenciado, como la composición crustal promedio o la sal marina de una región. A menudo se normalizan a las concentraciones de silicio (Si), en el aire y en el suelo, ya que el Si, es el elemento más abundante en el polvo suspendido. Los enriquecimientos de metales pesados, suelen atribuirse a emisores industriales, basados en los trazadores de origen.

$$FE(x) = \frac{(C_x/C_R)_{Aerosol}}{(C_x/C_R)_{Corteza}} \quad (26)$$

Donde x representa el elemento químico de interés, C_x , representa la concentración del elemento de interés en el aerosol; C_{ref} , es la concentración del elemento de referencia de la corteza terrestre, que se utiliza comúnmente, tales como el Al, Si, Ti y Fe, etc. Así, en este estudio se seleccionó el Fe como, elemento de referencia. En estos estudios, generalmente, son utilizados análisis de suelos locales, para reducir el sesgo de los resultados; pero en vista que se carece de estudios de las características del suelo del área de minera, en este estudio se utilizó la corteza terrestre de Wedepohl (1995), como el material de referencia. Ha sido establecido en esta solución, que los elementos con FE menor de 10, son debido a la emisión de la corteza terrestre; elementos con FE entre 10 y 500, son moderadamente enriquecidos, e indica otra fuente de enriquecimiento adicional a la corteza terrestre y elementos con FE mayor de 500, Indica un alto enriquecimiento y muestra que existe una grave contaminación de origen antropogénico (Lawson y Winchester, 1979). La Tabla 48 y la Figura 51, muestran los FE de 15 elementos químicos en PM₁₀.

Los factores de enriquecimiento de las estaciones BR PT, y LC, tuvieron un factor de 2, con relación a la estación SS. Los elementos de la corteza terrestre, tales como el Sr, en todas las estaciones no fueron enriquecidos en un factor mayor de 10 ($FE < 10$), lo que indica que se han originado en el suelo. De igual manera, el elemento Al, en la estación PV y los elementos Mg, Al, K y Ca, en la estación SS; no fueron enriquecidos, indicando el suelo, como fuente natural de estos elementos.

Tabla 48. Factor de enriquecimiento (FE), para elementos trazas de muestras de PM₁₀, en los sitios de muestreo: Barrancas (BR), La Casitas (LC), Patilla (PT), Provincial (PV) y Sol y sombra (SS).

Elemento	Factor de enriquecimiento				
	BR	LC	PT	PV	SS
Na	250.68	206.16	214.82	167.43	106.28
Mg	17.39	19.14	16.36	20.16	7.26
Al	12.04	12.54	12.85	8.86	6.07
K	18.91	26.43	17.05	12.19	9.92
Ca	15.64	11.56	10.53	11.61	8.83
V	30.91	34.87	30.85	18.98	23.67
Cr	64.30	45.51	33.45	53.53	47.42
Mn	14.06	14.06	18.11	12.89	7.17
Ni	17.82	20.20	19.94	17.59	13.43
Cu	81.90	311.28	67.07	141.17	137.18
Zn	64.93	101.19	47.17	69.81	51.60
Rb	18.78	13.46	19.46	10.37	12.52
Sr	4.76	4.04	3.80	3.07	2.02
Tl	33.02	80.68	12.55	24.38	12.47
Pb	51.60	70.10	26.22	37.27	15.04
Fe	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

El Na, fue el elemento con mayor factor de enriquecimiento en todas las estaciones ($FE > 100$), indicando una fuente no natural, aportando masa en las partículas PM₁₀. El Cu, mostró fuerte factor de enriquecimiento en las estaciones LC, PV y SS. El otro grupo de elementos: Mg, K, Al, Ca, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Tl y Pb, muestran un enriquecimiento moderado ($FE > 10$), en las estaciones BR, LC, PT y PV, lo que indica que se originaron a partir de fuentes antropogénicas. Los factores de enriquecimiento de estos elementos oscilaron entre aproximadamente 11 y 80 (Ver Figura 62).

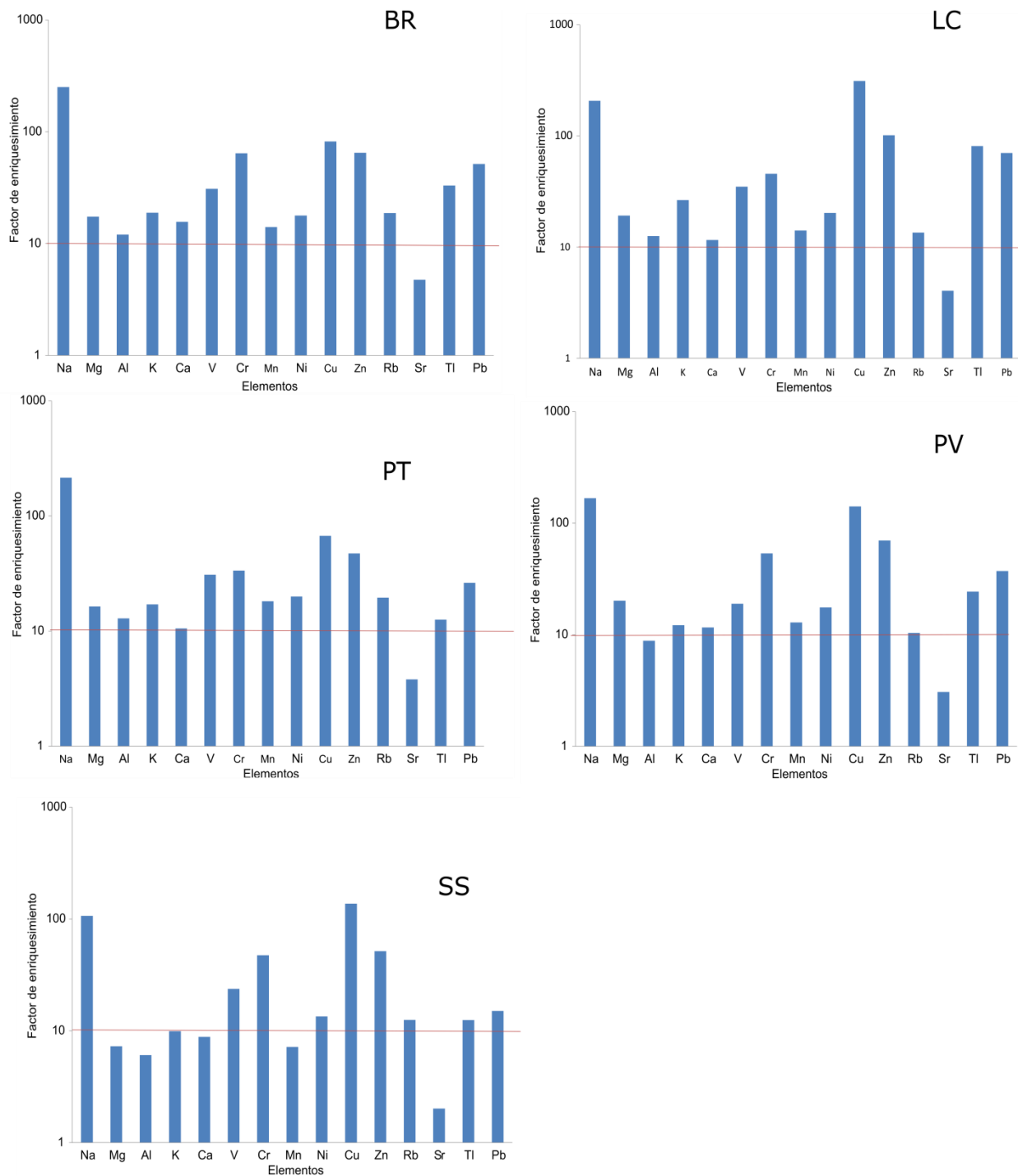


Figura 62. Factor de enriquecimiento (FE), para elementos trazas de muestras de PM₁₀, en los sitios de muestreo: Barrancas (BR), La Casitas (LC), Patilla (PT), Provincial (PV) y Sol y sombra (SS).

Clasificados estos elementos por fuentes de emisión, según la clasificación de Watson y Chow (2015) y Fujita (2000), se observa que, los elementos K, Ca, Al, Cu y Mn, son enriquecidos por transporte sobre vías destapadas, en zona industrial. Sin embargo, hay aporte significativo en la estación de fondo. Los elementos V y Ni, son enriquecidos por la quema de fuel oíl.

El elemento Na, está fuertemente enriquecido, por aporte de aerosoles marinos y por aporte del suelo natural. Las especies Zn, Rb y Cr, son enriquecidos por actividades agrícolas. En conclusión, el análisis FE reveló, que la mayoría de los elementos químicos inorgánicos, fueron indicadores de fuentes antropogénicas.

4.4.3.3. Identificación de fuentes locales usando función de probabilidad condicional.

La función de probabilidad condicional (CPF, por sus siglas en inglés), analiza los impactos de las fuentes puntuales, en diferentes direcciones de viento, usando las estimaciones de la fuente de contribución del modelo de receptor y la dirección del viento medida en el sitio. Esta técnica ha sido usada con éxito, en resultados de estimaciones de modelo de receptor (Eugene Kim, Hopke, & Edgerton, 2003; Xie & Berkowitz, 2006). Generalmente, la misma contribución diaria se asigna a cada hora de un día dado, para que coincida con los datos horarios del viento. Para el análisis, se utilizaron las direcciones y velocidades diarias, calculadas en el análisis meteorológico. El CPF se define como:

$$CPF = \frac{m_{\Delta\theta}}{n_{\Delta\theta}} \quad (27)$$

Donde $m_{\Delta\theta}$, es el número de ocurrencia de la dirección del viento $\Delta\theta$, que excede el umbral criterio, y $n_{\Delta\theta}$, es el número total de datos en la misma dirección del viento.

Como se mencionó en el capítulo de metodología, el análisis de función de probabilidad condicional (CPF), se realizó utilizando la opción polarPlot del paquete de herramientas para el análisis de la calidad del aire en R, llamado OpenAir. La Figura 63, muestra las estimaciones de fuentes de PM_{10} , de los resultados del análisis CMB, en el percentil < 95, para las estaciones mineras (BR, PT, LC y PV). No se tuvo en cuenta la estación de fondo (SS).

Los resultados muestran en las seis fuentes, para el percentil 95, una clara indicación de mayores probabilidades de concentraciones, desde las direcciones NE y E, es decir, en la dirección de las operaciones de minerías a cielo abierto. Esto indica, un aporte significativo de la mina el Cerrejón. Para la fuente Vías, la gráfica muestra, que la probabilidad de que los aportes de PM_{10} , de las fuentes mineras, sean menores que el percentil 95 ($2,13 - 3,58 \mu g/m^3$), se presenta desde la dirección NE y parte de la dirección E, con velocidades de viento en el rango 0 - 5 m/s.

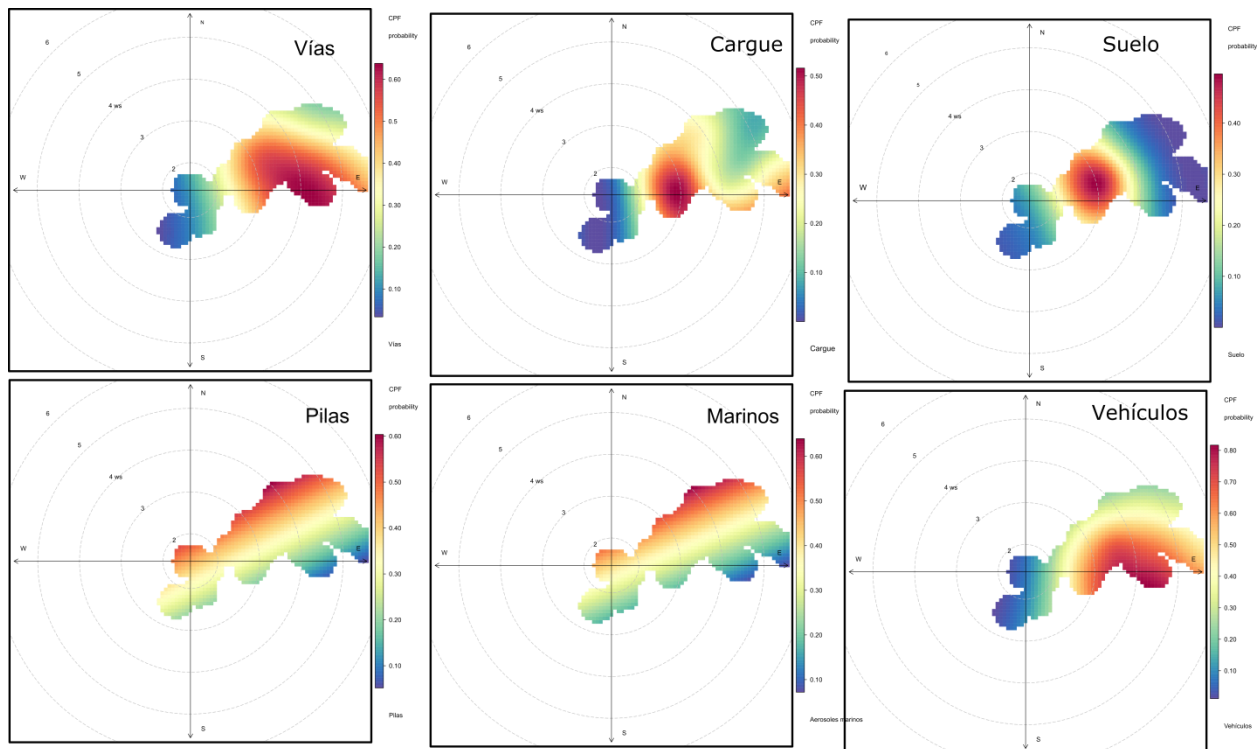


Figura 63. Diagrama polar CPF, para las estimaciones de fuentes de PM_{10} , en el percentil 95. Mina el Cerrejón.

Para la fuente Vías, la gráfica muestra, que la probabilidad de que los aportes de PM_{10} , de las fuentes mineras, sean menores que el percentil 95 ($2,13 - 3,58 \mu\text{g}/\text{m}^3$), se presenta desde la dirección NE y parte de la dirección E, con velocidades de viento en el rango 0 - 5 m/s. El máximo aporte se presenta desde el rango 3 - 4 m/s, lo que indica, un impacto sobre las estaciones mineras BR, PT, LC y PV, desde fuentes cercana. La fuente cargue ($1,40 - 2,40 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y suelo (meteorizado) ($0,58 - 1,12 \mu\text{g}/\text{m}^3$), presentan los máximos aportes desde el NE, entre los rango de velocidad 3 - 4 m/s. Indicando en el análisis CPF, un impacto sobre las estaciones, desde fuentes cercana. La fuente pilas ($0,80 - 1,30 \mu\text{g}/\text{m}^3$), presentan los máximos aportes desde el NE, entre los rangos de velocidad 0 - 5 m/s; igualmente indica, un impacto desde fuentes cercanas, con aportes en menor magnitud, desde fuentes regionales o fuentes fuera del área minera. Similar comportamiento, tienen los aerosoles marinos ($1,2 - 1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$), con máximos aportes desde el NE, entre los rangos de velocidad 0 - 5 m/s, indicando igualmente, un impacto desde fuentes cercanas, con aportes en menor magnitud, desde fuentes regionales o fuentes fuera del área minera, específicamente desde el océano. Por último, la fuente de emisiones de escape de automóvil ($1,16 - 1,89 \mu\text{g}/\text{m}^3$), con máximos aportes desde las direcciones NE y E, entre los rango de velocidad 0 - 6 m/s, indicando igualmente, un impacto desde fuentes cercanas, con aportes en menor magnitud, desde fuentes regionales.

El análisis polar CPF, revela claramente, aportes de fuentes cercanas según las direcciones de viento y rangos de velocidades, con probabilidades para el percentil 95 de: 60% para vías; 50% para cargue; 40% para suelo; 60% para pilas; 60% para aerosoles marinos y el 80% para vehículos.

La Tabla 49, muestra los resultados de los análisis balance químico de masa (CMB), el análisis de factor de enriquecimiento (FE) y el análisis de función de probabilidad condicional (CPF). El análisis CMB, mostró que en rango de 64,75% a 84,90% de la masa de PM_{10} , es explicada como origen de fuentes mineras. El análisis FE, mostró que la mayoría de las especies químicas, trazadoras de las fuentes mineras estudiadas, provienen de origen antropogénico. El análisis CPF mostró que la mayoría

de las elevadas concentraciones, se originaron en la dirección noreste, indicador de que los aportes provienen desde las fuentes mineras. Se observa coincidencias en las tres técnicas, mostrando cómo el análisis CMB, puede identificar grupos de compuestos asociados con categorías específicas de emisiones de fuentes mineras. Con estos resultados, a través del uso de elementos abundantes en la corteza terrestre, se puede identificar su origen natural o antropogénico. De igual manera, con los resultados y a través del uso de mediciones meteorológicas (dirección y velocidad del viento), se utilizaron con el análisis CPF, para identificar el dirección desde donde surgen estas categorías. Los resultados de las técnicas FE y CPF, fueron coherentes con las estimaciones de aportes de las fuentes, utilizando el análisis CMB. Se puede observar, que las dos técnicas, muestran un aporte significativo de fuentes antropogénicas, según al área de aplicación de este estudio. Estos aportes son originados en las operaciones mineras. Lo que valida aún más, la consistencia y estabilidad en la estimación de los aportes de fuentes mineras, por el modelo receptor balance químico de masa.

Tabla 49. Comparación entre los resultados de los análisis de estimación e identificación de fuentes, de las técnicas: CMB, FE y CPF.

Fuentes	Origen aporte	Origen aporte	Origen aporte
	CMB (% Aporte)	FE	CPF (% probabilidad)
Vías	Operaciones mineras (66%)	Antropogénico	Origen local (60%)
Cargue	Operaciones mineras (10%)	Antropogénico	Origen local (50%)
Pilas	Operaciones mineras (14%)	Antropogénico	Origen local (40%)
Meteorizados	Operaciones mineras (6%)	Antropogénico	Origen local (60%)
Aerosoles marinos	Operaciones mineras (2%)	Antropogénico	Origen local (60%)
Vehículos	Operaciones mineras (2%)	Antropogénico	Origen local (80%)

La coincidencias entre las tres técnicas, mostraron que los perfiles de las fuentes son razonablemente representativos de las emisiones reales y que las operaciones mineras explican entre el 78% al 93% de la masa de PM₁₀, medidas en las estaciones estudiadas.

5. CONCLUSIONES

El interés por conocer el aporte de fuentes, al problema de contaminación del aire, por material particulado, en la zona minera de La Guajira, de tal manera que se puedan identificar y cuantificar responsabilidades, ha llevado a la compañía el Cerrejón, la autoridad ambiental de la región (Corpoguajira) y Colciencias, a unir esfuerzos para financiar este proyecto. Se siguieron los procedimientos recomendados por la literatura y protocolos colombianos, para realizar inventario de emisiones de PM₁₀, en zonas de explotación de carbón a cielo abierto, los procedimientos para la medición de material particulado PM₁₀, la metodología establecida por la agencia ambiental los Estados Unidos (EPA), para la caracterización de los filtros de PM₁₀ en fuentes y receptores y la metodología y procedimientos, para la estimación de contribución o aporte de fuentes mineras, usando modelo de receptor. Las principales conclusiones obtenidas, a partir de los resultados del presente estudio, se presentan de acuerdo a la secuencia del capítulo de resultados. Estas conclusiones se detallan a continuación:

5.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS VARIABLES METEOROLÓGICAS EN LA ZONA MINERA

Se pudo comprobar que la temperatura en la zona de estudio, al norte de Colombia, se caracteriza por ser alta, desde abril a septiembre, y otra menos caliente, durante la otra mitad del año, desde octubre a marzo. Se comprueba que las temperaturas medias anuales, son por lo general mayores de 27°C. También se concluye, que los períodos calientes corresponden a las estaciones secas y los periodos fríos corresponden a las estaciones lluviosas.

En general, los resultados son consistentes y aceptables para el área de estudio. El comportamiento bianual del máximo de lluvias en octubre y noviembre y los mínimos de enero y febrero, son asociados con la mayor actividad (intensidad) del Chorro del Chocó, al igual que para en el resto del Colombia.

No se registraron tendencias estadísticamente significativas, en velocidad del viento, temperatura y precipitaciones en las estaciones PV, BR y LC, en el periodo 2012 -2016. Sin embargo, si se presentó una tendencia baja positiva en la humedad relativa, en las estaciones BR y LC. Los cambios de tendencias que se presentan en estas variables, son inducidos por la topografía y la climatología. Para este caso, son influenciados por el clima, en la relación océano – continente, al encontrarse esta zona, en el Caribe colombiano.

Las variables estudiadas en las tres estaciones, presentan una buena correlación. Por lo tanto, los resultados de las variables meteorológicas en el período, de estudio son representativos del clima de la zona y son coherentes, en comparación con los resultados de estudios anteriores, pero, desde una óptica nacional (Mesa et al., 2000; Pabón-Caicedo y Eslava-Ramírez, 2001). La Tabla 16, presenta un resumen estadístico del análisis de las cinco estaciones, con datos obtenidos con sensores (PV, BR y LC) y datos estimados, con modelos meteorológicos (PT y SS). La tabla presentada en el capítulo 4, resume estos resultados.

Tabla 16 (En este estudio). Resumen estadístico de los parámetros meteorológicos en la mina el Cerrejón, en el periodo 2012 - 2016.

	Temperatura (°C)				Humedad relativa (%)			
Station	Mean	StDev	Min	Max	Mean	StDev	Min	Max
SS	28.22	2.80	12.80	34.80				
PT	29.82	2.01	13.25	36.82				
PR	29,23	1,83	12.80	34.80	59.15	10,23	18.00	96.33
BR	28.89	1.72	25.13	33.17	64,75	10.68	38.66	92.18
LC	29.69	1,97	13.25	36.82	64,01	10.80	18.00	96.20
	Precipitación (mm)				ws (m/s)			
Station	Mean	StDev	Min	Max	Mean	StDev	Min	Max
SS	1.60	7.64	4.56	119.20	2.66	0.95	0.30	5.39
PT	1.50	6.66	1.23	76.60	2.54	0.96	0.18	6.04
PR	1.84	7,61	1.10	76.60	2,89	1.11	0.00	5.71
BR	1.93	7,73	3.45	110.30	2.83	1.02	0.00	5.24
LC	1.85	7.56	2.67	107.20	3.06	1.11	0.00	5.71

5.2 DISTRIBUCIÓN ESPACIAL Y TEMPORAL DE LAS CONCENTRACIONES DE TSP y PM₁₀ EN LA MINA EL CERREJON.

La distribución anual de las concentraciones medias mensuales de partículas gruesas TSP y PM₁₀, en la mina el Cerrejón es bimodal, con el pico más alto en abril y el segundo más alto en diciembre. La igualdad en el comportamiento entre los picos, en cuanto a las concentraciones de TSP y PM₁₀, indica que las emisiones de polvo son de fuentes similares y locales, debido a que la difusión de partículas gruesas, depende principalmente, de la emisión de fuentes locales. Esta conclusión se apoya en el hecho de que la velocidad del viento que más predomina es del NE y sus promedios son relativamente bajos (Promedio de 3 m/s, CI_{95%}, 1-5 m/s). De esta manera, se reduce la difusión del viento y, las partículas gruesas, se distribuyen localmente.

El efecto de las diferentes variables meteorológicas sobre las concentraciones de TSP y PM₁₀, son claramente diferentes y muestran variaciones anuales claras. De todos los elementos meteorológicos estudiados, la velocidad del viento se correlaciona particularmente bien con las concentraciones de material grueso. La velocidad del viento es importante en el estudio de las concentraciones de partículas ya que es el factor principal que determina el transporte y dispersión de las partículas, a las diferentes zonas.

Las concentraciones medias de partículas gruesas TSP y PM₁₀ muestran para un percentil 75th, claramente mayores probabilidades de altas concentraciones, en la dirección de las actividades mineras, lo que indica, un aporte significativo de las operaciones industriales, pero también se observan probabilidades de aporte de fuentes locales, ubicadas viento arriba, de las operaciones mineras.

Tres de las cinco 5 estaciones, mostraron tendencias hacia el aumento de las concentraciones de PM₁₀. Estos resultados pueden servir de aviso para el desarrollo de estrategias en orden, para evitar el incremento progresivo de las concentraciones, que

podieran llevar a posibles impactos negativos en los ecosistemas y/o salud de las personas, a futuro.

Los promedios anuales de TSP, superan los límites anuales permisibles de la norma colombiana ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$) en la estación LC, los años 2013 y 2014, en la estación PT en el año 2015. Las estaciones BR, PV y SS; no superan la norma en mención en el periodo de estudio (2012 - 2016). Los mayores promedios anuales, se alcanzaron en el año 2015, donde tres estaciones superaron la norma anual. Para el material particulado PM_{10} , no fueron superados los niveles diario ($150 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y anual ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) de la norma colombiana. Todos los promedios de PM_{10} , en las estaciones BR, LC, PT, PV, superan el nivel anual ($20 \mu\text{g}/\text{m}^3$), de la guía de la Organización Mundial de la Salud (GDL-WHO), en el periodo 2012 -2016. El análisis de PM_{10} , también muestra excedencia del promedio diario de la Organización Mundial de la Salud ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$), en el 13%, 25%, 11%, 20% y el 4%, en la estaciones BR, LC, PT, PV y SS. Estos resultados deben preocupar a la empresa y a la autoridad ambiental de la región, debido a las tendencias positivas de aumento, en las concentraciones de TSP y PM_{10} . Las expectativas encontradas concuerdan con la guía de WHO, pero no con la norma colombiana.

5.3 COMPOSICION QUIMICA DEL MATERIAL PARTICULADO PM_{10}

Los promedios de PM_{10} , usando los equipos 6070 DV-BL (Sin escobillas), fueron mayores en todas las estaciones, en comparación con los promedios, utilizando los equipos convencionales, Hi-Vol 6070. Sin embargo, el análisis ANOVA, entre los promedios pareados de las cinco estaciones, no arrojó diferencias significativas entre las medias de las concentraciones de PM_{10} , determinadas por las dos técnicas.

Las especies minerales, son el principal componente del PM_{10} , en las cinco estaciones. Estas especies, son las conformadas, por el grupo de los elementos de masas abundantes: Na, Mg, Al, K y Ca. Los elementos intermedios, Fe, Ba, Zn y Cu, son asociados con transporte y emisiones en vías. Muchos de los elementos minoritarios: As, Se, Pb, Ag, U, Rb y In, son asociados con actividades industriales. El V y Ni, son asociados con la quema de combustibles fósiles, como el carbón. El restante

de elementos químicos, tiene varios orígenes, dependiendo qué actividad industrial se esté desarrollando.

Los niveles de plomo, vanadio, cadmio y mercurio, registrados en el área de estudio, son inferiores a los rangos registrados en otras estaciones, ubicadas en ciudades capitales de Colombia y Latinoamérica. Los niveles de estas especies, no violan los límites permisibles de la norma colombiana. Estos niveles, también son menores con relación a estándares internacionales, utilizados en el análisis.

Las correlaciones altas y positivas de OC y EC, indican, un factor común que afecta a las concentraciones de estos elementos. La media general de OC, fue mayor que la media de EC, en un 40%. Los componentes de carbono OC y EC, presentaron los promedios más altos, en la estación LC. Esta estación, también presenta las mayores concentraciones de PM_{10} . Los resultados muestran, que en general, las partículas PM_{10} , son influenciadas significativamente por el OC y EC. Se observaron rangos de concentraciones similares, en la mina el Cerrejón, comparados con resultados de estudios, en otras minas de carbón. Se observó un factor común, en el comportamiento de las fracciones de OC y EC, en las concentraciones de PM_{10} , en todas las estaciones de estudio.

Las especies SO_4^{2-} , Na^+ y NH_4^+ , fueron las especies abundantes, con el 75% de la suma de las masas de iones y aportaron el 22,45% de la masa de PM_{10} . Entre los iones, el sulfato se destaca como el componente de más masa en la concentración de PM_{10} . De esta masa, aproximadamente el 71,95%, es emitida, a través de las actividades mineras. Claramente, se observa mayor imputación por iones inorgánicos, en la estación LC, que de igual manera, presentó los máximos valores de PM_{10} . Se registraron altos promedios de los iones SO_4^{2-} y NH_4^+ , desde la dirección del viento NE y con velocidades menores de 3 m/s. Esto sugiere, aportes de iones, desde fuentes locales, posiblemente, desde la actividad minera.

Con excepción del ion Cl^- , los demás iones presentaron promedios mayores, en época seca que en época de lluvia. Sin embargo, el análisis ANOVA, entre los promedios de los datos de las estaciones, en temporada seca y de lluvia, arrojó que no hay diferencia estadística significativa entre las medias. El Na^+ , presentó los mayores coeficientes de correlación, pareados con los otros iones. Estas correlaciones, indicaron posibles fuentes de origen, en las actividades mineras, aerosoles marinos y en algunas estaciones, quema de biomasa.

Para el muestreo de fuentes, la utilización del modelo de dispersión Calpuff, para estimar las distancias mínimas y máximas, de ubicación de los muestreadores, fue acertada, debido a que permitió considerar las exigencias de la Empresa el Cerrejón y no perder la objetividad del muestreo de fuente, determinante a la aplicación del modelo CMB.

En el muestreo de fuentes, las vías de acarreo presentaron el mayor promedio de PM_{10} , seguido de pilas y cargue. Seis elementos constituyeron más del 80% de la masa de PM_{10} , (Si, Al, EC, SO_4^{2-} , OC, S, Fe, NH_4^+ , Na). Por componentes, en la masa de PM_{10} , los elementos inorgánicos fueron lo de mayor aporte, seguido de los iones y las fracciones carbonáceas. Se identificaron perfiles de fuente con relación a las especies estudiadas. En la zona, se identificaron componentes geológicos, componentes de aerosoles marinos y componentes de emisiones de transporte. Esto también queda claro, con el análisis de correlación de los elementos químicos. Se presentaron coeficientes de correlación alto y positivo para las especies conformadas, por el grupo de los elementos de masas abundantes y en los iones solubles en agua.

No fue posible medir la emisión de partículas PM_{10} , proveniente de la utilización de biomasa en las comunidades de Barrancas, Las Casitas y Provincial. Por tal motivo, no se tiene aporte de PM_{10} para esta fuente. Sin embargo, el análisis químico en los filtros receptores, ubicados en esas comunidades, mostró presencia de trazadores de quema de biomasa.

Aunque el porcentaje de composiciones parece algo uniforme en la zona minera, los promedios de concentración en las estaciones, dentro de la actividad minera, presentaron resultados en masa, aproximadamente tres veces mayor a los presentados en la estación de fondo o de referencia, lo que confirma la existencia de una fuente antropogénica, definida con gran aporte de la masa.

5.4 CONTRIBUCION DE FUENTE DE PM₁₀

Las identificaciones y contribuciones de las fuentes, se realizaron, mediante la aplicación del modelo de receptor balance químico de masa (CMB), bajo el programa EPA-CMB8.2. El modelo de receptor de balance químico de masa, se eligió para este estudio, debido a su capacidad de cuantificar, así como de identificar, las contribuciones de tipo de fuente, sumado al hecho, de que se requiere conocer las características de la fuente. Este último aspecto, permitió conocer con detalle, las características químicas, de las partículas PM₁₀, en zona minera. No hay a la fecha, estudio en Colombia, en este tipo de actividad industrial, que brinde la información de las especies químicas, presentes en actividades de minería a cielo abierto. Probablemente, el aspecto más importante de este estudio, es la oportunidad que ha proporcionado para determinar los éxitos y fracasos de la aplicación de modelo de receptor en una zona minera, donde hay muchas fuentes con especies químicas comunes. Utilizar estos éxitos y fracasos y definir las áreas en las que se requiere trabajo adicional, para próximas investigaciones.

El inventario de emisiones determinó, cuáles fueron las actividades mineras de mayor emisión. A partir de estos resultados, se armaron grupos de especies químicas, relacionando las actividades mineras y las abundancias de estas especies. Se determinaron especies trazadoras para las diferentes tipos de fuentes. Las actividades mineras incluyeron las siguientes fuentes: Vías, pilas, cargue, suelo y emisiones desde vehículos. Se incluyó, por su importancia y abundancia en masa, los aerosoles marinos.

En general, las contribuciones a concentraciones de PM₁₀, (fracción gruesa), en minas de carbón a cielo abierto, son originadas principalmente, en un 76%, en las

mismas actividades mineras. De los seis tipos de fuentes utilizadas en el estudio, las vías aportaron una contribución a la masa de PM_{10} , entre 60 al 66%, en las estaciones al interior de la minas. Con concentraciones entre 28,23 a 54,88 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Las vías también fueron, el mayor aportante a la masa de PM_{10} , en la estación de fondo, con el 84%. Esta estación está viento arriba de las operaciones mineras y, considerando que la mina el Cerrejón, está en zona tropical semidesértica, es lógico, que los elementos químicos de la corteza terrestre, tengan presencia abundante en la zona. Las contribuciones a concentraciones de PM_{10} , de las otras fuentes se distribuyeron así: pilas (9% -14%); cargue (0,19% -10%); meteorizado (6% -8%); aerosoles marinos (2% -7%) y gases de escape de automóviles (2% -14%). En la estación de fondo (SS), los aportes de escape de automóviles, fueron de 2 a 4 veces mayores a las concentraciones promedios en las estaciones PV, LC, PT y BR, lo que permitió concluir la presencia una fuente de aporte significativo en esta estación. La explicación, fue la presencia de un generador eléctrico ubicado en esta estación.

Con relación a los aportes individuales de especies químicas, en las estaciones mineras, los elementos abundantes fueron los indicadores de vías (Ca, Fe, OC, Al, Na^+), seguido de los elementos de indicadores de cargue (OC, EC, Sc, Tl, Ca), pilas (OC, EC), aerosoles marinos (Cl^- , Na^+ , Na, Cl, SO_4^-) y elementos indicadores de fuentes de automóviles (Pb, Br, Ni, V, EC, OC).

Las estaciones ubicadas geográficamente, más al sur de la mina, resultaron con las concentraciones y contribuciones mayores. Es el caso, de la las estaciones ubicadas en La Casitas, Barrancas y Patilla, que estaban bajo la influencia de los 4 tajos; tajo Patilla, tajo Comunero, tajo 100 y tajo Oreganal. Sin embargo, en estas estaciones, hay aporte de fuentes no mineras, como la quema de biomasa, quema de residuos agrícolas y otros, que no se tuvo en cuenta en el análisis.

Durante el periodo de estudio, los aportes de masas de las estaciones mineras, en los componentes relacionados con el suelo, los cuales componen la mayor parte de la masa en PM_{10} , superaron los valores en el sitio de fondo. Esto concluye, que la

mayor porción PM_{10} , se genere en las operaciones mineras. Se presentó un caso especial, donde, en la estación de fondo, se presentaron valores significativos de indicadores de emisiones de vehículos, por las causas ya explicadas.

5.5 VALIDACION DE LA APLICACIÓN DEL CMB

Para la validación de los aportes de las fuentes mineras, a través del modelo de receptor CMB, se aplicaron los pasos establecidos en protocolo de la EPA, para este tipo de análisis. Se tuvo en cuenta la validación de la consistencia y estabilidad de las estimaciones y comparar los resultados del CMB, con otros métodos de estimación de aportes de fuentes.

En la validación de la consistencia y estabilidad, los resultados del análisis de CMB, la varianza de las concentraciones en el receptor, explicadas por las especies calculadas, varió, entre valores deseados, según el protocolo para validar el CMB (0 – 1). Los rangos menores, se presentaron en las estaciones BR, PV y LC, donde se sumaban otros actores en el aporte de material particulado PM_{10} . Estos actores no se tuvieron en cuenta en el análisis. Por otra parte, la suma ponderada del cuadrado de las diferencias entre las medidas calculada y medida de las especies químicas, dividida por la varianza efectiva y el grado de libertad, también estuvieron entre los estadísticos deseados en el protocolo para validar el CMB (0 - 4). De igual manera, los rangos mayores, se presentaron en las estaciones BR, PV y LC. Estos resultados indicaron, un mínimo sesgo entre las concentraciones de las especies medidas y calculadas.

Con relación al porcentaje de masa explicada de PM_{10} , en tres estaciones, los valores variaron fuera del rango deseado por el protocolo ($100 \pm 20\%$), que fueron las mismas fuentes donde participaron otros aportantes de partículas PM_{10} (BR, PV y LC). Esto significó, la menor masa explicada en el estudio. Sin embargo, teniendo en cuenta que en el análisis de CMB, no se tuvo en cuenta especies químicas que si se caracterizaron, tal es el caso de los elementos: Li, Be, Co, Ga, Mo, In, Sb, Ba, Cs, Ag, Hg, Bi y U, que representaba entre el 2% al 3%, de la masa PM_{10} y debido que en el

estudio, se decidió no caracterizar el silicio en las estaciones (por ser los filtros de cuarzo). Sin embargo el análisis entre Si y Al, fue lo suficientemente alta y se estimó el Si con una correlación alta (de $r^2= 0.9993$) observándose aportes promedio de Al en las cinco estaciones de un 12.35%. Estos resultados, representan masas de Si en PM_{10} , superiores al 10%. El rango de masa de PM_{10} , explicada en los resultados (70% - 85%), sumados a estos aportes, podría ser explicado entre el 85% a 102%. Estos valores estarían en el rango deseado por el protocolo ($100 \pm 20\%$). Este análisis mostró que la aplicación del modelo de receptor CMB, en zona minera del Cerrejón, tuvo consistencia y estabilidad en la estimación de los aportes de fuentes mineras. Sin embargo, para futuros estudios en zona mineras, es relevante considerar, incluir mediciones en todas las fuentes que se puedan incluir en un inventario de PM_{10} , más, cuando existen estaciones lejanas de las operaciones de minería a cielo abierto. Esto garantiza tener éxito en los resultados de las estimaciones de los aportes y mejorar los indicadores de validación del modelo.

Para comparar los resultados del CMB, con otros métodos de estimación de aportes de fuentes, se utilizaron los factores de enriquecimiento. En este análisis se concluyó que las estaciones BR PT, y LC, tuvieron un factor de 2, con relación a la estación de fondo (SS). Hubo elementos de la corteza terrestre, como por ejemplo, el Sr, no fue enriquecido por fuentes antropogénicas y fue originado en el suelo. Este resultado fue similar en todas las estaciones. De igual manera, el elemento Al, en la estación PV y los elementos Mg, Al, K y Ca, en la estación SS; no fueron enriquecidos, indicando el suelo, como fuente natural de estos elementos. El Na, fue el elemento con mayor factor de enriquecimiento en todas las estaciones, indicando fuente antropogénica, aportando masa significativa en las partículas PM_{10} . El Cu, mostró fuerte factor de enriquecimiento en las estaciones LC, PV y SS. La mayoría de los elementos analizados (Mg, K, Al, Ca, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Tl y Pb), mostraron un enriquecimiento mayor a 10, indicando origen a partir de fuentes antropogénicas. Clasificados estos elementos, por fuentes de emisión, según la literatura utilizada, se concluyó que los elementos K, Ca, Al, Cu y Mn, son enriquecidos por transporte sobre vías destapadas, en zona industrial. Sin embargo, hay aporte significativo en la estación

de fondo. Los elementos V y Ni, son enriquecidos por la quema de fuel oíl. El elemento Na, está fuertemente enriquecido, por aporte de aerosoles marinos y por aporte del suelo natural. Las especies Zn, Rb y Cr, son enriquecidos por actividades agrícolas.

En conclusión, el análisis FE reveló, que la mayoría de los elementos químicos inorgánicos, fueron indicadores de fuentes antropogénicas. Los resultados de esta técnica, fueron coherentes con los resultados de aportes, utilizando el modelo CMB. Lo que valida aún más, la consistencia y estabilidad en la estimación de los aportes de fuentes mineras.

6. RECOMENDACIONES

Basados en los objetivos del trabajo y para el desarrollo de futuros estudios de caracterización, identificación y estimación de aportes de material particulado en zona de minería a cielo abierto, se pueden hacer las siguientes recomendaciones:

En las mediciones y caracterización química y física del material particulado, se recomienda realizar monitoreos en las fuentes y receptores, empleado filtros de cuarzo y filtros de teflón, con el objeto de obtener mejores resultados en la técnica de análisis y poder realizar la determinación de silicio, componente mayoritario en este tipo de actividades.

Realizar muestreo y caracterización de material particulado $PM_{2.5}$, con el objeto de identificar aportes de combustión a partir de biomasa, combustión de fuel oíl, quemas de desechos de agricultura, que son mayoritarios en el material fino y menor en el material grueso, caracterizado en este estudio.

Con la ayuda de la autoridad ambiental y municipal, extender los muestreos y caracterización a las comunidades donde hay estaciones de muestreo mineras, con el objeto de identificar todos los aportantes y establecer responsabilidades y compromisos

entre los generadores de contaminantes en la zona minera. Si es necesario, ubicar los sitios de muestreo fuera de la comunidad pero en lugares representativo de la misma.

Para la reducción de los niveles de PM_{10} y de algunos elementos traza en el aire del ambiente minero, se recomiendan continuar con los riegos de las vías de acarreo, y mejorar el sincronizaje de los camiones, evitando emisiones por los tubos de escapes.

Hacer seguimiento sistemático a la autocombustión del carbón, con el objeto de minimizar las emisiones de elementos primarios que dan origen a compuestos orgánicos secundarios, que fueron de masa abundantes en este estudio.

Recomendar la caracterización de los suelos de la región para poder evaluar mejor el factor de enriquecimiento.

Se recomienda aunar esfuerzos en la caracterización química en un menor número de estaciones, pero con mayor número de muestras por estación receptora, con el objeto de obtener mejores resultados en la aplicación de técnicas de identificación y estimación de aportes a través de modelos de receptor.

Para futuros estudios de identificación y estimación de aportes en zona minera, comparar los resultados con otros métodos de análisis, por ejemplo: Componentes Principales -PCA- y Métodos derivados de Análisis de Factor o Factorial, Métodos Alternativos basados en PCA (UnMix, Positive Matrix Factorization -PMF- and Multilinear Engine -ME-, Multivariate Curve Resolution Alternating Least Squares -MCR-ALS-, Other Statistical Approaches, Multiway data Analysis).

7. PRODUCTOS ASOCIADOS

Los resultados que se originaron a través del presente trabajo, han sido publicados en revistas científicas y memorias de eventos científicos, de reconocido prestigio. Las publicaciones corresponden a los avances parciales de la investigación, en el momento de la publicación. Los siguientes son los artículos y eventos:

PUBLICACIONES CIENTÍFICAS

Roberto Rojano, Heli Arregoces, Luis C. Angulo, Gloria Restrepo y Juan M. Marín. 2017. *Factor analysis y cluster analysis para concentraciones de PM₁₀, en minas de carbón a cielo abierto: Cerrejón, Colombia*. Interciencia. 42(1), 44-50.

Heli A. Arregoces, Roberto E. Rojano, Luis C. Angulo y Gloria M. Restrepo. 2016. *Prediction and Analysis of the Contribution of PM₁₀ from Coal Piles in an Open Pit Mining*. Información Tecnológica. 27(4), pp. 93-102. doi: 10.4067/S0718-07642016000400010

R. Rojano, H. Arregocés, L. Angulo & G. Restrepo. 2016. *PM₁₀ emissions due to storage in coal piles in a mining industrial area*. Ecology and the Environment, 207, pp 87-97. Doi:10.2495/AIR160091.

R. Rojano, H. Arregocés, L. Angulo & G. Restrepo. 2016. Using CALPUFF to determine the environmental impact of a coal mine open pit. Ecology and the Environment, 207, (2016), pp 55 – 66. Doi:10.2495/AIR160061.

Roberto Rojano, Luis Angulo, Gloria Restrepo. 2015. *concentración y relación de PST, PM₁₀ y PM_{2.5} en poblaciones cercanas a minería a cielo abierto: caso cerrejón Colombia*. Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V., 30(3), pp. 39-48.

En preparación:

Roberto Rojano, Gloria Restrepo, Manuel A. Leiva G. *Ambient aerosols concentrations in a open pit coal mines Cerrejón Colombia.*

Roberto Rojano, Gloria Restrepo, Carlos A. Manzano, Richard Toro A., Manuel A. Leiva G. *Analysis heavy metals content in particulate matter (pm10) in Cerrejón Colombia a one of the largest open pit coal mines in the world.*

Roberto Rojano, Gloria Restrepo. *Source apportionment of PM₁₀ particulate by Chemical Mass Balance (CMB) in an open pit coal mines Cerrejón Colombia.*

Roberto Rojano, Gloria Restrepo. *Source Identification of PM₁₀ by Conditional Probability Function in Cerrejón Mine.*

Roberto Rojano, H. Arregocés, L. Angulo & Gloria Restrepo. *Intake fraction (PM₁₀) of coal mine emissions in the north of Colombia.*

PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS/SEMINARIOS

Evento: 13° Congreso Interamericano de Computación Aplicada a la Ingeniería de procesos, CAIP´2017, Ciudad de México, México. 2017. (Aprobado).

Título: *Análisis del origen de PST y PM10 en minería de carbón a cielo abierto usando gráficos polares*

Modalidad: Presentación oral.

Participación: Autor principal.

Evento: 13° Congreso Interamericano de Computación Aplicada a la Ingeniería de procesos, CAIP´2017, Ciudad de México, México. 2017. (Aprobado).

Título: *Assessment of air pollution around coal mining area: emphasizing on spatial distributions, temporal variation, and trends of PM₁₀ and TSP particles.*

Modalidad: Presentación oral.

Participación: Autor principal.

Evento: The 24th International Conference on Modelling, Monitoring and Management of Air Pollution builds upon the prestigious outcomes of the 23 preceding meetings.

Título del trabajo: *Using CALPUFF to determine the environmental impact of a coal mine open pit. 2016. Crete, Greece*

Modalidad: Presentación oral.

Participación: Autor principal.

Evento: The 24th International Conference on Modelling, Monitoring and Management of Air Pollution builds upon the prestigious outcomes of the 23 preceding meetings.

Título del trabajo: *PM₁₀ emissions due to storage in coal piles in a mining industrial area. 2016. Crete, Greece*

Modalidad: Presentación oral.

Participación: Autor principal.

Evento: XXV Simposio Internacional de Estadística 2015

Título del trabajo: *Imputación de Valores Faltantes y Detección de Valores Atípicos para datos Funcionales. Armenia, Colombia, 2015.*

Modalidad: Presentación oral.

Participación: Autor principal.

Evento: VIII Congreso Latinoamericano de Ciencias Ambientales IX Congreso Chileno de Física y Química Ambiental.2015. Pucón, Chile.

Título del trabajo: *Eficiencia en la reducción de emisiones de PM₁₀ en un pit de una mina de carbón a cielo abierto.*

Modalidad: Presentación oral.

Participación: Autor principal.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Ahn, J., Okerlund, R., Fry, A., & Eddings, E. G. (2011). Sulfur trioxide formation during oxy-coal combustion. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(SUPPL. 1). <http://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.05.009>
- Airmetrics. (2008). *Manual operation: The MiniVol Tactical Air Sampler (TAS)*. Eugene, OR.
- Akpo, A. B., Galy-Lacaux, C., Laouali, D., Delon, C., Liousse, C., Adon, M., ... Darakpa, C. (2015). Precipitation chemistry and wet deposition in a remote wet savanna site in West Africa: Djougou (Benin). *Atmospheric Environment*, 115, 110–123. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.04.064>
- Al-Khashman, O. A. (2009). Chemical characteristics of rainwater collected at a western site of Jordan. *Atmospheric Research*, 91(1), 53–61. <http://doi.org/10.1016/j.atmosres.2008.05.007>
- Albuquerque, M., Coutinho, M., Rodrigues, J., Ginja, J., & Borrego, C. (2017). Long-term monitoring of trace metals in PM10 and total gaseous mercury in the atmosphere of Porto, Portugal. *Atmospheric Pollution Research*, 8(3), 535–544. <http://doi.org/10.1016/j.apr.2016.12.001>
- Almeida, S. M., Lage, J., Fernández, B., Garcia, S., Reis, M. a., & Chaves, P. C. (2015). Chemical characterization of atmospheric particles and source apportionment in the vicinity of a steelmaking industry. *Science of The Total Environment*, 521–522, 411–420. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.112>
- Amponsah-Dacosta, F. (1997). *Cost Effective Strategies for Dust Control in an Opencast Coal Mine*. University of Witwatersrand, Johannesburg, South Africa. Retrieved from <http://hdl.handle.net/10539/17087>
- Andreae, M. O. (1997). Atmospheric Aerosols: Biogeochemical Sources and Role in Atmospheric Chemistry. *Science*, 276(5315), 1052–1058. <http://doi.org/10.1126/science.276.5315.1052>

- Andreae, M. O., & Gelencsér, a. (2006). Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 6(3), 3419–3463. <http://doi.org/10.5194/acpd-6-3419-2006>
- Aneja, V. P., Isherwood, A., & Morgan, P. (2012a). Characterization of particulate matter (PM₁₀) related to surface coal mining operations in Appalachia. *Atmospheric Environment*, 54, 496–501. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.02.063>
- Aneja, V. P., Isherwood, A., & Morgan, P. (2012b). Characterization of particulate matter (PM₁₀) related to surface coal mining operations in Appalachia. *Atmospheric Environment*, 54, 496–501. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.02.063>
- Angulo, L. C., Huertas, J. I., & Restrepo, G. M. (2011). Caracterización de partículas suspendidas (PST) y partículas respirables (PM₁₀) producidas en áreas de explotación carbonífera a cielo abierto. *Informacion Tecnologica*, 22(4), 23–34. <http://doi.org/10.4067/S0718-07642011000400004>
- ANLA. Por el cual se modifica un Plan de Manejo Ambiental- Cerrejón, Pub. L. No. Resolucion 1386 (2014). Colombia: ANLA - Autoridad Nacional de Licencias Ambientales. Retrieved from www.anla.gov.co
- Arregoces, H. (2016). *Análisis de la relación entre el PM₁₀ y las infecciones respiratorias en el sector minero de la baja Guajira Colombiana*. Universidad de Antioquía.
- Arsene, C., Olariu, R. I., & Mihalopoulos, N. (2007). Chemical composition of rainwater in the northeastern Romania, Iasi region (2003-2006). *Atmospheric Environment*, 41(40), 9452–9467. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.08.046>
- Astrup, H. (2010). Ambient Air Pollution and Adverse Health Effects. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 2(5), 7333–7338. <http://doi.org/10.1016/j.sbspro.2010.05.089>
- Babu, S. S., Kompalli, S. K., & Moorthy, K. K. (2016). Aerosol number size distributions over a coastal semi urban location: Seasonal changes and ultrafine particle bursts. *Science of The Total Environment*, 563–564, 351–365. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.246>
- Baccarelli, A., Barretta, F., Dou, C., Zhang, X., McCracken, J. P., Díaz, A., ... Hou, L. (2011). Effects of particulate air pollution on blood pressure in a highly exposed

- population in Beijing, China: a repeated-measure study. *Environmental Health*, 10(1), 1–10. <http://doi.org/10.1186/1476-069X-10-108>
- Banerjee, T., Murari, V., Kumar, M., & Raju, M. P. (2015). Source Apportionment of Airborne Particulates through Receptor Modelling: Indian Scenario. *Atmospheric Research*, 164–165(February 2016), 167–187. <http://doi.org/10.1016/j.atmosres.2015.04.017>
- Barnes, B. M. (2012). *The health impacts of coalmining operations and coal combustion on geographically proximate*.
- Behrentz Valencia, E., Sánchez Morcote, N., & Rivera Contreras, J. (2009). *Elementos tecnicos del plan decenal de descontaminacion de Bogota*. Bogota D.C. Retrieved from www.oab.ambientebogota.gov.co/
- Belis, C. a., Karagulian, F., Larsen, B. R., & Hopke, P. K. (2013). Clarifications and Corrigendum to “ Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe ” [*Atmos . Environ .* 69 (2013) 94 e 108]. *Atmospheric Environment*, 69, 275–276. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.12.027>
- Bergin, M. H., Tripathi, S. N., Jai Devi, J., Gupta, T., Mckenzie, M., Rana, K. S., ... Schauer, J. J. (2015). The discoloration of the Taj Mahal due to particulate carbon and dust deposition. *Environmental Science and Technology*, 49(2), 808–812. <http://doi.org/10.1021/es504005q>
- Bernhardt, E. S., Lutz, B. D., King, R. S., Fay, J. P., Carter, C. E., Helton, A. M., ... Amos, J. (2012). How many mountains can we mine? Assessing the regional degradation of central appalachian rivers by surface coal mining. *Environmental Science and Technology*, 46(15), 8115–8122. <http://doi.org/10.1021/es301144q>
- Bert Brunekreef, S. T. H. (2002). Air pollution and health. *The Lancet*, 360(7002), 1233–1242. [http://doi.org/10.1016/S0140-6736\(02\)11274-8](http://doi.org/10.1016/S0140-6736(02)11274-8)
- Brunekreef, B., & Holgate, S. T. (2002). Air pollution and health. *Lancet*, 360(9341), 1233–42. [http://doi.org/10.1016/S0140-6736\(02\)11274-8](http://doi.org/10.1016/S0140-6736(02)11274-8)
- Brunekreefe, B., & Hoffmann, B. (2016). Air pollution and heart disease. *The Lancet*, 388(10045), 640–642. [http://doi.org/10.1016/S0140-6736\(16\)30375-0](http://doi.org/10.1016/S0140-6736(16)30375-0)
- Cabada, J. C., Pandis, S. N., & Robinson, A. L. (2002). Sources of Atmospheric

- Carbonaceous Particulate Matter in Pittsburgh, Pennsylvania. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 52(6), 732–741.
<http://doi.org/10.1080/10473289.2002.10470811>
- Calvo, A. I., Alves, C., Castro, A., Pont, V., Vicente, A. M., & Fraile, R. (2013). Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues. *Atmospheric Research*, 120–121, 1–28.
<http://doi.org/10.1016/j.atmosres.2012.09.021>
- Cao, G., Zhang, X., & Zheng, F. (2006). Inventory of black carbon and organic carbon emissions from China. *Atmospheric Environment*, 40(34), 6516–6527.
<http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.05.070>
- Carslaw, D. (2015). The openair manual open-source tools for analysing air pollution data. 2015 David C. Carslaw. London. Retrieved from <http://www.openair-project.org>.
- Carslaw, D. C., & Beevers, S. D. (2013). Characterising and understanding emission sources using bivariate polar plots and k-means clustering. *Environmental Modelling and Software*, 40, 325–329. <http://doi.org/10.1016/j.envsoft.2012.09.005>
- Carslaw, D. C., & Ropkins, K. (2011). *openair — an R package for air quality data analysis*. London.
- Carslaw, D. C., & Ropkins, K. (2012). Openair - An r package for air quality data analysis. *Environmental Modelling and Software*, 27–28, 52–61.
<http://doi.org/10.1016/j.envsoft.2011.09.008>
- Castro, H., & Rojas, N. (2015). Caracterización físico-química del material particulado y aplicación de modelos receptor en una población cercana a un proyecto minero en el departamento del Cesar. In KENTO TARO MAGARA (Ed.), *V Congreso Colombiano y Conferencia Internacional de Calidad del Aire y Salud Pública II CMAS SOUTH AMERICAN CONFERENCE Bucaramanga* (CASAP, pp. 238–247). Bucaramanga: La Universidad Pontificia Bolivariana. Retrieved from <http://casap.com.co/es/memorias.asp>
- Carrejon. (2011). *Informe de Gestión de Calidad del Aire*. Albania. Retrieved from <http://www.carrejon.com/site/Portals/0/Documents/pdf/CartillaAire.pdf>
- Carrejon. (2014). Proceso del carbón. Retrieved February 26, 2016, from

- <http://www.cerrejon.com/site/nuestra-empresa/calidad-del-producto.aspx>
- Cerrejón. (2011a). *Informe anual de sostenibilidad ambiental 2011*. Albania. Retrieved from www.cerrejon.com
- Cerrejón. (2011b). *Proyecto de Expansión Iwo'uyaa*. Bogota. Retrieved from <http://www.cerrejon.com/site/nuestra-empresa.aspx>
- Cerrejón. (2013). *Modelación de Calidad del Aire Plan Minero 2013*. Albania: Carbones del Cerrejón Limited.
- Cerrejón. (2015a). *Informe de Gestión de Calidad del Aire 2015*. Albania. Retrieved from http://www.cerrejon.com/site/Portals/0/Documents/pdf/Calidad_aire/Calidad-Aire-Cerrejon-15-02.pdf
- Cerrejón. (2015b). *Informe sost_2015.pdf*. Bogota D.C. Retrieved from http://www.cerrejon.com/site/Portals/0/Documents/pdf/informes_sostenibilidad/IS2014.pdf
- Cerrejón. (2016). *Reunion de trabajo Proyecto Colciencias - Cerrejon*. Cerrejón.
- Cesari, D., Amato, F., Pandolfi, M., Alastuey, A., Querol, X., & Contini, D. (2016). An inter-comparison of PM₁₀ source apportionment using PCA and PMF receptor models in three European sites. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(15), 15133–15148. <http://doi.org/10.1007/s11356-016-6599-z>
- Chakraborty, M. K., Ahmad, M., Singh, R. S., Pal, D., Bandopadhyay, C., & Chaulya, S. K. (2002). Determination of the emission rate from various opencast mining operations. *Environmental Modelling & Software*, 17(5), 467–480. [http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1364-8152\(02\)00010-5](http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1364-8152(02)00010-5)
- Chaulya, S. K. (2004a). Assessment and management of air quality for an opencast coal mining area. *Journal of Environmental Management*, 70(1), 1–14. <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2003.09.018>
- Chaulya, S. K. (2004b). Spatial and temporal variations of SPM₁₀, RPM₁₀, SO₂ and NO_x concentrations in an opencast coal mining area. *J. Environ. Monit.*, 6(2), 134–142. <http://doi.org/10.1039/B309372G>
- Chen, P., Wang, T., Lu, X., Yu, Y., Kasoar, M., Xie, M., & Zhuang, B. (2017). Source apportionment of size-fractionated particles during the 2013 Asian Youth Games and the 2014 Youth Olympic Games in Nanjing, China. *Science of The Total*

- Environment*, 579, 860–870. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.014>
- Chen, Y., Xie, S., Luo, B., & Zhai, C. (2017). Particulate pollution in urban Chongqing of southwest China : Historical trends of variation , chemical characteristics and source apportionment. *Science of the Total Environment*. <http://doi.org/10.1016/j.apr.2017.01.007>
- Cheng, Z., Jiang, J., Farjardo, O., Wang, S., & Hao, J. (2013). Characteristics and health impacts of particulate matter pollution in China (2001-2011). *Atmospheric Environment*, 65, 186 – 194.
- Cheng, Z. L., Lam, K. S., Chan, L. Y., Wang, T., & Cheng, K. K. (2000). Chemical characteristics of aerosols at coastal station in Hong Kong. I. Seasonal variation of major ions, halogens and mineral dusts between 1995 and 1996. *Atmospheric Environment*, 34(17), 2771–2783. [http://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00343-X](http://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00343-X)
- Chow, J. C., Engelbrecht, J. P., Freeman, N. C. G., Hisham, J., Jantunen, M., Michaud, J., ... Zhu, T. (2002). Chapter one : exposure measurements. *Chemosphere*, 49, 873–901.
- Chow, J. C., & Watson, J. G. (1992). Fugitive emissions add to air pollution. *Environmental Protection*, 3, 26–31.
- Chow, J. C., & Watson, J. G. (1994). *Guidelines for PM10 sampling and analysis applicable to receptor modeling*. Reno NV. Retrieved from <https://www.dri.edu/images/stories/editors/eafeditor/ChowandWatson1994EPAPM10Guidelines.pdf>
- Chow, J. C., Watson, J. G., Chen, L.-W. A., Chang, M. C. O., Robinson, N. F., Trimble, D., & Kohl, S. (2007). The IMPROVE_A Temperature Protocol for Thermal/Optical Carbon Analysis: Maintaining Consistency with a Long-Term Database. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57(9), 1014–1023. <http://doi.org/10.3155/1047-3289.57.9.1014>
- Chow, J. C., Watson, J. G., Crow, D., Lowenthal, D. H., & Merrifield, T. (2001). Comparison of IMPROVE and NIOSH Carbon Measurements. *Aerosol Science and Technology*, 34(1), 23–34. <http://doi.org/10.1080/027868201300081923>
- Chow, J. C., Watson, J. G., Kohl, S. D., Gonzi, M. P., & Chen, L. A. (2010). *Measurements and Validation for the 2008 / 2009 Particulate Matter Study in Hong*

- Kong. Reno, NV. Retrieved from www.epd.gov.hk
- Chu, D., Zhu, Q., Wang, J., & Zhao, X. (2011). Comparative analysis of ecological rucksack between open-pit and underground coal mine. *Energy Procedia*, 5, 1116–1120. <http://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.03.196>
- CIOH. (2010). *Climatología de los principales puertos del Caribe Colombiano: Riohacha*. Cartagena de Indias. Retrieved from http://www.cioh.org.co/meteorologia/Climatologia/Climatologia_Riohacha.pdf
- CMRI. (1999). *Annual environmental monitoring report for Lakhanpur Area*. Dhanbad.
- Contini, D., Cesari, D., Conte, M., & Donato, A. (2016). Application of PMF and CMB receptor models for the evaluation of the contribution of a large coal-fired power plant to PM10 concentrations. *Science of the Total Environment*, 560–561, 131–140. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.031>
- Crilley, L. R., Bloss, W. J., Yin, J., Beddows, D. C. S., Harrison, R. M., Allan, J. D., ... Mohr, C. (2015). Sources and contributions of wood smoke during winter in London: Assessing local and regional influences. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(6), 3149–3171. <http://doi.org/10.5194/acp-15-3149-2015>
- Csavina, J., Field, J., Felix, O., Corral-Avitia, A. Y., Saez, A. E., & Betterton, E. A. (2014). Effect of wind speed and relative humidity on atmospheric dust concentrations in semi-arid climates. *Science of the Total Environment*, 487(1), 82–90. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.03.138>
- Cvetković, Ž., Logar, M., Rosić, A., & Ćirić, A. (2012). Mineral composition of the airborne particles in the coal dust and fly ash of the Kolubara basin (Serbia). *Periodico Di Mineralogia*, 81(2), 205–223. <http://doi.org/10.2451/2012PM0012>
- DANE. (2010). *Proyecciones Nacionales y Departamentales de Población 2005-2020*. Bogota D.C.: Departamento Administrativo Nacional de Estadística (DANE). Retrieved from https://www.dane.gov.co/files/investigaciones/poblacion/proyepobla06_20/7Proyecciones_poblacion.pdf
- DNP. (2008). *Conpes 3550. LINEAMIENTOS PARA LA FORMULACIÓN DE LA POLÍTICA INTEGRAL DE SALUD AMBIENTAL CON ÉNFASIS EN LOS COMPONENTES DE CALIDAD DE AIRE, CALIDAD DE AGUA Y SEGURIDAD*

QUÍMICA. Bogotá D.C.

- Dockery DW, Pope CA 3rd, Xu X, Spengler JD, Ware JH, Fay ME, Ferris BG Jr, S. F. (1993). an association between air pollution and mortality in six u.s. cities. *The New England Journal of Medicine*, 329(24).
- Dostal, M., Pastorkova, A., Rychlik, S., Rychlikova, E., Svecova, V., Schallerova, E., & Sram, R. J. (2013). Comparison of child morbidity in regions of Ostrava, Czech Republic, with different degrees of pollution: a retrospective cohort study. *Environmental Health: A Global Access Science Source*, 12(1), 74. <http://doi.org/10.1186/1476-069X-12-74>
- DRI. (2005). *Dri Model 2001 Thermal/Optical Carcon analysis (TOR/TOT) of Aerosol Filter Samples - Method IMPROVE_A*. Reno, NV. Retrieved from http://vista.cira.colostate.edu/improve/publications/SOPs/DRI_SOPs/2005/2-216r1_IMPROVEA_20051115.pdf
- Dubey, B., Pal, A. K., & Singh, G. (2012). Trace metal composition of airborne particulate matter in the coal mining and non mining areas of Dhanbad region, Jharkhand, India. *Atmospheric Pollution Research*, 3(2), 238–246. <http://doi.org/10.5094/APR.2012.026>
- Eggersdorfer, M. L., & Pratsinis, S. E. (2014). Agglomerates and aggregates of nanoparticles made in the gas phase. *Advanced Powder Technology*, 25(1), 71–90. <http://doi.org/10.1016/j.appt.2013.10.010>
- Egodawatta, P., Ziyath, A. M., & Goonetilleke, A. (2013). Characterising metal build-up on urban road surfaces. *Environmental Pollution*, 176, 87–91. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.01.021>
- Environmen, D. A., & Burton, R. M. (2008). Effect of Particle Size Distribution on the Cut Point Between Fine and Coarse Ambient Mass Fractions. *Inhalation Toxicology*, 7(1), 131–148. <http://doi.org/10.3109/08958379509014277>
- EPA. (1995). *Compilation of Air Pollutant Emission Factors. Volume I: Stationary Point and Area Sources. AP 42, Fifth Edition Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Volume I Chapter 11: Mineral Products Industry: Western Surface Coal Mining. Western Surface Coal Mining*. <http://doi.org/8138-F-0101,D>
- EPA. (1999a). *Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds*

- in Ambient Air. Washington, DC: Center for Environmental. Retrieved from <https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/inorganic/iocompen.pdf>
- EPA. (1999b). Method IO-3.5. Determination of metals in ambient particulate matter using Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry (ICP/MS). In *Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air*: (1st ed., pp. 1–35). Cincinnati, OH: Center for Environmental Research Information. Retrieved from <http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/inorganic/mthd-3-5.pdf>
- EPA. (1999c). Selection, preparation and extraction of filter material. In C. for E. R. Information (Ed.), *Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds* (1st ed., pp. 1–30). Cincinnati, OH.
- EPA. (2014a). An evaluation of robotic optical carbon analysis on teflon filter media. RTI International - US EPA. Retrieved from <https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/2014conference/wedemergpreslerjur.pdf>
- EPA. (2014b). EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide. *Prepared for the US* Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency.
- EPA. (2016). Support Center for Regulatory Atmospheric Modeling (SCRAM), Receptor Modeling. Retrieved January 13, 2017, from <https://www3.epa.gov/scram001/receptorindex.htm>
- EPA. (2017). Initial List of Hazardous Air Pollutants with Modifications. Retrieved February 13, 2017, from <https://www.epa.gov/haps/initial-list-hazardous-air-pollutants-modifications>
- Estevez, J., Gavilan, P., & Giraldez, J. V. (2011). Guidelines on validation procedures for meteorological data from automatic weather stations. *Journal of Hydrology*, 402(1–2), 144–154. <http://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.02.031>
- Fan, S. M. (2013). Modeling of observed mineral dust aerosols in the arctic and the impact on winter season low-level clouds. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 118(19), 11161–11174. <http://doi.org/10.1002/jgrd.50842>
- Fang, G.-C., Wu, Y.-S., Chang, S.-Y., Rau, J.-Y., Huang, S.-H., & Lin, C.-K. (2006). Characteristic study of ionic species in nano, ultrafine, fine and coarse particle size mode at a traffic sampling site. *Toxicology and Industrial Health*, 22(1), 27–37.

- Finlayson-Pitts, B. J., & James N. Pitts, J. (2000). *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere Theory, Experiments, and Applications* (A Harcourt). London: Academic Press. <http://doi.org/10.1016/B978-0-12-257060-5.50026-5>
- Fitzgerald, J. W. (1991). Marine aerosols: A review. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 25(3–4), 533–545. [http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0960-1686\(91\)90050-H](http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0960-1686(91)90050-H)
- Franco, J. F., Pacheco, J., Belalcázar, L. C., & Behrentz, E. (2015). Characterization and source identification of VOC species in Bogotá, Colombia. *Atmosfera*, 28(1), 1–11. [http://doi.org/10.1016/S0187-6236\(15\)72155-7](http://doi.org/10.1016/S0187-6236(15)72155-7)
- Frank D. Gilliland;, & Rob, M. (2004). Effects of air pollution on lung function development and asthma occurrence. In *The Lung: Development, Aging and the Environment* (Elsevier, pp. 334–343). Los Angeles, Ca.
- Franklin, B. A., Brook, R., & Arden Pope, C. (2015). Air pollution and cardiovascular disease. *Current Problems in Cardiology*, 40(5), 207–238. <http://doi.org/10.1016/j.cpcardiol.2015.01.003>
- Freeman, D. L., Watson, J. C., Chow, J. C., Pritchett, L., & Lu, Z. (1990). *PM10 Source apportionment study for gold quarry mine*. Reno.
- Freeman, D. L., Watson, J. G., Chow, J. C., & Egami, R. T. (1991). PM-10 Source Apportionment for Mining Operations. In D. J. Lootens, W. M. Greenslade, & J. M. Barker (Eds.), *Environmental Management for the 1990's* (1st ed., pp. 99–104). Denver, Colorado: Society for Mining, Metallurgy & Exploration.
- Friedlander, S. K. (1971). The characterization of aerosols distributed with respect to size and chemical composition—II. Classification and design of aerosol measuring devices. *Journal of Aerosol Science*, 2(3), 331–340. [http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0021-8502\(71\)90058-9](http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0021-8502(71)90058-9)
- Friendly, M. (2012). Statistical Computing and Graphics Corrgrams: Exploratory Displays for Correlation Matrices, 56(November), 37–41. <http://doi.org/10.1198/000313002533>
- Fujita, E. M. (2000). *Ambient Monitoring and Source Apportionment*. Reno NV: Desert Research Institute.
- Fuks, K. B., Weinmayr, G., Hennig, F., Tzivian, L., Moebus, S., Jakobs, H., ... Hoffmann,

- B. (2016). Association of long-term exposure to local industry- and traffic-specific particulate matter with arterial blood pressure and incident hypertension. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 219(6), 527–535. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheh.2016.05.008>
- Gargava, P., & Rajagopalan, V. (2015). Source prioritization for urban particulate emission control in India based on an inventory of PM₁₀ and its carbonaceous fraction in six cities. *Environmental Development*, 16, 44–53. <http://doi.org/10.1016/j.envdev.2015.07.009>
- Georas, S. N., van Wijngaarden, E., & Rich, D. Q. (2015). Air pollution and asthma incidence: doubt no more? *The Lancet Respiratory Medicine*, 3(12), 902–903. [http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S2213-2600\(15\)00473-7](http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S2213-2600(15)00473-7)
- Ghose, M. K., & Majee, S. R. (2007a). Characteristics of hazardous airborne dust around an Indian surface coal mining area. *Environmental Monitoring and Assessment*, 130(1–3), 17–25. <http://doi.org/10.1007/s10661-006-9448-6>
- Ghose, M. K., & Majee, S. R. (2007b). Characteristics of hazardous airborne dust around an Indian surface coal mining area. *Environmental Monitoring and Assessment*, 130(1–3), 17–25. <http://doi.org/10.1007/s10661-006-9448-6>
- Gianini, M. F. D., Gehrig, R., Fischer, A., Ulrich, A., Wichser, A., & Hueglin, C. (2012). Chemical composition of PM₁₀ in Switzerland: An analysis for 2008/2009 and changes since 1998/1999. *Atmospheric Environment*, 54, 97–106. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.02.037>
- Gianini, M. F. D., Piot, C., Herich, H., Besombes, J. L., Jaffrezo, J. L., & Hueglin, C. (2013). Source apportionment of PM₁₀, organic carbon and elemental carbon at Swiss sites: An intercomparison of different approaches. *Science of the Total Environment*, 454–455, 99–108. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.043>
- Glick, A. F., Tomopoulos, S., Fierman, A. H., & Trasande, L. (2015). Disparities in Mortality and Morbidity in Pediatric Asthma Hospitalizations, 2007 to 2011. *Academic Pediatrics*. <http://doi.org/10.1016/j.acap.2015.12.014>
- Godec, R., Jakovljević, I., Šega, K., Čačković, M., Bešlić, I., Davila, S., & Pehnec, G. (2016). Carbon species in PM₁₀ particle fraction at different monitoring sites. *Environmental Pollution*.

<http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.06.034>

- Gómez, M., Saldarriaga, J., Correa, M., Posada, E., & Castrillon, F. (2007). Modelación estadística de los aportes de las vías como fuentes de emisión a las partículas totales en suspensión según modelo ... *Dyna*, 74(153), 35–40.
- Gonzalez F., D. C., & Herrera D., M. C. (2008). ANÁLISIS COMPARATIVO DE LA CONCENTRACIÓN DE CARBONO ORGÁNICO (OC), CARBONO ELEMENTAL (EC) CONTENIDO EN EL MATERIAL PARTICULADO MENOR A 10 MICRÓMETROS (PM10) ENTRE LAS ÁREAS METROPOLITANAS DE CALI Y VALLE DE ABURRÁ, EL DISTRITO DE BARRANQUILLA Y LAS CIUDAD. UNIVERSIDAD DE LA SALLE.
- Grange, S. K. (2014). *Technical note : Averaging wind speeds and directions Technical note* : New Zealand. <http://doi.org/10.13140/RG.2.1.3349.2006>
- Guarnieri, M., & Balmes, J. R. (2014). Outdoor air pollution and asthma. *The Lancet*, 383(9928), 1581–1592. [http://doi.org/10.1016/S0140-6736\(14\)60617-6](http://doi.org/10.1016/S0140-6736(14)60617-6)
- Gupta, I., Salunkhe, A., & Kumar, R. (2012). Source Apportionment of PM₁₀ by Positive Matrix Factorization in Urban Area of Mumbai, India. *The Scientific World Journal*, 2012, 1–13. <http://doi.org/10.1100/2012/585791>
- Hamilton, R. S., Revitt, D. M., Vincent, K. J., & Butlin, R. N. (1995). Sulphur and nitrogen particulate pollutant deposition on to building surfaces. *Science of the Total Environment*, 167, 57–66. [http://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04569-M](http://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04569-M)
- Han, F., Kota, S. H., Wang, Y., & Zhang, H. (2017). Source apportionment of PM_{2.5} in Baton Rouge, Louisiana during 2009–2014. *Science of The Total Environment*, 1–12. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.189>
- Harrison, R. M., Jones, A. M., & Lawrence, R. G. (2003). A pragmatic mass closure model for airborne particulate matter at urban background and roadside sites. *Atmospheric Environment*, 37(35), 4927–4933. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.08.025>
- Haywood, J., & Boucher, O. (2000). Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review. *Reviews of Geophysics*, 38(4), 513–543. <http://doi.org/10.1029/1999RG000078>
- He, C., Miljevic, B., Crilley, L. R., Surawski, N. C., Bartsch, J., Salimi, F., ... Morawska,

- L. (2016). Characterisation of the impact of open biomass burning on urban air quality in Brisbane, Australia. *Environment International*, 91(x), 230–242. <http://doi.org/10.1016/j.envint.2016.02.030>
- HEI. (2000). *Reanalysis of the Harvard Six Cities Study and the American Cancer Society Study of Particulate Air Pollution and Mortality: A Special Report of the Institute's Particle Epidemiology Reanalysis Project*. Cambridge MA.
- Hendryx, M. (2015). The public health impacts of surface coal mining. *The Extractive Industries and Society*, 2, 820–826. <http://doi.org/10.1016/j.exis.2015.08.006>
- Hendryx, M., & Ahern, M. M. (2008). Relations between health indicators and residential proximity to coal mining in West Virginia. *American Journal of Public Health*, 98(4), 669–671. <http://doi.org/10.2105/AJPH.2007.113472>
- Hendryx, M., & Ahern, M. M. (2009). Mortality in Appalachian coal mining regions: the value of statistical life lost. *Public Health Reports (Washington, D.C. : 1974)*, 124(4), 541–550.
- Hendryx, M., & Entwistle, J. (2015). Association between residence near surface coal mining and blood inflammation. *Extractive Industries and Society*, 2(2), 246–251. <http://doi.org/10.1016/j.exis.2015.01.006>
- Hendryx, M., & Innes-Wimsatt, K. A. (2013). Increased risk of depression for people living in coal mining areas of central Appalachia. *Ecopsychology*, 5(3), 179–187. <http://doi.org/10.1089/eco.2013.0029>
- Hendryx, M. S., Ahern, M. M., & Nurkiewicz, T. R. (2007). Hospitalization patterns associated with Appalachian coal mining. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 70(24), 2064–2070. <http://doi.org/10.1080/15287390701601236>
- Hendryx, M., & Zullig, K. J. (2009). Higher coronary heart disease and heart attack morbidity in Appalachian coal mining regions. *Preventive Medicine*, 49(5), 355–9. <http://doi.org/10.1016/j.ypmed.2009.09.011>
- Henry, R. C. (1992). Dealing with near collinearity in chemical mass balance receptor models. *Atmospheric Environment Part A, General Topics*, 26(5), 933–938. [http://doi.org/10.1016/0960-1686\(92\)90251-F](http://doi.org/10.1016/0960-1686(92)90251-F)
- Henry, R. C. (2003). Multivariate receptor modeling by N-dimensional edge detection. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 65(2), 179–189.

[http://doi.org/10.1016/S0169-7439\(02\)00108-9](http://doi.org/10.1016/S0169-7439(02)00108-9)

- Hernandez, A., & Rojas, N. (2012). CHEMICAL CHARACTERIZATION OF PARTICULATE MATTER IN CESAR COAL MINING REGION. In *4TH COLOMBIAN MEETING AND INTERNATIONAL CONFERENCE ON AIR QUALITY AND PUBLIC HEALTH* (pp. 67–73). <http://doi.org/10.1007/BF00541687>
- Hernández V., A. (2012). *ANÁLISIS DE LA VARIACIÓN ESPACIAL DE LOS COMPONENTES DEL MATERIAL PARTICULADO RESPIRABLE EN LA ZONA CARBONÍFERA DEL DEPARTAMENTO DEL CESAR*. UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER.
- Hien, P. D., Bac, V. T., & Thinh, N. T. H. (2005). Investigation of sulfate and nitrate formation on mineral dust particles by receptor modeling. *Atmospheric Environment*, 39(38), 7231–7239. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.09.003>
- Hoek, G., Krishnan, R. M., Beelen, R., Peters, A., Ostro, B., Brunekreef, B., & Kaufman, J. D. (2013). Long-term air pollution exposure and cardio- respiratory mortality: a review. *Environmental Health*, 12(1), 43. <http://doi.org/10.1186/1476-069X-12-43>
- Hopke, P. K. (2003). Recent developments in receptor modeling. *Journal of Chemometrics*, 17(5), 255–265. <http://doi.org/10.1002/cem.796>
- Hopke, P. K. (2010). The Application of Receptor Modeling to Air Quality Data Les modèles récepteur et leurs applications dans le domaine de la qualité de l'air. *Pollution Atmosphérique*, 91–110.
- Hopke, P. K. (2014). *Utilizing Meteorological Data to Identify Local Source*. Potsdam, NY 13699-5708.
- Hopke, P. K. (2016a). A Review of Receptor Modeling Methods for Source Apportionment. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2247(January), 10962247.2016.1140693. <http://doi.org/10.1080/10962247.2016.1140693>
- Hopke, P. K. (2016b). *Report of Analyses of Ambient PM10 Samples Collected in the Vicinity of an Open-Pit Coal Mine*. Potsdam, NY: Center for Air Resources Engineering and Science.
- Hopke, P. K. (2016c). Review of receptor modeling methods for source apportionment Review of receptor modeling methods for source apportionment. *Journal of the Air*

- & *Waste Management Association*, 66(3), 237–259.
<http://doi.org/10.1080/10962247.2016.1140693>
- Hopke, P. K. (2017). *Si will not dissolve in HNO₃ or HNO₃+HCl. We use just HNO₃ to avoid interferences in the ICP/MS*. Postdan, NY.
- Hopke, P. K., & Cohen, D. D. (2011). Application of receptor modeling methods. *Atmospheric Pollution Research*, 2(2), 122–125.
<http://doi.org/10.5094/APR.2011.016>
- Houck, J. E. (1991). Chapter 3 Source Sampling for Receptor Modeling. In *Data Handling in Science and Technology* (7th ed., Vol. 7, pp. 45–82). Beaverton, Oregon: Elsevier B.V. [http://doi.org/10.1016/S0922-3487\(08\)70126-6](http://doi.org/10.1016/S0922-3487(08)70126-6)
- Hsu, H.-H. L., Chiu, Y.-H. M., Coull, B. A., Kloog, I., Schwartz, J. D., Lee, A., ... Wright, R. J. (2015). Prenatal particulate air pollution and asthma onset in urban children: identifying sensitive windows and sex differences. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, (November), in press.
<http://doi.org/10.2135/croscsci2014.03.0226>
- Hu, Y., Lin, J., Zhang, S., Kong, L., Fu, H., & Chen, J. (2015). Identification of the typical metal particles among haze, fog, and clear episodes in the Beijing atmosphere. *Science of the Total Environment*, 511, 369–380.
<http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.071>
- Huang, L., & Wang, G. (2014). ScienceDirect Chemical characteristics and source apportionment of atmospheric particles during heating period in Harbin , China. *JES*, 26(12), 2475–2483. <http://doi.org/10.1016/j.jes.2014.04.008>
- Huber, M., Welker, A., & Helmreich, B. (2016). Critical review of heavy metal pollution of traffic area runoff: Occurrence, influencing factors, and partitioning. *Science of the Total Environment*, 541, 895–919. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.033>
- Huertas, J. I., Camacho, D. a, & Huertas, M. E. (2011). Standardized emissions inventory methodology for open-pit mining areas. *Environmental Science and Pollution Research International*, 19(7), 2784–94. <http://doi.org/10.1007/s11356-012-0778-3>
- Huertas, J. I., Huertas, M. E., Cervantes, G., & Di´az, J. (2014). Assessment of the natural sources of particulate matter on the opencast mines air quality. *Science of*

- the Total Environment*, 493(2000), 1047–1055.
<http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.111>
- Huertas, J. I., Huertas, M. E., Izquierdo, S., & González, E. D. (2012). Air quality impact assessment of multiple open pit coal mines in northern Colombia. *Journal of Environmental Management*, 93(1), 121–129.
<http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.08.007>
- Huertas, J. I., Huertas, M. E., & Solís, D. A. (2012). Characterization of airborne particles in an open pit mining region. *Science of the Total Environment*, 423, 39–46.
<http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.01.065>
- IDEAM. (2001). *Manual del observador meteorológico* (Instituto). Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (Vol. 8). Medellín. Retrieved from http://www.fing.edu.uy/imfia/cursos/hidrometria/material/Guia_de_Monitoreo.pdf
- IDEAM. (2016). *Informe del Estado de la Calidad del Aire en Colombia 2011 – 2015*. Bogota D.C. Retrieved from http://documentacion.ideam.gov.co/openbiblio/bvirtual/023637/Informe_del_Estado_de_la_Calidad_del_Aire_en_Colombia_2011-2015_vfinal.pdf
- IEA. (2015). *Excerpt from coal information*. Paris.
- Ierodiakonou, D., Zanobetti, A., Coull, B. a., Melly, S., Postma, D. S., Boezen, H. M., ... Gold, D. R. (2015). Ambient air pollution, lung function, and airway responsiveness in asthmatic children. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, (JUNE), 1–10.
<http://doi.org/10.1016/j.jaci.2015.05.028>
- Jain, R. K., Cui, Z. “Cindy,” & Domen, J. K. (2016). Chapter 4 - Environmental Impacts of Mining. In R. K. J. “Cindy” C. K. Domen (Ed.), *Environmental Impact of Mining and Mineral Processing* (pp. 53–157). Boston: Butterworth-Heinemann.
<http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-804040-9.00004-8>
- Jena, S., & Singh, G. (2016). Human health risk assessment of airborne trace elements in Dhanbad , India. *Atmospheric Pollution Research*, 1–13.
<http://doi.org/10.1016/j.apr.2016.12.003>
- Jenkins, W. D., Christian, W. J., Mueller, G., & Robbins, K. T. (2013). Population Cancer Risks Associated with Coal Mining: A Systematic Review. *PLoS ONE*, 8(8), 1–12.
<http://doi.org/10.1371/journal.pone.0071312>

- Kalaiarasan, G., Balakrishnan, R. M., & Khaparde, V. V. (2016). Receptor model based source apportionment of PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ in an urban area of Chennai, India. *Environmental Technology & Innovation*, 6, 195–203. <http://doi.org/10.1016/j.eti.2016.10.002>
- Kang, J., Cho, B. C., & Lee, C.-B. (2010). Atmospheric transport of water-soluble ions (NO_3^- , NH_4^+ and SO_4^{2-}) to the southern East Sea (Sea of Japan). *The Science of the Total Environment*, 408(11), 2369–2377. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.02.022>
- Kawada, T. (2016). Air pollution and depressed mood: Consistency of association. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 219(4–5), 1. <http://doi.org/10.1016/j.ijheh.2016.01.003>
- Kelly, F. J. (2003). Oxidative stress: its role in air pollution and adverse health effects. *Occupational and Environmental Medicine*, 60(8), 612–616. <http://doi.org/10.1136/oem.60.8.612>
- Khan, A. J., Li, J., Dutkiewicz, V. A., & Husain, L. (2010). Elemental carbon and sulfate aerosols over a rural mountain site in the northeastern United States: Regional emissions and implications for climate change. *Atmospheric Environment*, 44(19), 2364–2371. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.03.025>
- Khan, A. J., Li, J., & Husain, L. (2006). Atmospheric transport of elemental carbon. *Journal of Geophysical Research*, 111(D4), D04303. <http://doi.org/10.1029/2005jd006505>
- Kim, E., Hopke, P. K., & Edgerton, E. S. (2003). Source Identification of Atlanta Aerosol by Positive Matrix Factorization. *Environmental Science & Technology*, 37(7), 1303–1310. <http://doi.org/10.1021/es02062a009>
- Kim, E., Park, H., Park, E. A., Hong, Y.-C., Ha, M., Kim, H.-C., & Ha, E.-H. (2016). Particulate matter and early childhood body weight. *Environment International*, 1–9. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2016.06.021>
- Kim, N. K., Kim, Y. P., & Kang, C. H. (2011). Long-term trend of aerosol composition and direct radiative forcing due to aerosols over Gosan: TSP, PM_{10} , and $\text{PM}_{2.5}$. *Journal of Aerosol Medicine and Pulmonary Drug Delivery*, 24(2), 103–112. <http://doi.org/10.1080/10915867.2011.587289>

- data between 1992 and 2008. *Atmospheric Environment*, 45(34), 6107–6115.
<http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.08.051>
- Klika, Z., & Martinec, P. (2012). Coal Fires and Coal-Waste Piles in the Czech Republic. In G. Stracher, A. Prakash, & Llina Sokol; (Eds.), *Coal and Peat Fires: A Global Perspective* (S, Vol. 2, pp. 79–114). Ansterdan: Elsevier B.V.
<http://doi.org/10.1016/B978-0-444-59412-9.00006-5>
- Koenig, J. Q. (1999). Air pollution and asthma. *The Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 104(4 Pt 1), 717–22. <http://doi.org/10.1136/pgmj.70.823.319>
- Kok, J. F., Parteli, E. J. R., Michaels, T. I., & Karam, D. B. (2012). The physics of wind-blown sand and dust. *Reports on Progress in Physics*, 75(10), 106901.
<http://doi.org/10.1088/0034-4885/75/10/106901>
- Kondo, Y., Miyazaki, Y., Takegawa, N., Miyakawa, T., Weber, R. J., Jimenez, J. L., ... Worsnop, D. R. (2007). Oxygenated and water-soluble organic aerosols in Tokyo. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 112(1), 1–11.
<http://doi.org/10.1029/2006JD007056>
- Kong, S., Ji, Y., Lu, B., Chen, L., Han, B., Li, Z., & Bai, Z. (2011). Characterization of PM10 source profiles for fugitive dust in Fushun-a city famous for coal. *Atmospheric Environment*, 45(30), 5351–5365. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.06.050>
- Kosztowniak, E., Ciężka, M., Zwoździak, A., & Górka, M. (2016). OC/EC from PM10 in the vicinity of Turów lignite open-pit mine (SW Poland): Carbon isotopic approach. *Atmospheric Pollution Research*, 7(1), 40–48.
<http://doi.org/10.1016/j.apr.2015.07.003>
- Kozlov, V. S., Shmargunov, V. P., Panchenko, M. V., Chernov, D. G., Kozlov, A. S., & Malyshkin, S. B. (2016). Seasonal Variability of the Black Carbon Size Distribution in the Atmospheric Aerosol. *Russian Physics Journal*, 58(12), 1804–1810.
<http://doi.org/10.1007/s11182-016-0720-0>
- Kramar, U. (1997). Advances in energy-dispersive X-ray fluorescence. *Journal of Geochemical Exploration*, 58(1), 73–80. [http://doi.org/10.1016/S0375-6742\(96\)00053-2](http://doi.org/10.1016/S0375-6742(96)00053-2)
- Lawal, A. O., Davids, L. M., & Marnewick, J. L. (2016). Diesel exhaust particles and endothelial cells dysfunction: An update. *Toxicology in Vitro*, 32, 92–104.

<http://doi.org/10.1016/j.tiv.2015.12.015>

Lawson, D. R., & Winchester, J. W. (1979). A standard crustal aerosol as a reference for elemental enrichment factors. *Atmospheric Environment (1967)*, *13*(7), 925–930. [http://doi.org/10.1016/0004-6981\(79\)90003-9](http://doi.org/10.1016/0004-6981(79)90003-9)

Le Roux, P. (1999). Allergie respiratoire et pollution atmosphérique en pédiatrie. *Archives de Pédiatrie*, *6*, s39–s47. [http://doi.org/10.1016/S0929-693X\(99\)80245-0](http://doi.org/10.1016/S0929-693X(99)80245-0)

León-Mejía, G., Espitia-Pérez, L., Hoyos-Giraldo, L. S., Da Silva, J., Hartmann, A., Henriques, J. A. P., & Quintana, M. (2011). Assessment of DNA damage in coal open-cast mining workers using the cytokinesis-blocked micronucleus test and the comet assay. *Science of the Total Environment*, *409*(4), 686–691. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.10.049>

León-Mejía, G., Quintana, M., Debastiani, R., Dias, J., Espitia-Pérez, L., Hartmann, A., ... Da Silva, J. (2014). Genetic damage in coal miners evaluated by buccal micronucleus cytome assay. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *107*, 133–139. <http://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.05.023>

Li, C., Ma, Z., Chen, J., Wang, X., Ye, X., Wang, L., ... Mellouki, A. (2015). Evolution of biomass burning smoke particles in the dark. *Atmospheric Environment*, *120*, 244–252. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.09.003>

Lippmann, M. (2008). *Environmental Toxicants: Human Exposures and Their Health Effects: Third Edition*. *Environmental Toxicants: Human Exposures and Their Health Effects: Third Edition* (3rd ed.). Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons. <http://doi.org/10.1002/9780470442890>

Liu, P. F., Zhao, C. S., Göbel, T., Hallbauer, E., Nowak, A., Ran, L., ... Wiedensohler, A. (2011). Hygroscopic properties of aerosol particles at high relative humidity and their diurnal variations in the north China plain. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *11*(7), 3479–3494. <http://doi.org/10.5194/acp-11-3479-2011>

Liu, Y., Zhang, W., Bai, Z., Yang, W., Zhao, X., Han, B., & Wang, X. (2016). Characteristics of PM₁₀ Chemical Source Profiles for Geological Dust from the South-West Region of China. *Atmosphere*, *7*(11), 146. <http://doi.org/10.3390/atmos7110146>

Lyons, W. A., Pielke, R. A., Tremback, C. J., Walko, R. L., Moon, D. A., & Keen, C. S.

- (1995). Modeling impacts of mesoscale vertical motions upon coastal zone air pollution dispersion. *Atmospheric Environment*, 29(2), 283–301. [http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/1352-2310\(94\)00217-9](http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/1352-2310(94)00217-9)
- MADS. RESOLUCIÓN NÚMERO (610) de 24 de marzo de 2010, Pub. L. No. 610 (2010). Colombia: MADS.
- MADS. Resolución 650: Por la cual se adopta el Protocolo para el Monitoreo y Seguimiento de la Calidad del Aire (2010). Colombia: Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible.
- Mahowald, N., Albani, S., Kok, J. F., Engelstaeder, S., Scanza, R., Ward, D. S., & Flanner, M. G. (2014). The size distribution of desert dust aerosols and its impact on the Earth system. *Aeolian Research*, 15, 53–71. <http://doi.org/10.1016/j.aeolia.2013.09.002>
- Malandrino, M., Casazza, M., Abollino, O., Minero, C., & Maurino, V. (2016). Size resolved metal distribution in the PM matter of the city of Turin (Italy). *Chemosphere*, 147, 477–489. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.089>
- Malm, W. C. (1999). *Introduction to Visibility*. Fort Collins: Cooperative Institute for Research in the Atmosphere. Retrieved from <http://www.epa.gov/visibility/what.html%5Cnpapers2://publication/uuid/C229704B-B8D1-4E4E-87D8-E6FBF22E9BF7>
- Manousakas, M., Diapouli, E., Papaefthymiou, H., Migliori, A., Karydas, A. G., Padilla-Alvarez, R., ... Eleftheriadis, K. (2015). Source apportionment by PMF on elemental concentrations obtained by PIXE analysis of PM10 samples collected at the vicinity of lignite power plants and mines in Megalopolis, Greece. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 349, 114–124. <http://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.02.037>
- Masková, L., Smolík, J., & Vodicka, P. (2015). Characterisation of particulate matter in different types of archives. *Atmospheric Environment*, 107, 217–224. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.02.049>
- MAVDT. (2010a). *Manual de operacion de sistemas de vigilancia de la calidad del aire*. Bogota D.C.
- MAVDT. Resolución 610 de 2010 Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo

- Territorial (2010). Colombia: Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. Retrieved from <http://www.alcaldiabogota.gov.co/sisjur/normas/Norma1.jsp?i=39330>
- McMurry, P. H., Shepherd, M. F., & Vickery, J. S. (2004). *Particulate Matter Science for A NARSTO Assessment*. (M. F. S. and J. S. V. Peter H. McMurry, Ed.) (1st ed.). Cambridge University Press. Retrieved from <http://www.cambridge.org/sa/academic/subjects/earth-and-environmental-science/atmospheric-science-and-meteorology/particulate-matter-science-policy-makers-narsto-assessment?format=HB>
- Megido, L., Su, B., Mara, E., & Fern, Y. (2016). Chemosphere Relationship between physico-chemical characteristics and potential toxicity of PM₁₀, 162, 73–79. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.067>
- Mehta, A. J., Zanobetti, A., Bind, M.-A. C., Kloog, I., Koutrakis, P., Sparrow, D., ... Schwartz, J. D. (2016). Long-Term Exposure to Ambient Fine Particulate Matter and Renal Function in Older Men: The VA Normative Aging Study. *Environmental Health Perspectives*, (April). <http://doi.org/10.1289/ehp.1510269>
- Melody, S. M., & Johnston, F. H. (2015). Coal mine fires and human health: What do we know? *International Journal of Coal Geology*, 152, 1–14. <http://doi.org/10.1016/j.coal.2015.11.001>
- Mesa, O., Poveda, G., Vélez, J. I., Mejía, J. F., Hoyos, C. D., Mantilla, R., ... Montoya, M. I. (2000). DISTRIBUCIÓN ESPACIAL Y CICLOS ANUAL Y SEMIANUAL DE LA PRECIPITACIÓN EN COLOMBIA. In *XIV SEMINARIO NACIONAL DE HIDRÁULICA E HIDROLOGÍA DISTRIBUCIÓN* (pp. 1–9).
- Meszaros, E. (1999). *Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry*. the University of California. Budapest: Akademiai Kiado. <http://doi.org/10.1023/A:1010753724116>
- Minguillón, M. C. (2007). *Composición y fuentes del material particulado atmosférico en al zona cerámica de Castellón impacto de la introducción de las mejores técnicas disponibles*. Univeristat Jaume I. Retrieved from http://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=6881&info=resumen&idioma=ENG%5Cnhttp://cataleg.uji.es/record=b1234941~S1*cat
- Moller, D. (1990). The Na/CL ratio in rainwater and the seasalt chloride cycle. *Tellus*,

42B, 254–262. <http://doi.org/10.1034/j.1600-0889.1990.t01-1-00004.x>

Morales, L. A. (2013). *VARIABILIDAD ESPACIAL Y TEMPORAL DEL MATERIAL PARTICULADO EN AIRE AMBIENTE EN LA ZONA CARBONÍFERA DEL DEPARTAMENTO DEL CESAR Y SU INTERRELACIÓN CON LA METEOROLOGÍA*. UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER. UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER.

Morillas, H., Maguregui, M., García-Florentino, C., Marcaida, I., & Madariaga, J. M. (2016a). Study of particulate matter from Primary/Secondary Marine Aerosol and anthropogenic sources collected by a self-made passive sampler for the evaluation of the dry deposition impact on built heritage. *Science of The Total Environment*, *550*, 285–296. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.080>

Morillas, H., Maguregui, M., García-Florentino, C., Marcaida, I., & Madariaga, J. M. (2016b). Study of particulate matter from Primary/Secondary Marine Aerosol and anthropogenic sources collected by a self-made passive sampler for the evaluation of the dry deposition impact on built heritage. *Science of the Total Environment*, *550*, 285–296. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.080>

Morishita, M., Bard, R. L., Wang, L., Das, R., Dvonch, J. T., Spino, C., ... Brook, R. D. (2015). The characteristics of coarse particulate matter air pollution associated with alterations in blood pressure and heart rate during controlled exposures. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, *25*(2), 153–159. <http://doi.org/10.1038/jes.2014.62>.The

Morton Lippmann. (2009). Human Exposures and Their Health Effects. In M. Lippmann (Ed.), *ENVIRONMENTAL TOXICANTS* (Third Edit, p. 1163). New York: Wiley.

MSC. (2016). SootScan Model OT21 Transmissometer User Manual. Slovenia, EU: Aerosol d.o.o. Magee Scientific. Retrieved from http://www.mageesci.com/EACworkshop2016/MANUALS/OT21/OT21_UsersManual_V52.pdf

Mueller, G. S., Clayton, A. L., Zahnd, W. E., Hollenbeck, K. M., Barrow, M. E., Jenkins, W. D., & Ruez, D. R. (2015a). Manuscript title: Geospatial analysis of Cancer risk and residential proximity to coal mines in Illinois. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *120*, 155–162. <http://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.05.037>

- Mueller, G. S., Clayton, A. L., Zahnd, W. E., Hollenbeck, K. M., Barrow, M. E., Jenkins, W. D., & Ruez, D. R. (2015b). Manuscript title: Geospatial analysis of Cancer risk and residential proximity to coal mines in Illinois. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 120, 155–162. <http://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.05.037>
- Nie, W., Wang, T., Wang, W., Wei, X., & Liu, Q. (2013). Atmospheric concentrations of particulate sulfate and nitrate in Hong Kong during 1995-2008: Impact of local emission and super-regional transport. *Atmospheric Environment*, 76(x), 43–51. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.07.001>
- Noguera, S. (2016, April 2). Los daños colaterales del Cerrejón: Después de 40 años de explotación carbonífera. *El Espectador*, p. 2. Bogota D.C. Retrieved from <http://www.elespectador.com/noticias/nacional/los-danos-colaterales-del-cerrejon-articulo-625055>
- Oliveira, M., Slezakova, K., Delerue-matos, C., Carmo, M., & Morais, S. (2016). Assessment of air quality in preschool environments (3 e 5 years old children) with emphasis on elemental composition of PM 10 and. *Environmental Pollution*, 214, 430–439. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.046>
- Pabón-Caicedo, J. D., & Eslava-Ramírez, J. A. (2001). Generalidades De La Distribución Espacial Y Temporal De La Temperatura Del Aire Y De La Precipitación En Colombia. *Meteorología Colombiana*, 4, 47–59.
- Pachón, J., & Sarmiento, Hu. (2008). Análisis espacio-temporal de la concentración de metales pesados en la localidad de Puente Aranda de Bogotá-Colombia Heavy metal determination and source emission identification in an industrial location of Bogotá-Colombia. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, 43, 120–133.
- Pant, P., Baker, S. J., Shukla, A., Maikawa, C., Godri Pollitt, K. J., & Harrison, R. M. (2015). The PM₁₀ fraction of road dust in the UK and India: Characterization, source profiles and oxidative potential. *Science of the Total Environment*, 530–531, 445–452. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.084>
- Pant, P., & Harrison, R. M. (2012). Critical review of receptor modelling for particulate matter: A case study of India. *Atmospheric Environment*, 49, 1–12. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.11.060>
- Park, S. S., Kim, Y. J., & Fung, K. (2001). Characteristics of PM_{2.5} carbonaceous

- aerosol in the Sihwa industrial area, Korea. *Atmospheric Environment*, 35(4), 657–665. [http://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00357-5](http://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00357-5)
- Pérez, J. A. (2016, April 12). La contaminación del aire en Medellín y los perjuicios para la salud. *El Colombiano*. Medellín. Retrieved from <http://www.elcolombiano.com/colombia/salud/la-contaminacion-del-aire-en-medellin-y-los-perjuicios-para-la-salud-LL3951148>
- Petzold, A., Ogren, J. A., Fiebig, M., Laj, P., Li, S. M., Baltensperger, U., ... Zhang, X. Y. (2013). Recommendations for reporting black carbon measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(16), 8365–8379. <http://doi.org/10.5194/acp-13-8365-2013>
- Pey, J., Alastuey, A., & Querol, X. (2013). PM10 and PM2.5 sources at an insular location in the western mediterranean by using source apportionment techniques. *Science of the Total Environment*, 456–457, 267–277. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.084>
- Pio, C., Cerqueira, M., Harrison, R. M., Nunes, T., Mirante, F., Alves, C., ... Matos, M. (2011). OC/EC ratio observations in Europe: Re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon. *Atmospheric Environment*, 45(34), 6121–6132. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.08.045>
- Pio, C., Cerqueira, M., Harrison, R. M., Nunes, T., Mirante, F., Alves, C., ... Matos, M. (2011). OC/EC ratio observations in Europe: Re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon. *Atmospheric Environment*, 45(34), 6121–6132. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.08.045>
- Pipal, A. S., Tiwari, S., Satsangi, P. G., Taneja, A., Bisht, D. S., Srivastava, A. K., & Srivastava, M. K. (2014). Sources and characteristics of carbonaceous aerosols at Agra “World heritage site” and Delhi “capital city of India.” *Environmental Science and Pollution Research*, 21(14), 8678–8691. <http://doi.org/10.1007/s11356-014-2768-0>
- Pope, A. C., & Dockery, D. W. (1999). *Epidemiology of Particle Effects*. *Air Pollution and Health*. <http://doi.org/10.1016/B978-012352335-8/50106-X>
- Pope, C. A., & Dockery, D. W. (2006). Health Effects of Fine Particulate Air Pollution : Lines that Connect. *Air & Waste Manage. Association*, 56(6), 709–742. Retrieved

- from <http://www.environmental-expert.com/Files%5C6477%5Carticles%5C6906%5C1152006criticalreview.pdf>
- Pope, C. A., Ezzati, M., & Dockery, D. W. (2009). Fine-particulate air pollution and life expectancy in the United States. *The New England Journal of Medicine*, 360(4), 376–86. <http://doi.org/10.1056/NEJMsa0805646>
- Pope, C. A., Renlund, D. G., Kfoury, A. G., May, H. T., & Horne, B. D. (2008). Relation of Heart Failure Hospitalization to Exposure to Fine Particulate Air Pollution. *American Journal of Cardiology*, 102(9), 1230–1234. <http://doi.org/10.1016/j.amjcard.2008.06.044>
- Pope, C. A., Verrier, R. L., Lovett, E. G., Larson, A. C., Raizenne, M. E., & Kanner, R. E. (1999). Heart rate variability associated with particulate air pollution. *American Heart Journal*, 138(5), 11–15. [http://doi.org/10.1016/S0002-8703\(99\)70014-1](http://doi.org/10.1016/S0002-8703(99)70014-1)
- Prada M., G., & Robayo G., M. (2011). *Evaluación del incremento en carbono orgánico (OC) y carbono elemental (EC) en el material particulado generado por quema de biomasa en el valle geográfico del río cauca*. UNIVERSIDAD DE LA SALLE. Retrieved from <http://repository.lasalle.edu.co/bitstream/handle/10185/4298/T41.11P881e.pdf?sequence=2>
- PriyaDarshini, S., Sharma, M., & Singh, D. (2016). Synergy of receptor and dispersion modelling: Quantification of PM10 emissions from road and soil dust not included in the inventory. *Atmospheric Pollution Research*, 7(3), 403–411. <http://doi.org/10.1016/j.apr.2015.10.015>
- Quan, J., Zhang, Q., He, H., Liu, J., Huang, M., & Jin, H. (2011). Analysis of the formation of fog and haze in North China Plain (NCP). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(15), 8205–8214. <http://doi.org/10.5194/acp-11-8205-2011>
- Querol, X., Alastuey, H., Rodriguez, S., Mantilla, E., & Ruiz, C. R. (2001). Monitoring of PM10 and PM2.5 around primary particulate anthropogenic emission sources. *Atmospheric Environment*, 35(5), 845–858.
- Quiroz-Arcenales, L., Hernandez, L., Agudelo, C., Medina, K., Robledo, R., & Ososrio, S. (2013). Enfermedad y síntomas respiratorios en niños de cinco municipios carboníferos del Cesar, Colombia. *Rev. Salud Pública*, 15(1), 66–79. Retrieved from <http://www.scielosp.org/pdf/rsap/v15n1/v15n1a07.pdf>

- Raaschou-Nielsen, O., Beelen, R., Wang, M., Hoek, G., Andersen, Z. J., Hoffmann, B., ... Vineis, P. (2016). Particulate matter air pollution components and risk for lung cancer. *Environment International*, 87(FEBRUARY), 66–73. <http://doi.org/10.1016/j.envint.2015.11.007>
- Ramanathan, V., & Carmichael, G. (2008). Global and Regional Climate Changes Due to Black Carbon. *Nature Geoscience*, 1, 221. <http://doi.org/10.1038/ngeo156>
- Ramírez, J. A., & del Valle, J. I. (2012). Local and global climate signals from tree rings of *Parkinsonia praecox* in La Guajira, Colombia. *International Journal of Climatology*, 32(7), 1077–1088. <http://doi.org/10.1002/joc.2335>
- Reisen, F., Gillett, R., Choi, J., Fisher, G., & Torre, P. (2017). Characteristics of an open-cut coal mine fire pollution event. *Atmospheric Environment*, 151, 140–151. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.12.015>
- Rojano, R., Arregocés, H., Angulo, L., & Restrepo, G. (2016). PM10 emissions due to storage in coal piles in a mining industrial area. *Transactions on Ecology and The Environment*, 207, 87–97. <http://doi.org/10.2495/AIR160091>
- Rojano, R., Arregoces, H., & Restrepo, G. (2014). Composición elemental y fuentes de origen de partículas respirables (PM10) y Partículas Suspendidas Totales (PST) en el área Urbana de la Ciudad de Riohacha, Colombia. *Informacion Tecnologica*, 25(6), 3–12. <http://doi.org/10.4067/S0718-07642014000600002>
- Rojano, R., Arregoces, H., & Restrepo, G. (2015). VIII Congreso Latinoamericano de Ciencias Ambientales. In R. Toro (Ed.), *Eficiencia en la reducción de emisiones de PM10 en un pit de una mina de carbón a cielo abierto* (p. 140). Pucon, Chile: Sociedad de Química Ambiental de Chile.
- Rojano, R., Pérez, J., & Deluque, J. (2011). Análisis comparativo de las mediciones de material particulado PM10. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 4, 27–35.
- Rosenfeld, D. (2000). Suppression of Rain and Snow by Urban and Industrial Air Pollution. *Science*, 287(5459), 1793–1796. <http://doi.org/10.1126/science.287.5459.1793>
- Rout, T. K., Masto, R. E., Ram, L. C., George, J., & Padhy, P. K. (2013). Assessment of human health risks from heavy metals in outdoor dust samples in a coal mining

- area. *Environmental Geochemistry and Health*, 35(3), 347–356. <http://doi.org/10.1007/s10653-012-9499-2>
- Roy, D., Singh, G., & Yadav, P. (2016). Identification and elucidation of anthropogenic source contribution in PM₁₀ pollutant: Insight gain from dispersion and receptor models. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 48, 69–78. <http://doi.org/10.1016/j.jes.2015.11.037>
- Ruffolo, S. A., Comite, V., La Russa, M. F., Belfiore, C. M., Barca, D., Bonazza, A., ... Sabbioni, C. (2015). An analysis of the black crusts from the Seville Cathedral: A challenge to deepen the understanding of the relationships among microstructure, microchemical features and pollution sources. *Science of the Total Environment*, 502, 157–166. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.023>
- Saarikoski, S., Timonen, H., Saarnio, K., Aurela, M., Järvi, L., Keronen, P., ... Hillamo, R. (2008). Sources of organic carbon in fine particulate matter in northern European urban air. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(20), 6281–6295. <http://doi.org/10.5194/acp-8-6281-2008>
- Sabbioni, C., Ghedini, N., & Bonazza, A. (2003). Organic anions in damage layers on monuments and buildings. *Atmospheric Environment*, 37(9–10), 1261–1269. [http://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)01025-7](http://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)01025-7)
- Samara, C., Kouimtzi, T., Tsitouridou, R., Kaniyas, G., & Simeonov, V. (2003). Chemical mass balance source apportionment of PM sub(10) in an industrialized urban area of Northern Greece. *Atmospheric Environment*, 37(1), 41–54. [http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00772-0](http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00772-0)
- Samara, C., Voutsas, D., Kouras, A., Eleftheriadis, K., Maggos, T., Saraga, D., & Petrakakis, M. (2014). Organic and elemental carbon associated to PM₁₀ and PM_{2.5} at urban sites of northern Greece. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(3), 1769–1785. <http://doi.org/10.1007/s11356-013-2052-8>
- Samiksha, S., Sunder Raman, R., Nirmalkar, J., Kumar, S., & Sirvaiya, R. (2017). PM₁₀ and PM_{2.5} chemical source profiles with optical attenuation and health risk indicators of paved and unpaved road dust in Bhopal, India. *Environmental Pollution*, 222, 477–485. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.11.067>
- Sánchez-Triana, E., Ahmed, K., & Awe, Y. (2007). *Prioridades ambientales para la*

- reducción de la pobreza en Colombia. Un análisis ambiental del país para Colombia.* (T. I. B. for R. and D. W. Bank, Ed.) (Banco Mund). Washington, DC: The International Bank for Reconstruction and Development/The World Bank. Retrieved from http://www-wds.worldbank.org/external/default/WDSContentServer/WDSP/IB/2007/02/16/000310607_20070216155513/Rendered/PDF/386100SPANISH0101OFFICIAL0USE00NLY1.pdf
- Sarkar, D. (2008). Journal of Statistical Software. *Review Literature And Arts Of The Americas*, 25(May).
- Satsangi, A., Pachauri, T., Singla, V., Lakhani, A., & Maharaj Kumari, K. (2013). Water soluble ionic species in atmospheric aerosols: Concentrations and sources at agra in the indo-gangetic plain (IGP). *Aerosol and Air Quality Research*, 13(6), 1877–1889. <http://doi.org/10.4209/aaqr.2012.08.0227>
- Schwarz, J., Cusack, M., Karban, J., Chalupníčková, E., Havránek, V., Smolík, J., & Ždímal, V. (2016). PM_{2.5} chemical composition at a rural background site in Central Europe, including correlation and air mass back trajectory analysis. *Atmospheric Research*, 176–177, 108–120. <http://doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.02.017>
- Scire, J. S., Strimaitis, D. G., & Yamartino, R. J. (2000). A User ' s Guide for the CALPUFF Dispersion Model. *Eearth Tech. Inc.* Concord, MA: Eearth Tech. Inc. Retrieved from http://www.src.com/calpuff/download/CALPUFF_UsersGuide.pdf
- Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (2016). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change.* (J. W. & S. Inc, Ed.) (3rd ed.). John Wiley and Sons.
- Sharma, S. K., Mandal, T. K., Saxena, M., Rashmi, Rohtash, Sharma, A., & Gautam, R. (2014). Source apportionment of {PM₁₀} by using positive matrix factorization at an urban site of Delhi, India. *Urban Climate*, 10, Part 4, 656–670. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.uclim.2013.11.002>
- Sharma, S. K., Mandal, T. K., Saxena, M., Sharma, A., Datta, A., & Saud, T. (2014). Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics Variation of OC , EC , WSIC and trace metals of PM 10 in Delhi , India. *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics* *Atmospheric and Solar*, 113, 10–22. <http://doi.org/10.1016/j.jastp.2014.02.008>

- Shen, H., Barakat, A. I., & Anastasio, C. (2011). Generation of hydrogen peroxide from San Joaquin Valley particles in a cell-free solution. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(2), 753–765. <http://doi.org/10.5194/acp-11-753-2011>
- Shen, L., Wang, H., Lü, S., Li, L., Yuan, J., Zhang, X., ... Tang, Q. (2016). Observation of aerosol size distribution and new particle formation at a coastal city in the Yangtze River Delta , China. *Science of the Total Environment*, 565, 1175–1184.
- Shi, G. L., Tian, Y. Z., Zhang, Y. F., Ye, W. Y., Li, X., Tie, X. X., ... Zhu, T. (2011). Estimation of the concentrations of primary and secondary organic carbon in ambient particulate matter: Application of the CMB-Iteration method. *Atmospheric Environment*, 45(32), 5692–5698. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.07.031>
- Shi, L., Zanobetti, A., Kloog, I., Coull, B. a, Koutrakis, P., Melly, S. J., & Schwartz, J. D. (2016). Low-Concentration PM and Mortality: Estimating Acute and Chronic Effects in a Population-Based Study. *Environmental Health Perspectives*, 124(1), 46–52. <http://doi.org/10.1289/ehp.1409111>
- Sillman, S. (2014). 11.11 - Tropospheric Ozone and Photochemical Smog A2 - Holland, Heinrich D. In K. K. B. T.-T. on G. (Second E. Turekian (Ed.) (pp. 415–437). Oxford: Elsevier. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00911-6>
- Singh, R. V. K. (2013). Spontaneous heating and fire in coal mines. *Procedia Engineering*, 62, 78–90. <http://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.08.046>
- Singh, S., Elumalai, S. P., & Pal, A. K. (2016). Rain pH estimation based on the particulate matter pollutants and wet deposition study. *Science of the Total Environment*, 563–564, 293–301. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.066>
- Sinha, S., & Banerjee, S. P. (1997). Characterization of haul road dust in an Indian opencast iron ore mine. *Atmospheric Environment*, 31(17), 2809–2814. [http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00095-2](http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00095-2)
- Sokolik, I. N., & Toon, O. B. (1996). Direct radiative forcing by anthropogenic airborne mineral aerosols. *Nature*, 381(6584), 681–683. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1038/381681a0>
- Sol, D. (2017). Chemical characterization of filterable PM 2.5 emissions generated from regulated stationary sources in the Metropolitan Area of Costa Rica, Víctor Hugo Beita Guerrero, 1–9. <http://doi.org/10.1016/j.apr.2017.01.007>

- Song, X., Shao, L., Zheng, Q., & Yang, S. (2014). Mineralogical and geochemical composition of particulate matter (PM₁₀) in coal and non-coal industrial cities of Henan Province, North China. *Atmospheric Research*, 143(x), 462–472. <http://doi.org/10.1016/j.atmosres.2014.03.015>
- Sorribas, M., Gómez Martín, J. C., Hay, T. D., Mahajan, A. S., Cuevas, C. A., Agama Reyes, M. V., ... Saiz-Lopez, A. (2015). On the concentration and size distribution of sub-micron aerosol in the Galápagos Islands. *Atmospheric Environment*, 123, 39–48. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.10.028>
- Spectro. (1999). Spectro XLAB-2000. Fitchburg, MA: Spectro 2002. Retrieved from www.spectro-ai.com
- Squizzato, S., & Masiol, M. (2015). Application of meteorology-based methods to determine local and external contributions to particulate matter pollution: A case study in Venice (Italy). *Atmospheric Environment*, 119, 69–81. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.08.026>
- Srimuruganandam, B., & Shiva Nagendra, S. M. (2012a). Application of positive matrix factorization in characterization of PM₁₀ and PM_{2.5} emission sources at urban roadside. *Chemosphere*, 88(1), 120–30. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.02.083>
- Srimuruganandam, B., & Shiva Nagendra, S. M. (2012b). Source characterization of PM₁₀ and PM_{2.5} mass using a chemical mass balance model at urban roadside. *Science of The Total Environment*, 433, 8–19. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.05.082>
- Steenis, D. van. (2008). *Coal opencasting and health. Country Doctor*. Retrieved from <http://www.countrydoctor.co.uk/precis/precis - Opencasting coal and health.htm>
- Stefanis, N. A., Theoulakis, P., & Pilinis, C. (2009). Dry deposition effect of marine aerosol to the building stone of the medieval city of Rhodes, Greece. *Building and Environment*, 44(2), 260–270. <http://doi.org/10.1016/j.buildenv.2008.03.001>
- Sun, Z., An, X., Tao, Y., & Hou, Q. (2013). Assessment of population exposure to PM₁₀ for respiratory disease in Lanzhou (China) and its health-related economic costs based on GIS. *BMC Public Health*, 13(1), 891. <http://doi.org/10.1186/1471-2458-13-891>

- Sunder Raman, R., Hopke, P. K., & Holsen, T. M. (2008). Characterization of fine aerosol and its inorganic components at two rural locations in New York State. *Environmental Monitoring and Assessment*, 144(1), 351–366. <http://doi.org/10.1007/s10661-007-9998-2>
- Szepesi, D. . J. . (1987). Applications of Meteorology to Atmospheric Pollution Problems ., *Science of The Total Environment*, 74, 294.
- Taiwo, A. M., Harrison, R. M., & Shi, Z. (2014). A review of receptor modelling of industrially emitted particulate matter. *Atmospheric Environment*, 97, 109–120. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.07.051>
- Tie, X., & Cao, J. (2009). Aerosol pollution in China: Present and future impact on environment. *Particuology*, 7(6), 426–431. <http://doi.org/10.1016/j.partic.2009.09.003>
- Tisch. (2010). *Operations manual TE-6000 Series*. Village of Cleves, Ohio: Tisch Environmental, Inc. Retrieved from <https://tisch-env.com/high-volume-air-sampler/pm10>
- Tisch. (2014). *OPERATIONS MANUAL TE-5170 Total Suspended Particulate Mass Flow Controlled High Volume Air Sampler*. Village of Cleves, Ohio: Tisch Environmental, Inc. Retrieved from <https://tisch-env.com/wp-content/uploads/2015/07/TE-5170-Manual.pdf>
- Trasande, L., & Thurston, G. D. (2005). The role of air pollution in asthma and other pediatric morbidities. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 115(4), 689–699. <http://doi.org/10.1016/j.jaci.2005.01.056>
- Turner, D. B. (1994a). *Workbook of Atmosphere Dispersion Estimates 1994*. (CRC Press, Inc, Ed.) (1st ed.). Chapel Hil North Carolina: Lewis publishers.
- Turner, D. B. (1994b). *Workbook of Atmospheric Dispersion Estimates: An Introduction to Dispersion Modeling*. (C. Press, Ed.) (2nd ed.). North Carolina.
- Tzivian, L., Winkler, A., Dlugaj, M., Schikowski, T., Vossoughi, M., Fuks, K., ... Hoffmann, B. (2015). Effect of long-term outdoor air pollution and noise on cognitive and psychological functions in adults. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 218(1), 1–11. <http://doi.org/10.1016/j.ijheh.2014.08.002>
- UPME. (2016). Producción Oficial de Minerales en Colombia. Retrieved January 26,

- 2017, from
[http://www.upme.gov.co/generadorconsultas/Consulta_Series.aspx?idModulo=4&ti
 poSerie=121&grupo=371](http://www.upme.gov.co/generadorconsultas/Consulta_Series.aspx?idModulo=4&ti

 poSerie=121&grupo=371)
- US EPA. (2012). *Report to Congress on Black Carbon*.
<http://doi.org/10.1016/j.icrp.2009.12.007>
- USEPA. (1988). *Control of open fugitive dust sources - final report*. Office of Air Quality
 Planning and Standards, North Carolina.
- USEPA. (2003). *Particle Pollution and Your Health*. Retrieved from
<http://www.airnow.gov/index.cfm?action=pubs.index>
- USEPA. (2004). *Air Quality Criteria for Particulate Matter* (Vol. I). Retrieved from
<http://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=87903#tab-3>
- USEPA. (2007). Air emissions. Retrieved July 13, 2016, from
https://www.epa.gov/energy/learn-about-energy-and-environment#clean_energy
- USEPA. (2010). Particulate Matter (PM-10). Retrieved March 23, 2016, from
<https://www3.epa.gov/pm/basic.html>
- USEPA. (2012). Chapter 4: Emissions of Black Carbon. *Report to Congress*.
- van Drooge, B. L., Sicard, M., Stohl, A., Fontal, M., Bravo, N., Muñoz, A., ... Grimalt, J.
 O. (2015). Detection and simulation of wildfire smoke impacting a Mediterranean
 urban atmosphere. *Atmospheric Pollution Research*, 7, 494–502.
<http://doi.org/10.1016/j.apr.2015.12.003>
- Vargas, F. A., Rojas, N. Y., Pachon, J. E., & Russell, A. G. (2012). PM10
 characterization and source apportionment at two residential areas in Bogota.
Atmospheric Pollution Research, 3(1), 72–80. <http://doi.org/10.5094/APR.2012.006>
- Vargas, L. E. (2016). Acción de tutela contra Cerrejon y Ministerio de salud: caso Luz
 Angela Uriana. Bogota D.C.: Corte Constitucional. Retrieved from
[http://www.corteconstitucional.gov.co/secretaria/insistencias/Insistencia Auto Sala
 de Selección del 30 de junio de 2016- Notificado el 21 de julio de 2016 con
 vencimiento el 5 de agosto de 2016/T-5.595.158 DR. VARGAS.pdf](http://www.corteconstitucional.gov.co/secretaria/insistencias/Insistencia%20Auto%20Sala%20de%20Selecci%20n%20del%2030%20de%20junio%20de%202016-Notificado%20el%2021%20de%20julio%20de%202016%20con%20vencimiento%20el%205%20de%20agosto%20de%202016/T-5.595.158%20DR.VARGAS.pdf)
- Venkataraman, C., Sinha, P., & Bammi, S. (2001). Sulphate aerosol size distributions at
 Mumbai , India , during the INDOEX-FFP (1998). *Atmospheric Environment*, 35,
 2647–2655.

- Viana, M., Kuhlbusch, T. A. J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R. M., Hopke, P. K., ... Hitznerberger, R. (2008). Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results, 39(3), 827–849. <http://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2008.05.007>
- Vijay, R., & Singh, K. (2013). Spontaneous heating and fire in coal mines. *Procedia Engineering*, 62, 78–90. <http://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.08.046>
- Wallace, J. M., & Hobbs, P. V. (2000). *Atmospheric science, an introductory survey*. (H. T. R. RENATA DMOWSKA, DENNIS HARTMANN, Ed.), *International Geophysics Series* (Second Edi, Vol. 7). NEW YORK: Elsevier.
- Wang, X., Chow, J. C., Kohl, S. D., Percy, K. E., Legge, A. H., & Watson, J. G. (2015). Characterization of PM_{2.5} and PM₁₀ fugitive dust source profiles in the Athabasca Oil Sands Region. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 65(12), 1421–1433. <http://doi.org/10.1080/10962247.2015.1100693>
- Warneck, P. (1999). *Chemistry of the Natural Atmosphere*. (P. Warneck, Ed.). San Diego, CA: Academic Press.
- Watson, J. (1979). *Chemical element balance receptor model methodology for assessing the sources of fine and total suspended particulate matter in Portland, Oregon*. University of Oregon, Reno. Retrieved from <http://www.uoregon.edu/>
- Watson, J. (2004). *Protocol for Applying and Validating the CMB Model for PM 2.5 and VOC*. Reno. Retrieved from http://www.epa.gov/scram001/models/receptor/CMB_Protocol.pdf
- Watson, J., & Chow, J. (2015). Chapter 20 - Receptor Models and Measurements for Identifying and Quantifying Air Pollution Sources. In B. L. Murphy & R. D. Morrison (Eds.), *Introduction to Environmental Forensics (Third Edition)* (Third Edit, pp. 677–706). San Diego: Academic Press. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-404696-2.00020-5>
- Watson, J. G. (2004). *Protocol for Applying and Validating the CMB Model for PM 2.5 and VOC*. Reno NV: US. Environmental Protection Agency. Retrieved from http://www.epa.gov/scram001/models/receptor/CMB_Protocol.pdf
- Watson, J. G. (2013). *Visita Técnica Instalaciones DRI, Reno USA*. Reno NV: The Desert Research Institute (DRI). Retrieved from <https://www.dri.edu/>

- Watson, J. G., & Chow, Judith C. (2007). Receptor models for source apportionment of suspended particles. In B. L. Murphy & R. Morrison (Eds.), *INTRODUCTION TO ENVIRONMENTAL FORENSICS* (2nd ed., pp. 279–316). NEW YORK: Academic Press.
- Watson, J. G., Chow, Judith C., Chen, L., & Wang, X. (2010). Measurement System Evaluation for Fugitive Dust Emissions Detection and Quantification. Reno NV: Desert Research Institute.
- Watson, J. G., & Chow, J. C. (2000). *Reconciling Urban Fugitive Dust Emissions Inventory and Ambient Source Contribution Estimates: Summary of Current Knowledge and Needed Research*. DRI Document No. 6110.4F. Reno NV. Retrieved from <http://www.epa.gov/ttn/chief/efdocs/fugitivedust.pdf>
- Watson, J. G., & Chow, J. C. (2015). Receptor models and measurements for identifying and quantifying air pollution sources. In Academic Press (Ed.), *Introduction to Environmental Forensics* (3rd ed., pp. 677–706). Elsevier Ltd. <http://doi.org/10.1016/B978-0-12-404696-2.00020-5>
- Watson, J. G., & Chow, J. C. (2015). Receptor Models and Measurements for Identifying and Quantifying Air Pollution Sources. In *Introduction to Environmental Forensics* (Third Edit, pp. 677–706). San Diego, San Francisco: Elsevier Ltd. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780124046962000205?np=y&npKey=d4bec81d1b9fb815d51b3f1e2496af59613818f83ea0d0bc34c6dc686f66ba6d>
- Watson, J. G., Chow, J. C., Chen, L. W. A., Engling, G., & Wang, X. L. (2016). Source apportionment: Principles and methods. In *Issues in Environmental Science and Technology* (Vol. 2016–Janua, pp. 72–125). <http://doi.org/10.1039/9781782626589-00072>
- Watson, J. G., Chow, J. C., Chen, L., Wang, X., Merrifield, T. M., Fine, P. M., & Barker, K. (2011). Measurement System Evaluation for Upwind/Downwind Sampling of Fugitive Dust Emissions. *Aerosol and Air Quality Research*, 331–350. <http://doi.org/10.4209/aaqr.2011.03.0028>
- Watson, J. G., Chow, J. C., & Frazier, C. A. (1999). X ray fluorescence analysis of ambient air samples. In S. Landsberger & M. Creatchman (Eds.), *Elemental Analysis of Airborne Particles* (University, p. 326). Amsterdam, The Netherlands: Gordon and

Breach Science.

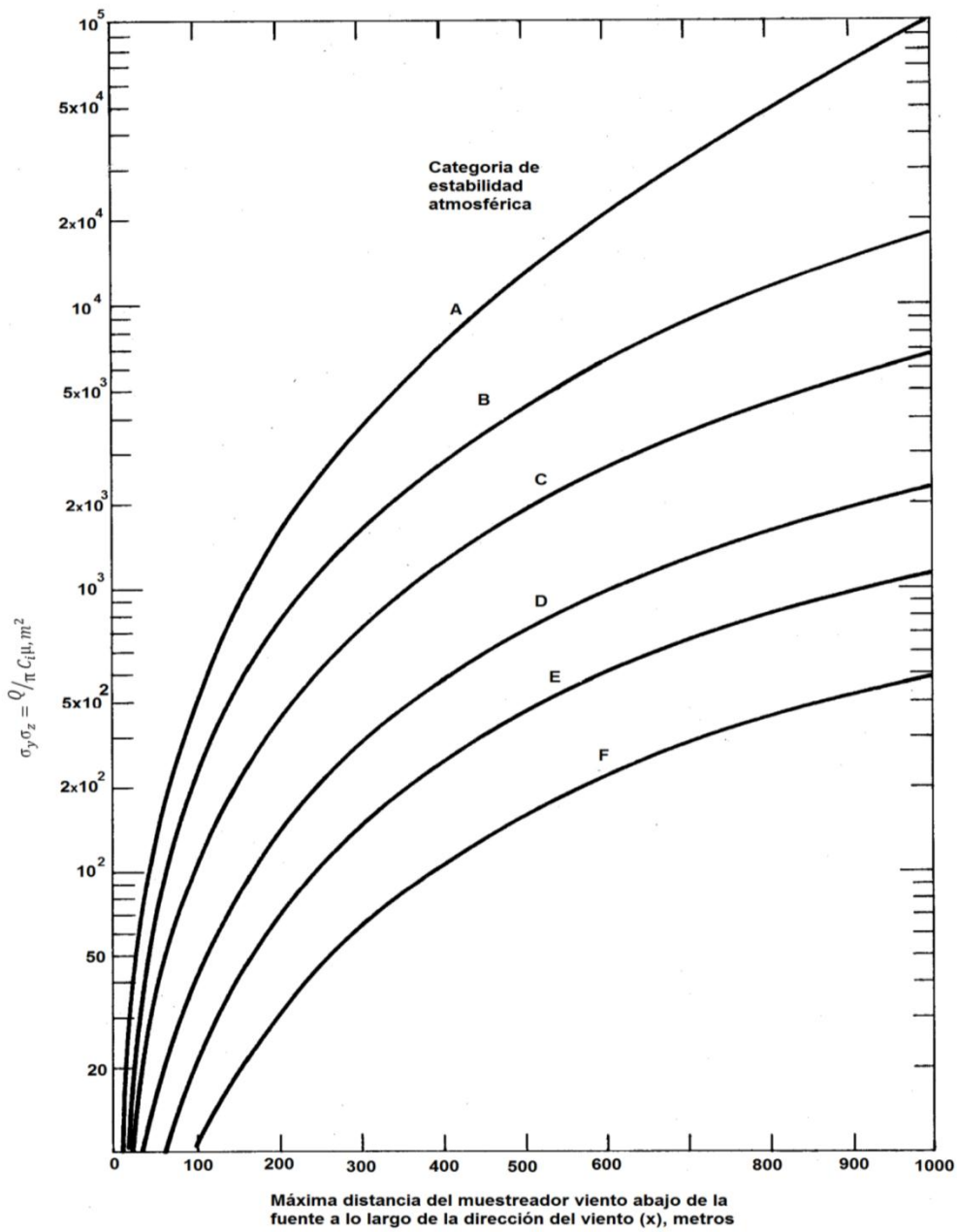
- Watson, J. G., Chow, J. C., & Houck, J. E. (2001). PM_{2.5} chemical source profiles for vehicle exhaust, vegetative burning, geological material, and coal burning in Northwestern Colorado during 1995. *Chemosphere*, 43(8), 1141–1151. [http://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00171-5](http://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00171-5)
- Watson, J. G., Chow, J. C., & Pace, T. G. (2000). Fugitive dust emissions. In W. T. Davis (Ed.), *Air Pollution Engineering Manual* (pp. 117–135). New York: John Wiley & Sons.
- Watson, J. G., Chow, J., Frank, N., & Homolya, J. (1998). *Guideline on speciated particulate monitoring, Draft 3*. Desert Research Institute. Reno NV. Retrieved from epa.gov/ttnamti1/files/ambient/pm25/spec/drispec.pdf
- Watson, J. G., Cooper, J. A., & Huntzicker, J. J. (1984). The effective variance weighting for least squares calculations applied to the mass balance receptor model. *Atmospheric Environment* (1967), 18(7), 1347–1355. [http://doi.org/10.1016/0004-6981\(84\)90043-X](http://doi.org/10.1016/0004-6981(84)90043-X)
- Watson, J. G., Rogers, C. F., & Chow, J. C. (1995). *PM 10 and PM 2.5 variations in time and space*. (Desert Research Institute, Ed.). Reno NV.
- Watson, J. G., Turpin, B. J., & Chow, J. C. (2001). The measurement process : Precision , accuracy , and validity. In B. S. Cohen & C. S. McCammon (Eds.), *Air Sampling Instruments for evaluation of atmospheric contaminants* (9th ed., pp. 1–215). Cincinnati, Ohio: ACGIH. Retrieved from www.acgih.org
- Watson, J. G., Zhu, T., Chow, J. C., Engelbrecht, J., Fujita, E. M., & Wilson, W. E. (2002). Receptor modeling application framework for particle source apportionment. *Chemosphere*, 49(9), 1093–136. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12492167>
- Wedepohl, K. H. (1995). The composition of the continental crust. *Pergamon*, 59(7), 1217–1232.
- WHO. (2003). *Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter , Ozone and Nitrogen Dioxide. Report on a WHO Working Group Bonn, Germany 13–15 January 2003*. Bonn, Germany. <http://doi.org/10.2105/AJPH.48.7.913>
- WHO. (2013). Health Effects of Particulate Matter: Policy implications for countries in

- eastern Europe, Caucasus and central Asia. *Journal of the Korean Medical Association*, 50(2), 20. <http://doi.org/10.5124/jkma.2007.50.2.175>
- Winchester, J. W., & Nifong, G. D. (1971). Water pollution in Lake Michigan by trace elements from pollution aerosol fallout. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1(1), 50–64. <http://doi.org/10.1007/BF00280779>
- Wiwatanadate, P., & Liwsrisakun, C. (2011). Acute effects of air pollution on peak expiratory flow rates and symptoms among asthmatic patients in Chiang Mai, Thailand. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214(3), 251–257. <http://doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.03.003>
- Wongphatarakul, V., Friedlander, S. K., & Pinto, J. P. (1998). A Comparative Study of PM_{2.5} Ambient Aerosol Chemical Databases. *Environmental Science & Technology*, 32(24), 3926–3934. <http://doi.org/10.1021/es9800582>
- Woodcock, A. H. (1972). Smaller salt particles in oceanic air and bubble behavior in the sea. *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH*, 77(27), 5316–5321. <http://doi.org/DOI: 10.1029/JC077i027p05316>
- Woolley, S. M., Youk, A. O., Bear, T. M., Balmert, L. C., Talbott, E. O., & Buchanich, J. M. (2015). Impact of Coal Mining on Self-Rated Health among Appalachian Residents. *Journal of Environmental and Public Health*, 2015. <http://doi.org/10.1155/2015/501837>
- World Bank. (2012). *Study 2: Environmental Health in Colombia: An Economic Assessment of Health Effects*. Colombia and Mexico.
- Wu, G., Du, X., Wu, X., Fu, X., Kong, S., Chen, J., ... Bai, Z. (2013). Chemical composition, mass closure and sources of atmospheric PM₁₀ from industrial sites in Shenzhen, China. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 25(8), 1626–1635. [http://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60238-1](http://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60238-1)
- Wu, Z., Hu, M., Shao, K., & Slanina, J. (2009). Acidic gases, NH₃ and secondary inorganic ions in PM₁₀ during summertime in Beijing, China and their relation to air mass history. *Chemosphere*, 76(8), 1028–1035. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.04.066>
- Xie, Y., & Berkowitz, C. M. (2006). The use of positive matrix factorization with conditional probability functions in air quality studies : An application to hydrocarbon

- emissions in Houston , Texas, 40(x), 3070–3091.
<http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.12.065>
- Yttri, K. E., Aas, W., Bjerke, A., Cape, J. N., Cavalli, F., Ceburnis, D., ... Tørseth, K. (2007). Elemental and organic carbon in PM₁₀: a one year measurement campaign within the European Monitoring and Evaluation Programme EMEP. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(22), 5711–5725. <http://doi.org/10.5194/acp-7-5711-2007>
- Zhang, H., Qian, J., Zhao, H., Wang, J., Zhu, H., Zhou, Y., ... He, D. (2016). A study of the association between atmospheric particulate matter and blood pressure in the population. *Blood Pressure*, 25(3), 169–176.
<http://doi.org/10.3109/08037051.2015.1111019>
- Zhang, Q., Quan, J., Tie, X., Li, X., Liu, Q., Gao, Y., & Zhao, D. (2015). Effects of meteorology and secondary particle formation on visibility during heavy haze events in Beijing, China. *Science of the Total Environment*, 502, 578–584.
<http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.079>
- Zhang, R., Zhang, F., Guan, M., Shu, Y., & Li, T. (2017). Sources and chronology of combustion-derived pollution to Shilianghe Reservoir, eastern China: Evidences from PAHs profiles, As, Hg, Pb and Pb isotopes. *Catena*, 149, 232–240.
<http://doi.org/10.1016/j.catena.2016.09.020>
- Zhao, B., Liu, A., Wu, G., Li, D., & Guan, Y. (2016). Characterization of heavy metal desorption from road-deposited sediment under acid rain scenarios. *Journal of Environmental Sciences*, 1–10. <http://doi.org/10.1016/j.jes.2016.05.032>
- Zhou, H., He, J., Zhao, B., Zhang, L., Fan, Q., Lü, C., ... Yuan. (2016). The distribution of PM₁₀ and PM_{2.5} carbonaceous aerosol in Baotou, China. *Atmospheric Research*, 178–179, 102–113. <http://doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.03.019>
- Zhou, M., Liu, Y., Wang, L., Kuang, X., Xu, X., & Kan, H. (2014). Particulate air pollution and mortality in a cohort of Chinese men. *Environmental Pollution*, 186, 1–6.
<http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2013.11.010>
- Zhou, M., Qiao, L., Zhu, S., Li, L., Lou, S., Wang, H., ... Chen, C. (2016). Chemical characteristics of fine particles and their impact on visibility impairment in Shanghai based on a 1-year period observation. *Journal of Environmental Sciences*, 1–10.
<http://doi.org/10.1016/j.jes.2016.01.022>

- Zhuang, H., Chan, C. K., Fang, M., & Wexler, A. S. (1999). Formation of nitrate and non sea salt sulfate on coarse particles. *Atmospheric Environment*, 33, 4223–4233.
- Zijlema, W. L., Wolf, K., Emeny, R., Ladwig, K. H., Peters, A., Kongsgård, H., ... Rosmalen, J. G. M. (2016). The association of air pollution and depressed mood in 70,928 individuals from four European cohorts. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 219(2), 212–219. <http://doi.org/10.1016/j.ijheh.2015.11.006>

ANEXOS



Anexo A2. Grafica de parámetros de dispersión de Pasquill-Gifford para estimar

Velocidad del viento (10 m), m/s	Insolación			Noche		distancia de muero de la
	Fuerte	Moderada	Ligera	Poco nublado o \geq 4/8 nubes bajas	\leq 3/8 nubosidad	
< 2	A	A - B	B	--	--	
2 - 3	A - B	B	C	E	F	
3 - 5	B	B - C	D	D	E	
5 - 6	C	C - D	D	D	D	
> 6	C	D	D	D	D	

fuelle (Turner, 1994a).

Anexo A2. Claves para estimar categorías de Pasquill-Gifford. (Turner, 1994)

A: fuertemente inestable
 B: moderadamente inestable
 C: Ligeramente inestable

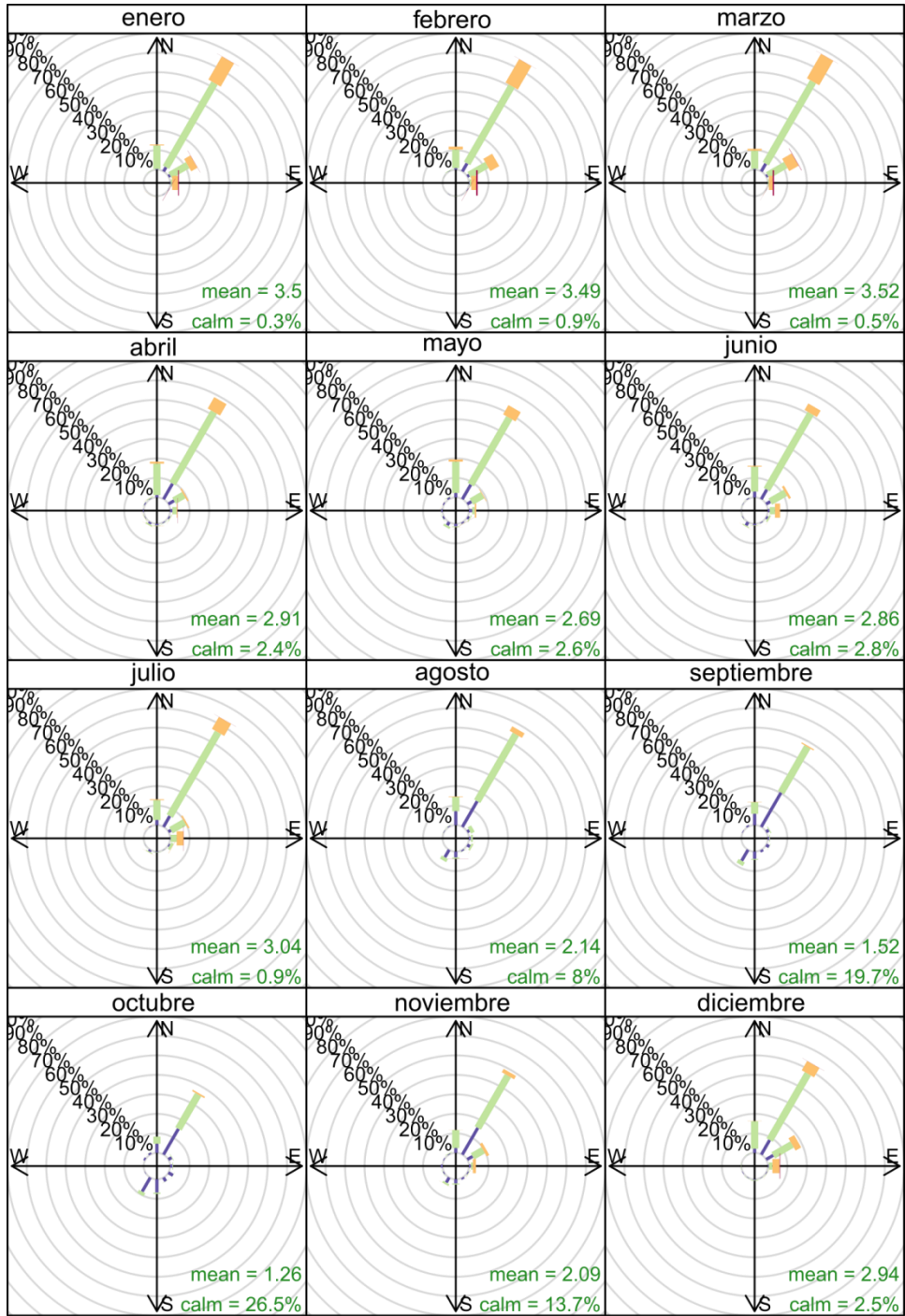
D: Neutral
 E: ligeramente estable
 F: fuertemente estable



Anexo A3. Spectro X-Lab 2000 para análisis elemental de filtro de teflón (Spectro, 1999).

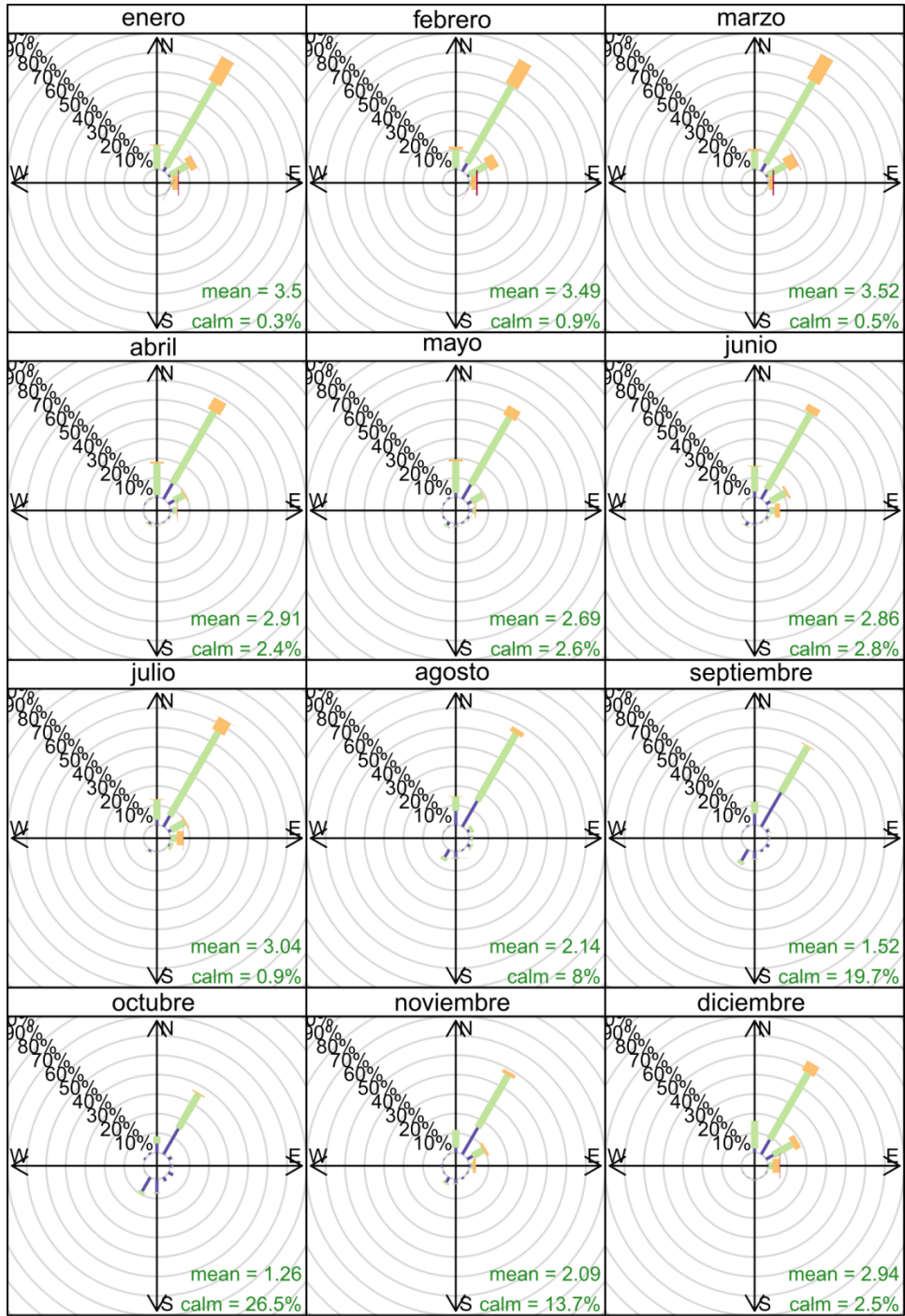


Anexo A4. Dionex DX-500 (ion chromatography system). Equipo para análisis iones y cationes. Fuente: http://www.aimanalytical.com/dionex_request.html



0 to 2 2 to 4 4 to 6 6 to 10
 (m s⁻¹)
 Frecuencia de dirección del viento (%).

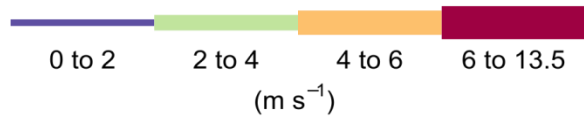
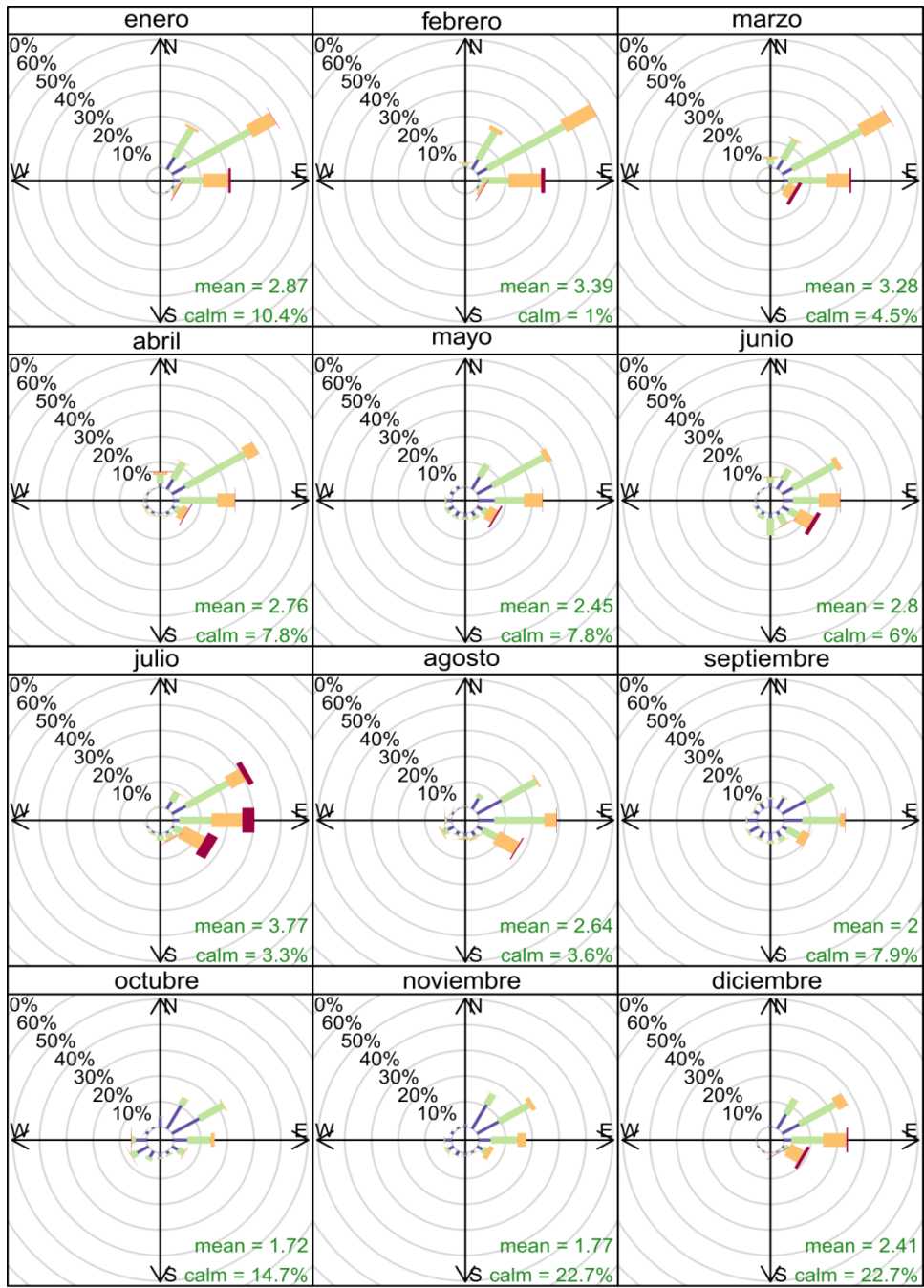
Anexo A5. Velocidad y dirección del viento, mensual. Estación LC



0 to 2 2 to 4 4 to 6 6 to 10
(m s⁻¹)

Frecuencia de dirección del viento (%)

Anexo A6. Velocidad y dirección del viento, mensual. Estación BR



Frecuencia de dirección del viento (%)

Anexo A7. Velocidad y dirección del viento, mensual. Estación PV