

UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA



TESIS DOCTORAL

---

**ESTRATEGIAS PARA LA  
CARACTERIZACIÓN RADIACTIVA DE  
CARBONES.  
APLICACIÓN A CARBONES  
VEGETALES.**

---

ADELAIDA M<sup>a</sup> CARRASCO LOURTAU

Departamento de Física Aplicada

2015





**TESIS DOCTORAL**

**ESTRATEGIAS PARA LA CARACTERIZACIÓN RADIATIVA DE CARBONES.  
APLICACIÓN A CARBONES VEGETALES.**

**ADELAIDA MARÍA CARRASCO LOURTAU**

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA**

**Conformidad de la Directora:**

**Fdo: Dra. M<sup>a</sup> del Pilar Rubio Montero**

**AÑO 2015**



**A ti, papito, que desde el cielo me miras**

**A vosotros, familia, que en mi camino me acompañáis**



**Un diamante es sólo un trozo de carbón  
que soportó una presión extraordinaria**





## AGRADECIMIENTOS

**Muchos en gran o menor medida han contribuido a que vea la luz este pequeño universo. A todos vosotros, los que habéis iluminado, acompañado y ayudado en mi camino...**

A la Dra. Doña M<sup>a</sup> del Pilar Rubio Montero, por su dedicación, disposición, ayuda y enfoque en este trabajo de investigación. Esta tesis es sin duda, fruto de su tenacidad y continuos ánimos. Sudores y lágrimas, y ahora alegrías. Desde el respeto, compañera, amiga y confidente.

Al Gobierno de España por la financiación recibida a través del proyecto CTM2010-17776.

A mis padres por su amor, educación, ejemplo, sacrificio, ayuda y guía. Mamá, llave del corazón de mi familia. Papá, anhelada ausencia... Hace mucho, un día comenzaste tu tesis y yo ahora me siento honrada brindándote la mía.

A mi hijo, fuente tormentosa de aguas inquietas que me mueves como una hoja con tu dulce vaivén. Gracias por tu existencia.

A mis hermanos, por su cariño y su apoyo. Ante las dificultades hemos crecido y juntos nos hemos hecho más fuertes.

Al Dr. D. Miguel Jurado Vargas, por su inestimable ayuda, indicaciones y consejos en espectrometría de radiación gamma. Gracias por ser compañero y amigo en lo profesional y en lo humano.

Al Dr. D. Carlos J. Durán Valle, por guiarme en la comprensión del intrincado mundo de la química aplicada a los carbones.

Al ICMC por el uso de sus instalaciones. A Almudena y Delia, por la fabricación de los carbones y el acondicionamiento de las muestras.

A mis compañeros y amigos de laboratorio, tantas horas entre ácidos y sustancias químicas crean vínculos únicos. Gracias por vuestra ayuda y por haberme sufrido a diario con mis virtudes y mis defectos.

A mis amigos, a *mis ángeles* y a todos los que día a día se han interesado por el avance de esta tesis, que me han preguntado, me han dado ánimos, fuerzas, apoyos, insistencias, consejos, risas, cotilleos, ... Tanto!

A aquellos que, desde los desencuentros, me motivaron a seguir luchando con más fuerza.

**Sinceramente GRACIAS**



**INDICE**



## Lista de Figuras

## Lista de Tablas

Resumen . . . . .	19
I.      Introducción . . . . .	23
II.     Materiales. . . . .	37
II.1. Carbones vegetales . . . . .	39
II.2. Carbones minerales y briquetas . . . . .	41
II.3. Mezclas de carbones vegetales y minerales . . . . .	43
II.4. Materiales de referencia . . . . .	45
III.    Métodos . . . . .	47
III.1. Espectrometría de radiación gamma . . . . .	51
III.2. Espectrometría de partículas alfa . . . . .	57
III.2.1 Lixiviación . . . . .	59
III.2.2 Digestión por calentamiento con microondas . . . . .	61
III.2.3 Separación y purificación . . . . .	64
III.2.4 Electrodeposición . . . . .	67
III.2.5 Medida de espectros . . . . .	67
III.2.6 Evaluación de los procedimientos para la determinación de los isotopos de uranio y torio en materiales de referencia . . . . .	68
III.3. Cuantificación por radiocarbono . . . . .	72
IV.    Resultados . . . . .	75
IV.1. Series naturales $^{238}\text{U}$ y $^{232}\text{Th}$ . . . . .	78
IV.2. $^{40}\text{K}$ , $^{134}\text{Cs}$ y $^{137}\text{Cs}$ . . . . .	91
IV.3. Influencia de la temperatura de fabricación en el contenido radiactivo. . . . .	93
IV.4. $^{14}\text{C}$ . . . . .	94
V.     Discusión y conclusiones. . . . .	101
VI.    Bibliografía . . . . .	107
Anexo I. Ensayos normalizados de caracterización de carbones . . . . .	121
Anexo II. Material de Referencia SRM1632d . . . . .	129
Anexo III. Difusión de resultados e internacionalización. . . . .	139



## **LISTA DE FIGURAS**

### **I. Introducción**

Figura I.1: Hornos para la fabricación de carbón vegetal . . . . .	27
Figura I.2: Distintos tipos de carbones minerales . . . . .	28
Figura I.3: Valores $\delta^{13}\text{C}$ correspondientes a algunos materiales respecto al patrón de referencia PDB . . . . .	34

### **II. Materiales**

Figura II.1: Fabricación de carbones en condiciones controladas: a) Reactor con dedo para salida de gases, b) Horno Hobersal con reactor cerrado en su interior . . . . .	42
---	----

### **III. Métodos**

Figura III.1: Series radiactivas naturales del $^{238}\text{U}$ y del $^{232}\text{Th}$ . . . . .	50
Figura III.2: Detector HpGe tipo p de la marca CANBERRA y electrónica asociada . . . . .	51
Figura III.3: Geometrías Marinelli utilizadas para la medida por espectrometría de radiación gamma . . . . .	52
Figura III.4: Ventanas del interfaz de DETEFF. a) Entrada de datos del detector. b) Entrada de datos de la muestra . . . . .	56
Figura III.5: Procedimiento de transferencia de eficiencias . . . . .	56
Figura III.6: Procesos de lixiviación y de digestión en una estación de microondas . . . . .	60
Figura.III.7: Muestra de carbón tras la calcinación en la mufla . . . . .	60
Figura.III.8: Muestra de carbón tras digestión por calentamiento en microondas . . . . .	64
Figura III.9: Proceso de purificación del los isotopos de uranio y torio en muestras de carbón . . . . .	65
Figura III.10: Columnas de intercambio iónico y secado de muestras . . . . .	66

Figura III.11: Medida de espectros por espectrometría de partículas alfa. Detalle de la cámara, detector y distancia a la fuente . . . . .	67
Figura III.12: Comparación de los resultados obtenidos con la lixiviación y con la digestión por calentamiento en microondas para los materiales de referencia junto con el ajuste lineal . . . . .	71
IV. Resultados	
Figura IV.1: Concentraciones de actividad de $^{228}\text{Ra}$ , $^{228}\text{Th}$ y $^{226}\text{Ra}$ calculadas mediante espectrometría de radiación gamma, incluyendo los valores asociados a: a) Todas las muestras estudiadas b) Carbones vegetales . . . . .	79
Figura IV.2: Concentración de actividad de los radionúclidos $^{238}\text{U}$ , $^{234}\text{U}$ y $^{230}\text{Th}$ calculadas por espectrometría de partículas alfa en todas las muestras de carbón. a) Representación de todas las muestras de carbones. b) Representación de los carbones vegetales . . . . .	82
Figura IV.3: Concentración de actividad de $^{232}\text{Th}$ y $^{228}\text{Th}$ obtenidas mediante espectrometría de partículas alfa, incluyendo los valores asociados a: a) Todas las muestras estudiadas b) Carbones vegetales . . . . .	83
Figura IV.4: Comparación de las concentraciones de actividad de $^{228}\text{Th}$ obtenidas por espectrometría de partículas alfa y por espectrometría de radiación gamma . . . . .	85
Figura IV.5: Relaciones de actividad entre los radionúclidos analizados pertenecientes a la serie radiactiva natural del $^{238}\text{U}$ . . . . .	88
Figura IV.6: Relaciones de actividad entre radionúclidos de la serie natural del $^{232}\text{Th}$ . . . . .	89
Figura IV.7: Concentraciones de actividad del isotopo $^{40}\text{K}$ en las muestras de carbón por espectrometría de radiación gamma . . . . .	92
Figura IV.8: Resultados obtenidos para los isotopos $^{137}\text{Cs}$ y $^{134}\text{Cs}$ en las muestras de carbón por espectrometría de radiación gamma . . . . .	92



## LISTA DE TABLAS

### II. Materiales

Tabla II.1: Carbones vegetales utilizados como materiales de estudio . . . . .	40
TablaII.2: Carbones minerales y briquetas analizadas . . . . .	42
Tabla II.3: Composición de las mezclas de carbones vegetales y minerales preparadas de forma controlada en nuestro laboratorio . . . . .	45
TablaII.4: Concentración de actividad (Bq/Kg) en los materiales de referencia . . . . .	46

### III. Métodos

Tabla III.1: Emisiones gamma estudiadas para la determinación de concentración de actividad por espectrometría de radiación gamma . . . . .	53
Tabla III.2: Métodos de digestión de carbones y materiales sólidos por calentamiento en microondas . . . . .	62
Tabla III.3: Concentración de actividad obtenida para los isotopos de torio y uranio en los materiales de referencia . . . . .	69

### IV. Resultados

Tabla IV.1: Muestras con actividad de $^{228}\text{Ra}$ , $^{228}\text{Th}$ y $^{226}\text{Ra}$ por encima de AMD . . . . .	80
Tabla IV.2: Comparación de las concentraciones de actividad para carbones minerales con los valores referenciados por otros autores . . . . .	81
Tabla IV.3: Muestras con actividad de $^{238}\text{U}$ , $^{234}\text{U}$ , $^{230}\text{Th}$ , $^{232}\text{Th}$ y $^{228}\text{Th}$ por encima de AMD . . . . .	84
Tabla IV.4: Relaciones isotópicas de $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ y $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ , que relacionan las dos series naturales . . . . .	91

Tabla IV.5: Concentraciones de actividad ( $\text{BqKg}^{-1}$ ) de los radionúclidos $^{228}\text{Th}$ , $^{228}\text{Ra}$ , $^{226}\text{Ra}$ y $^{40}\text{K}$ en muestras fabricadas a $500^\circ\text{C}$ y $700^\circ\text{C}$ . . . . .	93
Tabla IV.6: Comparativa de los valores medidos de la fracción de $^{14}\text{C}$ asociado al carbón vegetal ( $F_{bio}$ (%)) con respecto al neto, con los valores de porcentaje de carbono total ( $C_{CV}/C_{TM}$ ) estimados para cada muestra estudiada . . . . .	96
Tabla IV.7: Resultados de $\delta^{13}\text{C}$ , $pMC$ y $F_{bio}$ proporcionados por RACAF . . . . .	98

Anexo I

Tabla A.1: Características en base a su alto o bajo contenido en C, H, O y N . . . . .	123
Tabla A.2: Resultados del análisis elemental . . . . .	124
Tabla A.3: Características en base a su alto o bajo contenido en W, VO, CF y AS . . . . .	127
Tabla A.4: Resultados del análisis inmediato y PCS . . . . .	128

## **RESUMEN**



Numerosos países están desarrollando incentivos dirigidos a la utilización de los denominados “biobased products”, que el US Department of Agriculture define como aquellos productos comerciales e industriales, excluyendo comida y alimentos, que están compuestos en su totalidad o en una parte significativa, de materiales renovables procedentes de la agricultura doméstica, incluyendo plantas, animales y materiales marinos, y materiales forestales. En estos productos se tiene en cuenta que no todo el carbono procede de fuentes de carbono fósiles, sino que se establece un porcentaje de carbono que procede de fuentes de carbono moderno, que serían plantas o materia animal actuales, denominado “biobased carbon”, con respecto del peso del carbono total orgánico del producto. La imposibilidad de los métodos tradicionales de análisis de carbón de diferenciar ni cuantificar la fracción fósil añadida al carbón vegetal, especialmente cuando el carbón ha sido triturado, hace imprescindible acudir a procedimientos alternativos. El objetivo del presente trabajo es desarrollar un protocolo adecuado para detectar indicios de contaminación en carbones comercializados como vegetales dirigidos a su uso en barbacoas con materiales fósiles, basándonos en el contenido radiactivo del carbón analizado. En caso de existir dicha contaminación, se desarrolla un procedimiento cuantitativo para discriminar entre las fracciones de carbono procedentes de material fósil o de biomasa.

Los materiales seleccionados para el estudio abarcan desde carbones vegetales comercializados en España, tanto nacionales como de importación, así como de carbones fabricados en condiciones controladas en nuestro laboratorio. Su descripción y el proceso de acondicionamiento para los posteriores análisis se describen en el capítulo II. El estudio abarca la determinación de las concentraciones de actividad de isótopos de las series naturales de  $^{238}\text{U}$  y  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  y  $^{137}\text{Cs}$ , mediante espectrometría de radiación gamma y espectrometría de partículas alfa, y la cuantificación mediante el análisis de  $^{14}\text{C}$  de la fracción de carbón moderno frente a fósil presente en las muestras. Los métodos desarrollados son descritos en el capítulo III. Se describe el protocolo de medida (capítulo IV) para determinar posibles indicios de contaminación mediante espectrometría de radiación gamma y de partículas alfa, basándonos en diferencias significativas entre el contenido radiactivo de los carbones vegetales y minerales analizados. La cuantificación de la fracción de carbono moderno frente al total de carbono ha sido establecida mediante el análisis por  $^{14}\text{C}$ .



## **I. INTRODUCCIÓN**





El carbón vegetal presenta usos muy variados como colorante alimentario, combustible para *shishas* o pipas de agua, en barbacoas o en instalaciones de producción de energía donde se quema sólo o conjuntamente con carbón mineral. Existe una creciente demanda en el consumo doméstico y en el consumo industrial del carbón vegetal frente al carbón mineral asociada a diversos factores: Presenta menor nivel de riesgo para la salud debido a su menor contenido de hidrocarburos policíclicos aromáticos y otros compuestos altamente tóxicos (Official Journal of the European Union, 2005). Es más fácil de adquirir por el público. Su utilización como combustible presenta un componente ecológico que conlleva que sus emisiones de CO<sub>2</sub> no computan en el Procolo de Kioto por ser biomasa (BOE nº59 de 10 de marzo de 2005. Ley 1/2005). Numerosos países están desarrollando incentivos dirigidos a la utilización de los denominados *biobased products* (Us Department of Agriculture, 2005), productos comerciales e industriales, excluyendo comida y alimentos, que están compuestos en su totalidad o en una parte significativa, de productos biológicos o materiales procedentes de la agricultura doméstica, incluyendo plantas, animales y materiales marinos, o materiales forestales, y así estimular el uso de recursos renovables, apoyar el desarrollo rural y disminuir la dependencia de las importaciones en combustibles fósiles. Estos incentivos a la utilización de productos con un importante porcentaje de carbono asociado a recursos no fósiles abarcan también el sector energético. Este último factor justifica la importancia ha adquirido el desarrollo de procedimientos adecuados para distinguir entre las contribuciones de carbono fósil y carbono de origen actual, que denominaremos biológico en un material y cuantificarlas.

La norma europea EN 1860-2:2005 recoge los requerimientos y los métodos para verificarlos exigidos al carbón vegetal y a las briquetas de carbón vegetal aptas para su uso como combustibles en barbacoas exigidos en los países de la Unión Europea. Se prohíbe la adición de sustancias orgánicas como carbones fósiles y sus derivados, petróleo, coke, brea o plástico, y también de sustancias inorgánicas como cristal o polvo de piedra, entre otras. Los procedimientos descritos en esta norma no son aptos para detectar y, aún menos, cuantificar la presencia de material fósil en carbones vegetales. En ocasiones, se tiene sospecha de que algunos productores mezclan el carbón vegetal con carbón mineral por motivos económicos, siendo esta práctica una posible vía de dar salida a los carbones minerales más pobres. Este riesgo es mayor en el caso de las briquetas de carbón, muy usadas en barbacoas, por ser fabricadas con

carbón molido. Estas prácticas pueden redundar en problemas ambientales y de salud posible dependiendo del uso que se le vaya a dar. La calidad del carbón vegetal es una cuestión de interés primordial para garantizar la seguridad de su uso.

Desde el punto de vista de protección radiológica, la Comunidad Europea (Directive 96/29/EURATOM, 1996) y en el Consejo de Seguridad Nuclear Español [(CSN-C-SRA-07-204. 2007), (Real Decreto 783/2001. 2001)], establecen la necesidad y obligación de evaluar el impacto radiológico ocupacional y ambiental producido por las actividades realizadas por industrias convencionales no nucleares clasificadas como NORM (Naturally Occurring Radioactive Material) que se caracterizan por utilizar en sus procesos de producción materias primas enriquecidas en radionucleidos naturales o bien producir productos comerciales, subproductos o residuos enriquecidos en estos radionucleidos. Entre estas actividades se encuentran incluidas la combustión del carbón mineral y la utilización de la madera (NORM, 2005).

El proceso de formación del carbón vegetal (*carbonización*) es un proceso físico-químico, denominado pirolisis de transformación de la materia orgánica presente en un material en ausencia de oxígeno, resultando el producto final altamente enriquecido en carbono. Se produce en un lugar cerrado con limitación de aire y alcanzando temperaturas elevadas durante un corto período de tiempo. La fabricación del carbón vegetal se realiza en diversos tipos de hornos (Figura I.1) y procesos, tanto continuos como discontinuos, que operan a diferentes temperaturas, tiempos y atmósferas [(Durán Valle, 2006), (Pastor Villejas and Durán Valle, 2001)]. Aunque las propiedades del carbón vegetal dependen principalmente del material utilizado en el proceso de producción, las variables de producción marcan las características del producto final y su posible uso. Las materias primas utilizadas para la fabricación del carbón vegetal son generalmente maderas, residuos de la agricultura, residuos urbanos, y residuos forestales como ramas, podas, sacas, entresacas o serrín. Por tanto, las propiedades del carbón fabricado no sólo dependen de las condiciones del proceso de producción, sino también de la materia prima utilizada, que variará según temporada (Rubio Montero *et al.*, 2009).

La existencia de radionúclidos en el carbón vegetal proviene la existencia de estos en los vegetales utilizados. La presencia de los radionúclidos en el vegetal estará condicionada por la disponibilidad de estos en el entorno de crecimiento de las especies

vegetales implicadas en la fabricación del carbón vegetal, depende de forma general de la incorporación de los radionúclidos presentes en el agua y nutrientes a través de las raíces de dichas plantas [(Carini, 2001), (Pérez-Sánchez and Thorne, 2014), (Shtangeeva, 2010), (Vandenhove *et al.*, 2007)]. Es esperable no encontrar equilibrios seculares entre padre e hijos dentro de una serie natural porque los periodos de tiempo implicados son demasiado pequeños para ello.



Figura I.1. Hornos para la fabricación de carbón vegetal.

El proceso de formación del carbón mineral (*carbonificación*) es un proceso físico-químico natural de transformación que dura millones de años, con unas condiciones de presión elevada y temperaturas moderadas. El carbón mineral es una roca sedimentaria, formada mediante un proceso geológico donde materiales orgánicos se van transformando gradualmente en materiales con contenido creciente en carbono. Existen diferentes tipos de carbones minerales en función del grado de carbonificación que presente, partiendo de la turba hasta la antracita (Figura I.2). Esta evolución se realiza liberándose gases, sustancias volátiles y aceites, mientras se va incrementando el contenido en carbono. El grado de carbonificación depende de la edad de carbón, la profundidad y de las condiciones de presión y temperatura presentes durante el proceso formación del carbón (Thomas, 2013).



Figura I.2. Distintos tipos de carbones minerales.

El proceso de formación del carbón necesita de zonas húmedas para la degeneración de la materia orgánica por las bacterias (*carbogénesis*), este agua puede arrastrar elementos traza lixiviados de las rocas y sedimentos del entorno (Finkelman, 1999), que encontrándose con entornos reductores, les lleva a depositarse en los carbones en formación, rellenando huecos (Flues *et al.*, 2007). Los elementos traza más frecuentes son Sb, Ba, Co, Cu, Pb, Hg, Rb, Na, Sr, Ti, V, entre otros, además de los isótopos radiactivos pertenecientes a las series naturales de  $^{238}\text{U}$  y  $^{232}\text{Th}$ . Como el proceso se da en entornos geológicos dinámicos, que pueden verse afectados por cambios en los factores ambientales (Eskenazy and Velichkov, 2012), pueden llegar a darse concentraciones anómalas de uranio y torio, tanto en la fracción orgánica como en la fracción inorgánica del carbón mineral (Arbuzov *et al.*, 2011). Por tanto, los carbones minerales pueden llegar a presentar en las relaciones de actividad entre los isótopos de las series naturales, desviaciones respecto al equilibrio secular [(Papastefanou, 2010),

(Tsikritzis *et al.*, 2008)]. El proceso de desequilibrio radiactivo dependerá de las propiedades radioquímicas de los radionúclidos involucrados y sus respectivos períodos.

Por tanto, los procesos de incorporación del contenido radiactivo en los carbones vegetales difieren del proceso en carbones minerales, y llevan a cabo en diferentes condiciones de tiempo, presión y temperatura, aunque los materiales resultantes sean en ambos casos materiales enriquecidos en carbono con características físico-químicas similares. Existen varios métodos para caracterizar carbones, basados en sus características físicas y químicas (Kandiyoti *et al.*, 2006). Los métodos más utilizados son el análisis inmediato, el análisis elemental y poder calorífico, entre otros (Anexo I). Sin embargo, si la matriz es triturada, se pierden las estructuras cristalográficas y no pueden ser caracterizados por los métodos tradicionales. Ello nos lleva a investigar la viabilidad de establecer un protocolo para identificar posibles casos en los que el carbón vegetal haya sido adulterado con fracciones de materia fósil, basado en diferencias significativas entre el contenido radiactivo de carbón mineral y el carbón vegetal, especialmente necesario cuando la matriz haya sido triturada.

En el carbón mineral está bien documentada la existencia de isótopos radiactivos de las series naturales del  $^{238}\text{U}$  y  $^{232}\text{Th}$  [(Álvarez Álvarez and Dopico Vivero, 1998), (Karangelos *et al.*, 2004), (Seeddeek *et al.*, 2005), (Xinwei *et al.*, 2006)], el elevado enriquecimiento en isótopos radiactivos de las cenizas generadas durante la combustión de dichos carbones (Xinwei *et al.*, 2006) y la posibilidad de la existencia de equilibrio secular entre los isótopos de las series naturales [(Álvarez Álvarez and Dopico Vivero, 1998), (Karangelos *et al.*, 2004), (Seeddeek *et al.*, 2005), (Xinwei *et al.*, 2006)]. En las muestras de carbones minerales, la presencia de radionúclidos, como el uranio y el torio, es una cuestión de preocupación ambiental [(NORM, 2005), (Papastefanou, 2010), (Tsikritzis *et al.*, 2008)], para garantizar la seguridad radiológica asociada a su utilización en varias industrias, en especial las relacionadas con la generación de energía. La causa sería la presencia de  $^{40}\text{K}$  y radionúclidos de las series naturales de  $^{238}\text{U}$  y  $^{232}\text{Th}$  de forma generalizada en carbones minerales (Lu *et al.*, 2006), además de algunos isótopos antropogénicos, como  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{134}\text{Cs}$  encontrados en gases y cenizas de las centrales de ciclo combinado donde se queman simultáneamente biomasa y carbón mineral (Grammelis *et al.*, 2006) y no siempre en la misma proporción. Teniendo en cuenta que el proceso de formación dura millones de años, sería asumible a

priori la condición en equilibrio secular entre los isótopos de la misma cadena de desintegración, pero en algunos casos el equilibrio puede verse perturbado. Los procesos naturales que intervienen en la formación del carbón (Arbuzov *et al.*, 2011), o la posible separación isotópica que pueda tener lugar durante los procesos de combustión (Karangelos *et al.*, 2004) son algunas de las razones que pueden explicar la desviación del equilibrio secular (Tadmor, 1986). A pesar de la amplia información existente acerca del contenido radiactivo de los carbones minerales, es difícil encontrar estudios del contenido radiactivo de los carbones vegetales (Rubio Montero *et al.*, 2009). Es más, los métodos de caracterización de carbones vegetales están basados en los desarrollados para carbones minerales.

En este trabajo proponemos el estudio de las concentraciones de actividad de los radionúclidos de las series naturales del  $^{238}\text{U}$ - $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$  y  $^{226}\text{Ra}$  – y del  $^{232}\text{Th}$ - $^{232}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ , y  $^{228}\text{Th}$ -, junto con  $^{40}\text{K}$ , y de los radionúclidos antropogénicos  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{134}\text{Cs}$ , mediante las técnicas de espectrometría gamma y espectrometría de partículas alfa.

La espectrometría de radiación gamma, usando detectores NaI (Li) o HPGe, detectores es una técnica utilizada muy frecuentemente para determinar la concentración de isótopos radiactivos en carbones minerales [(Álvarez Álvarez and Dopico Vivero, 1998), (Grammelis *et al.*, 2006), (Hedvall *et al.*, 1996), (Hedwall and Erlandsson, 1997), (Karangelos *et al.*, 2004), (Seeddeek *et al.*, 2005), (Xinwei *et al.*, 2006)]. Esta técnica no destructiva requiere una mínima manipulación de la muestra, por lo que es una técnica limpia y rápida. Sin embargo, la calibración en eficiencias del detector puede resultar complejo [(Cornejo Díaz and M. Jurado Vargas. 2008), (Jurado Vargas *et al.*, 2002), (Vidmar *et al.*, 2008)], implicando la puesta a punto de procedimientos de análisis y la necesidad de estudios de simulación por Monte Carlo. En la determinación de las concentraciones de actividad de los isótopos de uranio y de torio es frecuente suponer la existencia de equilibrio secular en las series naturales. Como hemos comentado anteriormente, en numerosas ocasiones no se da esta situación, por lo que es necesario recurrir a otras técnicas, como la espectrometría de partículas alfa, para determinar las concentraciones de algunos de los isótopos de uranio y torio.

Las concentraciones de actividad de uranio y torio se determinan con frecuencia mediante espectrometría de partículas alfa, especialmente si se busca determinar la composición isotópica de un material. Para poder determinar las relaciones isotópicas entre los isótopos de uranio y torio que se encuentran en equilibrio secular, deben

proceder de una misma alícuota. Al obtener los isotopos de torio y uranio de una misma muestra inicial estamos ahorrando tiempo y recursos (Alcaraz-Pelegrina and Martínez-Aguirre, 2007). Cuando estamos trabajando con muestras sólidas, es fundamental para garantizar una buena separación de los actínidos que la disolución de la muestra sea completa y así evitar pérdidas de actividad debidas a posibles residuos insolubles o partículas coloidales (Rubio-Montero *et al.*, 2000). Por tanto, la disolución total de la muestra de carbón es esencial ya que el torio y el uranio pueden formar asociaciones con las partes orgánicas e inorgánicas del carbón (Wang *et al.*, 2004). Existen estudios referidos a carbones minerales con métodos basados en la lixiviación ácida de la muestra (Salmon *et al.*, 1984) y otros basados en digestiones en estaciones de microondas [(Wang *et al.*, 2004), (Wang *et al.*, 2006), (Zivotic, *et al.*, 2008)], para determinar las concentraciones de actividad de uranio y torio mediante espectrometría de partículas alfa y espectrometría de masas. Existen estudios comparativos de los resultados obtenidos por lixiviación ácida y digestión por microondas aplicados a varios materiales de referencia de suelos, fosfoyeso o cenizas de alimentos para determinar concentraciones de actividad de radionúclidos emisores alfa [(De la Torre Pérez *et al.*, 2013), (Hill *et al.*, 2004), (Jurecic *et al.*, 2014)].

El radionúclido más utilizado para cuantificar la contribución de los materiales fósiles en materiales modernos es  $^{14}\text{C}$ . Desde hace décadas se conoce la posibilidad de distinguir el material carbonoso de origen biológico -carbono moderno- del de origen fósil mediante el estudio del contenido de radiocarbono - $^{14}\text{C}$ - en la muestra (Clayton *et al.*, 1955) ya que el contenido de  $^{14}\text{C}$  en las muestras fósiles se puede considerar nulo [(Culp and Noakes 1990), (Noakes and Hoffman, 1980)]. Un procedimiento basado en la cuantificación del contenido de carbono de origen biológico en muestras de carbón puede permitir determinar si un carbón vegetal es verdaderamente un carbón vegetal o si se encuentra adulterado con materia fósil.

El carbono tiene tres isotopos:  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$  (99%, 1% y  $10^{-10}$  % del carbono total, respectivamente). El  $^{14}\text{C}$  o radiocarbono es el único isótopo radiactivo del carbono, tiene un periodo de semidesintegración de  $5730 \pm 40$  años y es producido como consecuencia del bombardeo de los átomos del nitrógeno por un neutrón, siguiendo la siguiente ecuación:



Este bombardeo se produce de forma continua en las capas altas de la atmosfera, donde los rayos cósmicos, que se componen principalmente de protones y núcleos atómicos, interaccionan con un ambiente rico en nitrógeno [(Castagnoli y Lal, 1980), (Korff, 1940), (Lingenfelter, 1963)]. Sin embargo, el núcleo de los átomos de  $^{14}\text{C}$  es inestable, y tiende de forma espontánea hacia una forma más estable buscando convertirse otra vez en nitrógeno. Mediante desintegraciones  $\beta^-$ , uno de los neutrones se separa en un protón y un electrón, siguiendo la siguiente ecuación:



De forma general, se puede considerar que el flujo de rayos cósmicos es constante durante largos períodos y, por tanto, que el  $^{14}\text{C}$  se produce a un ritmo constante. Estos procesos de generación-degradación de  $^{14}\text{C}$  se encuentran prácticamente en equilibrio y el ritmo de creación y desintegración es semejante. Por tanto, se puede hablar un porcentaje estable del isótopo en el porcentaje total del carbono, siendo la proporción  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  prácticamente constante en la atmósfera ( $\approx 10^{-10}$ ). Sin embargo, debido a la actividad humana este equilibrio se ve truncado (Singleton *et al.*, 2002). En la segunda mitad del siglo XX, la detonación de bombas atómicas produjo el aumento significativo de neutrones en la atmósfera, lo que conllevó a que el ritmo de formación de  $^{14}\text{C}$  fuese más elevado que el ritmo estandarizado. Sin embargo, y en contraposición, la revolución industrial también desequilibró los porcentajes. Al quemar petróleo y carbón mineral -los combustibles fósiles no presentan contenido de  $^{14}\text{C}$ - implica la reducción porcentual del  $^{14}\text{C}$  atmosférico respecto a los isótopos no radiactivos del carbono, denominado *efecto Suess*. En la actualidad, los niveles atmosféricos tienden a los valores de equilibrio considerados constantes en la atmosfera antes de las detonaciones de las bombas nucleares.

Los isotopos de un mismo elemento, tienen características químicas semejantes, por tanto, el isótopo radiactivo  $^{14}\text{C}$  se encuentra homogéneamente mezclado con los átomos no radiactivos del carbono,  $^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$ . El carbono de la atmósfera se combina con el oxígeno produciendo  $\text{CO}_2$  y es fijado a las plantas a través de la fotosíntesis. Al pasar a formar parte dichos vegetales de la cadena alimenticia, el radiocarbono pasa a estar presente en los vegetales y en los seres vivos. Durante el proceso de la fotosíntesis, varían las proporciones entre los isótopos del carbono respecto a los valores en la atmósfera en el proceso físico de fraccionamiento isotópico, según el cual la influencia



de la gravedad hace que la planta asimile los isótopos de diferentes masas de distinta manera, aunque su comportamiento químico sea el mismo. El fraccionamiento isotópico cinético se produce porque moléculas de cada isótopo se mueven a diferentes velocidades debido a sus distintas masas. También la evaporación, condensación y difusión térmica en la planta, pueden afectar de forma significativa.

A la hora de cuantificar proporciones de carbono de origen biológico es necesario cuantificar el fraccionamiento isotópico existente mediante  $\delta^{13}\text{C}$  y dar los valores de  $^{14}\text{C}$  normalizados a dicho valor (Stuiver and Polach, 1977). En los estudios de variación de abundancia isotópica, se puede definir  $\delta^{13}\text{C}$  con la siguiente ecuación:

$$\delta^{13}\text{C} = \left( \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_m}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_p} - 1 \right) \times 1000 \quad (1.3)$$

donde  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  la relación entre el número de átomos medidos de cada isótopo,  $m$  se refiere a la muestra y  $p$  al patrón de referencia.

El valor  $\delta^{13}\text{C}$  de una muestra dada representa, por tanto, la diferencia en partes por mil, entre su razón isotópica y la del patrón, referida a este último. Su valor depende del patrón de referencia adoptado. Un valor positivo o negativo indica que la muestra es, respectivamente, más rica o más pobre en el isótopo pesado que el patrón (Reyes, 2004).

Al existir variaciones en los porcentajes de los isótopos de carbono debido a la acción humana, se eligió una fecha de referencia (1950) considerada por ser anterior al efecto bomba, aunque la quema de combustibles fósiles ya habían modificado las proporciones siendo ligeramente inferiores a las esperadas. Por ello, se elige como valor de referencia una madera de 1890 y su valor es corregido por desintegración radiactiva a la fecha de referencia obteniéndose una actividad de 226 Bq/Kg C y un  $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ .

El primer patrón de referencia fue un fósil marino de belemnitas de Pee Dee (PDB). Tras él, uno de piedra caliza de Viena (VPDB), seguido de uno de ácido oxálico de 1955 procedente de azúcar de remolacha (OXI). Para el análisis de las muestras de carbones se ha utilizado el patrón OXII de ácido oxálico procedente de un cultivo de remolacha de 1977. El patrón de referencia OXII presenta un  $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ .

En la figura I.3 se muestra el intervalo de valores  $\delta^{13}\text{C}$  correspondientes a algunos materiales naturales respecto al patrón de referencia PDB.

El radiocarbono, debido a su naturaleza radiactiva, se utiliza para datar especímenes. Mientras un ser está vivo incorpora  $^{14}\text{C}$  a su organismo, pero al morir cesa la incorporación y sólo hay desintegración del  $^{14}\text{C}$  hasta su extinción, haciéndose prácticamente indetectable en unos 50.000 años: Este es el motivo por el cual en los materiales fósiles podemos hablar de contenido nulo. En base al porcentaje de  $^{14}\text{C}$  que resta en su organismo se puede conocer la época en la que fue incorporado.

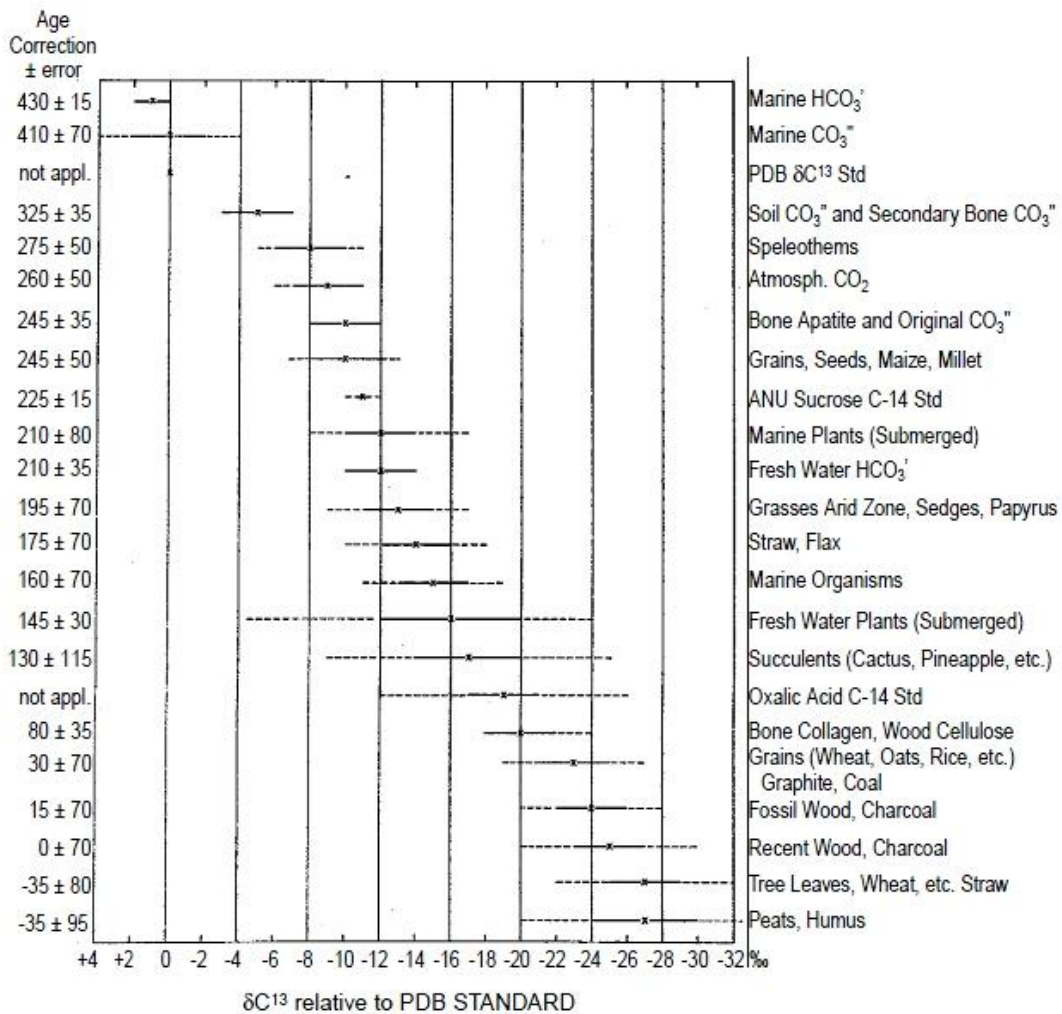


Figura I.3. Valores  $\delta^{13}\text{C}$  correspondientes a algunos materiales respecto al patrón de referencia PDB. (Stuiver and Polach, 1977).

Las técnicas de determinación del contenido de radiocarbono en una muestra son la determinación por centelleo líquido (LSC) o mediante espectrometría de masas (AMS). La muestra, una vez acondicionada adecuadamente, se quema en una cámara de combustión con objeto de que la materia orgánica se transforme en dióxido de carbono.

En la medición con contadores de centelleo líquido (LSC), la muestra se disuelve en benceno, se le añade un líquido centellador y que mide el número de desintegraciones producidas en la muestra [(Krajcar Bronic *et al.*, 2009), (Singleton *et al.*, 2002)]. La técnica de espectrometría de masas con acelerador de partículas (AMS) es el método más extendido. A partir de la muestra en forma de CO<sub>2</sub> se obtiene el carbono puro, es ionizada e introducida en un acelerador de partículas. Dado que cada isótopo de carbono tiene una masa diferente, el ángulo de deflexión es también diferente y es posible medir las concentraciones relativas de cada uno de ellos [(Hämäläinen *et al.*, 2007), (Oinonen *et al.*, 2010)]. Es una técnica con alta precisión y fiabilidad, aparte de la ventaja que supone no depender de la actividad de la muestra, siendo suficiente cantidades de muestra inferiores a 1mg.

Aunque la aplicación más conocida de la utilización del <sup>14</sup>C es la datación, son muchas las aplicaciones que presenta. El conocimiento del contenido del radiocarbono es aplicable en dataciones en arqueología con edades no superiores a 50.000 años. A través del <sup>14</sup>C podemos datar plantas (Piperno, 2015), árboles a partir del estudio de sus anillos [(Kim *et al.*, 2015), (Nakamura *et al.*, 2015), (Patrut *et al.*, 2015)], animales (deMelo *et al.*, 2014), suelos (Miao *et al.*, 2016), episodios geológicos (Nicolussi *et al.*, 2015), civilizaciones [(Batt *et al.*, 2015), (ChongYi *et al.*, 2015), (Janz *et al.*, 2015), (Zhang X. *et al.*, 2015)] y edificios [(Carmine *et al.*, 2015), (Leroy *et al.*, 2015)], entre otros. El estudio de sedimentos (marinos y de otros acuíferos) junto con la datación [(Mellstrom *et al.*, 2015), (Ohkouchi and Eglinton, 2008)] nos permite conocer su proceso de deposición (Collins *et al.*, 2015), establecer el efecto del reservorio marino [(Hua *et al.*, 2015), (Nakamura *et al.*, 2015), (Nakanishi *et al.*, 2015)], y determinar los cambios en el clima en épocas pasadas [(Masse *et al.*, 2006), (Oliveira *et al.*, 2014)]. La influencia de la quema de combustibles fósiles sobre el contenido de radiocarbono atmosférico puede determinarse mediante el análisis de aerosoles [(Dusek *et al.*, 2013), (Szidat *et al.*, 2004)], o de los anillos de los árboles (Rakowski *et al.*, 2010) o a través del estudio del agua de lluvia (Zhang Y. *et al.*, 2015).

También se han desarrollado métodos para cuantificar el contenido de carbono de origen biológico en diferentes productos sólidos y líquidos [(Currie *et al.*, 2000), (Noakes *et al.*, 2005), (Norton and Devlin, 2006), (Oinonen *et al.*, 2010), (Reddy *et al.*, 2008)].



## **II. MATERIALES**



Este estudio incluye la caracterización radiactiva de treinta y tres muestras de carbón, incluyendo carbones vegetales, carbones minerales, briquetas. Se han preparado muestras adicionales resultado de mezclar algunos de los carbones estudiados anteriormente en varias proporciones. Se incluyen los materiales de referencia utilizados en la puesta a punto de procedimientos radioquímicos para las determinaciones por espectrometría de partículas alfa.

### ***II.1. Carbones Vegetales***

El conjunto de carbones elegidos para el estudio ha de ser suficientemente amplio para poder abarcar el mayor número de posible de factores que influyen en las características del producto final. Se han incluido carbones vegetales comercializados en España producidos con diferentes tipos de maderas, procedentes de distintos países, incluyendo carbones nacionales y de importación. Al ser carbones comerciales, no es posible garantizar la ausencia de contaminación con materiales fósiles. Por ello, se han incluido en el estudio carbones fabricados a partir de maderas de varias especies en condiciones controladas. Los carbones han sido fabricados en los laboratorios del ICMC (*Instituto del Corcho, la Madera y el Carbón Vegetal*), garantizando la ausencia de materia fósil en el producto final, o de contaminación cruzada con otros materiales como puede ser tierra del entorno de recogida de los materiales forestales empleados en la producción.

Los carbones vegetales comerciales adquiridos en distintos establecimientos y supermercados nacionales se presentan en la tabla II.1 como carbones comerciales, junto con los carbones vegetales producidos para este estudio en los laboratorios del ICMC (Instituto del Corcho, la Madera y el Carbón) de Extremadura. En la tabla II.1 se muestra la información que facilita el productor de los carbones comerciales sobre el

	<b>CÓDIGO</b>	<b>ESPECIE</b>	<b>PROCEDENCIA</b>	<b>DISTRIBUIDOR</b>
<b>C A R B O N E S  C O M E R C I A L E S</b>	M-43-08	Peral	Extremadura (España)	ICMC
	M-47-08	Cepa	Tunez	ICMC
	M-48-08	Coco		ICMC
	M-49-08	Pino (Piñas)	Extremadura (España)	ICMC
	M-54-08	Olivo	Tunez	ICMC
	M-55-08	Tamarix	Tunez	ICMC
	M-56-08	Alcornoque	Extremadura (España)	ICMC
	M-14-11		Olivenza (España)	Donta Jian s.l. "China Town"
	M-15-11		Valverde de Leganes (España)	Hiperbazar el Gran Chino
	M-16-11	Poda de Encina, Pino, Alcornoque y Eucalipto		El Arbol
	M-17-11	Lampacho, Kurupaý y algarrobo blanco	Paraguay	Carrefour
	M-18-11	Aspidosperma quebracho blanco y Bulnesia Sarmientoi	Paraguay	Mercadona
	M-37-11	Poda	Salamanca (España)	El Corte Ingles
	M-54-11		España	Alcampo
	M-79-11		España	Francisco Herrera Campos
	M-125-11	Carbón Aglomerado	Zaragoza (España)	Ferretería Sto. Domingo
	M-126-11	Leñas tropicales seleccionadas	Paraguay	Carrefour
	<b>C A R B O N E S  I C M C</b>	M-232-10	Haya	Ucrania
M-233-10		Pino Tea	Florida	ICMC
M-234-10		Pino Rojo	Suecia	ICMC
M-235-10		Pino Rojo	Letonia	ICMC
M-236-10		Roble	Ucrania	ICMC
M-237-10		Roble	Montes Apalaches (USA)	ICMC
M-134-09		Pino	Extremadura (España)	ICMC
M-135-09		Pino	Extremadura (España)	ICMC
M-136-09		Encina	Extremadura (España)	ICMC
M-137-09		Encina	Extremadura (España)	ICMC

Tabla II.1. Carbones vegetales utilizados como materiales de estudio.



origen de las maderas que forman el carbón y los materiales que lo componen. En los carbones de fabricación controlada se muestra siempre la madera utilizada y la procedencia de dicha madera.

Durante la fabricación de carbones en el ICMC se estableció el siguiente protocolo. La materia prima, en este caso madera procedente de varios países, se introduce dentro de un reactor cerrado y este a su vez dentro de una mufla Hobersal (Figura II.1). El reactor tiene una salida de gases conectada a un sistema de recogida de alquitranes, que se condensan al enfriarse los gases y se recogen en una bandeja para su posterior tratamiento como residuo. En la mufla se establece una rampa programable de 10°C de temperatura cada minuto hasta alcanzar 500°C manteniendo el *plateau* durante 3 horas hasta completar el proceso de pirólisis. Se dejó enfriar el carbón mediante rampas de bajada de 100°C para el enfriamiento progresivo. Una vez frío, los trozos de carbón fueron triturados en molinos de mandíbulas a un tamaño inferior a 1 mm. Posteriormente, se continúa con el triturado en un molino ultracentrífugo de rotor de dientes Retsch, donde se alcanzan velocidades elevadas que hace que los granos se rompan por colisión, fraccionando la muestra clasificada según el tamaño de grano, en función del tamiz utilizado. Una vez frío, el carbón está seco, pero durante el proceso de triturado y homogeneización puede llegar a adquirir una humedad ambiental del 1%. Para eliminar toda humedad existente se hace un posterior secado en una estufa a 105°C.

## ***II.2. Carbones minerales y briquetas***

En la tabla II.2 se describen las muestras de carbón mineral de diferentes rangos incluidas en el estudio, que fueron cedidas por el INCAR-CSIC (*Instituto Nacional del*

a)



b)



Figura II.1. Fabricación de carbones en condiciones controladas: a) Reactor con dedo para salida de gases, b) Horno Hobersal con reactor cerrado en su interior.

	CÓDIGO	ESPECIE	PROCEDENCIA	DISTRIBUIDOR
<b>Carbones Minerales</b>	M-144-08	Antracita	Asturias (España)	INCAR-CSIC
	M-145-08	Lignito	Asturias (España)	INCAR-CSIC
	M-146-08	Carbón bituminoso	Asturias (España)	INCAR-CSIC
<b>Briquetas</b>	M-231-10	Carbón vegetal	China	ICMC
	M-38-11	Lignito	Alemania	El Corte Ingles

Tabla II.2. Carbones minerales y briquetas analizadas.

*Carbón*). Algunas de estas muestras se utilizaron para preparar posteriormente mezclas con carbones vegetales.

También se incluyó el análisis de dos briquetas para uso en barbacoas de especial interés. Este tipo de briquetas son fabricadas normalmente a partir de polvo de carbón vegetal, ligado con aglutinantes orgánicos derivados de los cereales como harinas. La muestra M-231-10 se incluyó en el estudio a petición de una empresa española de comercialización de carbones de exportación. La M-38-11 se incluyó por estar fabricada a partir de carbón mineral.

### ***II.3. Mezclas de carbones vegetales y minerales***

Se prepararon mezclas de carbones vegetales y minerales para determinar por espectrometría de masas la fracción de carbono moderno presente en las muestras de composición conocida. El objetivo era comprobar que los porcentajes de carbono moderno obtenidos coincidían con los esperados teóricamente. Al analizar alícuotas menores de 1 mg, la representatividad de dicha alícuota influirá definitivamente en la calidad de los resultados obtenidos.

Se entiende por mezcla una operación unitaria cuyo objetivo es tratar a dos o más componentes de forma que cada unidad, ya bien sea partícula o molécula, de uno de los componentes contacte lo más posible con los demás. La mezcla de sólidos es compleja y en el caso de polvos, se añade el hecho de que puede haber diferencias en forma, tamaño y densidad de las partículas de dos o más sustancias diferentes. Sin embargo, la homogeneidad de la mezcla es crucial porque influirá directamente en la representatividad de la alícuota analizada, especialmente en las de pequeño tamaño, como es el caso de las determinaciones por espectrometría de masas donde la cantidad de muestra analizada es inferior a 1 mg.

Hemos tenido en cuenta en el mezclado de carbones la influencia del tamaño de partícula, densidad y proporción de los componentes de la mezcla. Se han realizado experiencias con muestras de tamaños de partículas distintos, 500  $\mu\text{m}$  y 120  $\mu\text{m}$ . Los rangos de densidades de los carbones estudiados fueron de 0,13 a 0,71  $\text{g}/\text{m}^3$  en carbones vegetales y de 0,75 a 1,18  $\text{g}/\text{m}^3$  en carbones minerales. Esta diferencia de densidades podría favorecer la movilidad diferencial de las partículas provocando la segregación de los componentes de la mezcla, y disminuir su estabilidad. Cabe esperar que la influencia de este factor es menor que la del tamaño de grano de las fracciones mezcladas.

Por último, se han seguido dos procedimientos de homogeneización diferentes teniendo en cuenta que dicho procedimiento puede llegar a tener gran importancia en las mezclas en las que las proporciones de los carbones son muy distintas. Para valorar la influencia de los factores mencionados en el resultado final, se realizaron dos ensayos diferentes.

La tabla II.3 recoge las muestras preparadas, con las densidades de los carbones implicados y las proporciones de los carbones en cada mezcla. En el primer ensayo se preparó una tanda de mezclas de un carbón vegetal de pino y una antracita de densidades distintas. El procedimiento de preparación de las muestras se realizó por pesada de los carbones a mezclar, adición progresiva del carbón más abundante al menos abundante con agitación del bote contenedor de la mezcla para facilitar la homogenización hasta completar la masa total de 10 g de mezcla. En el segundo ensayo, se prepararon dos tandas de muestras de distintas proporciones. En la primera tanda se mezclaron carbón vegetal de encina con antracita, ambos de densidades distintas. En la segunda tanda se mezcló el mismo carbón de encina con carbón bituminoso, ambos de densidades parecidas. En ambos casos, el tamaño de grano de las fracciones de carbones mezcladas fue inferior a 120  $\mu\text{m}$ .

	MUESTRA	COMPONENTES		V:M (%)
		Vegetal	Mineral	
<b>Ensayo 1</b>	UEX1		Antracita <sup>1</sup> (M-144-08)	0:100
	UEX2	Pino <sup>2</sup> (M-234-10)		100:0
	UEX3	Pino <sup>2</sup> (M-234-10)	Antracita <sup>1</sup> (M-144-08)	90:10
	UEX4	Pino <sup>2</sup> (M-234-10)	Antracita <sup>1</sup> (M-144-08)	80:20
	UEX5	Pino <sup>2</sup> (M-234-10)	Antracita <sup>1</sup> (M-144-08)	70:30
<b>Ensayo 2</b>	UEX13-X01	Encina <sup>3</sup> (M-136-09)	Antracita <sup>1</sup> (M-144-08)	90:10
	UEX13-X02	Encina <sup>3</sup> (M-136-09)	Antracita <sup>1</sup> (M-144-08)	70:30
	UEX13-X03	Encina <sup>3</sup> (M-136-09)	Antracita <sup>1</sup> (M-144-08)	50:50
	UEX13-X04	Encina <sup>3</sup> (M-136-09)	Antracita <sup>1</sup> (M-144-08)	30:70
	UEX13-X05	Encina <sup>3</sup> (M-136-09)	Antracita <sup>1</sup> (M-144-08)	10:90
	UEX13-X06	Encina <sup>3</sup> (M-136-09)	c. bituminoso <sup>4</sup> (M-146-08)	90:10
	UEX13-X07	Encina <sup>3</sup> (M-136-09)	c. bituminoso <sup>4</sup> (M-146-08)	70:30
	UEX13-X08	Encina <sup>3</sup> (M-136-09)	c. bituminoso <sup>4</sup> (M-146-08)	50:50

<sup>1</sup> 1,18 g/m<sup>3</sup>, <sup>2</sup> 0,15 g/m<sup>3</sup>, <sup>3</sup> 0,62 g/m<sup>3</sup>, <sup>4</sup> 0,77 g/m<sup>3</sup>

Tabla II.3. Composición de las mezclas de carbones vegetales y minerales preparadas de forma controlada en nuestro laboratorio. V:M(%) es la relación entre los porcentajes de carbón vegetal frente al mineral en la mezcla.

Se realizaron muestras mezcla con un total de 10 g, siendo la menor cantidad utilizada 1 g de uno de los carbones. Se parte de 1 g de cada carbón que se mezcla y se homogeniza por agitación. A los 2 g de mezcla se le añade la misma cantidad de masa (2 g) de uno de los carbones y se agita de nuevo, teniendo una masa total 4 g. A continuación se añaden 4 g del otro carbón o el mismo dependiendo del tipo de mezcla. Así hasta completar los 10 g. Entre cada paso se realiza homogenización mediante agitación.

#### II.4. Materiales de Referencia

Se han analizado dos materiales de referencia para evaluar los resultados obtenidos con los procedimientos radioquímicos desarrollados para el análisis de carbones por espectrometría de partículas alfa.

El material IAEA-2008-03 es una matriz de fosfoyeso procedente de la IAEA (*International Atomic Energy Agency*) que presenta valores de referencia para las concentraciones de actividad (Bq/kg) de los radionúclidos  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  y  $^{210}\text{Pb}$ .

El material de referencia SRM1632D es un carbón bituminoso procedente del NIST (*National Institute of Standards and Technology*) con valores certificados de las fracciones másicas del torio y del uranio presente en la muestra, además de otros elementos traza (Anexo II).

En la Tabla II.4 se muestran los valores certificados para isótopos de uranio y torio de ambos materiales mostrando los radionúclidos que son de interés para nuestro estudio.

	Radionuclido	Valor de referencia	
		mg/Kg	Bq/Kg
<b>IAEA-2008-03</b>	$^{238}\text{U}$		120,0 (55)
	$^{234}\text{U}$		120,0 (45)
	$^{230}\text{Th}$		211,0 (45)
<b>SRM1632D</b>	Uranio	0,517 (12)	$^{238}\text{U}$ 6,4 (3)*
	Thorio	1,428 (35)	$^{232}\text{Th}$ 5,8(3)*

\*Calculado en este trabajo.

Tabla II.4. Concentración de actividad (Bq/Kg) en los materiales de referencia.

### **III. MÉTODOS**





El protocolo establecido para la determinación del contenido radiactivo en carbones arranca con la medida de todas las muestras por espectrometría de radiación gamma por ser una técnica no destructiva, con un tratamiento inicial de la muestra sencillo, y permitir realizar en una sola medida un estudio multisotópico de la muestra. En primer lugar se han seleccionado los isótopos de interés en nuestro estudio, basándonos en medidas previas realizadas en nuestro laboratorio, que son coincidentes con los más utilizados en la bibliografía [(Álvarez Álvarez and Dopico Vivero, 1998), (Grammelis *et al.*, 2006), (Karangelos *et al.*, 2004), (Seddeek *et al.*, 2005), (Zivotic *et al.*, 2008)].

Se han determinado las concentraciones de actividad de los isótopos  $^{226}\text{Ra}$  -de la serie natural del  $^{238}\text{U}$ -,  $^{228}\text{Ra}$ , y  $^{228}\text{Th}$  -de la serie natural del  $^{232}\text{Th}$ - y  $^{40}\text{K}$  por espectrometría de radiación gamma, junto con los de origen antropogénico  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{134}\text{Cs}$ .

Las emisiones más intensas que presentan los radionuclidos  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  y  $^{230}\text{Th}$  son todas inferiores a 70 KeV, teniendo en cuenta la poca actividad y el alto fondo, es muy difícil cuantificarlas. La determinación de estos isótopos se realizó por espectrometría de partículas alfa como se comentará en el apartado III.2.

En la figura III.1, se muestran las series naturales de  $^{238}\text{U}$  y  $^{232}\text{Th}$  subrayando en rojo y azul los isótopos determinados por espectrometría de radiación gamma y de partículas alfa respectivamente. La concentración de actividad de  $^{228}\text{Th}$  fue determinada por ambas técnicas.

Como se describe en capítulo II, las muestras fueron acondicionadas en el ICMC (Instituto del Corcho, la Madera y el Carbón vegetal), y enviadas al laboratorio de la Universidad de Extremadura para su análisis. Para las medidas por espectrometría de radiación gamma, se utilizaron fracciones de muestra seca con tamaño de grano inferior a 500  $\mu\text{m}$  que fueron introducidas en recipientes tipo Marinelli. Para la determinación por espectrometría de partículas alfa fue necesario que la fracción analizada presentase un tamaño de grano inferior a 120  $\mu\text{m}$  con el fin de garantizar la disolución de la muestra durante el tratamiento radioquímico previo a la preparación de la fuente.

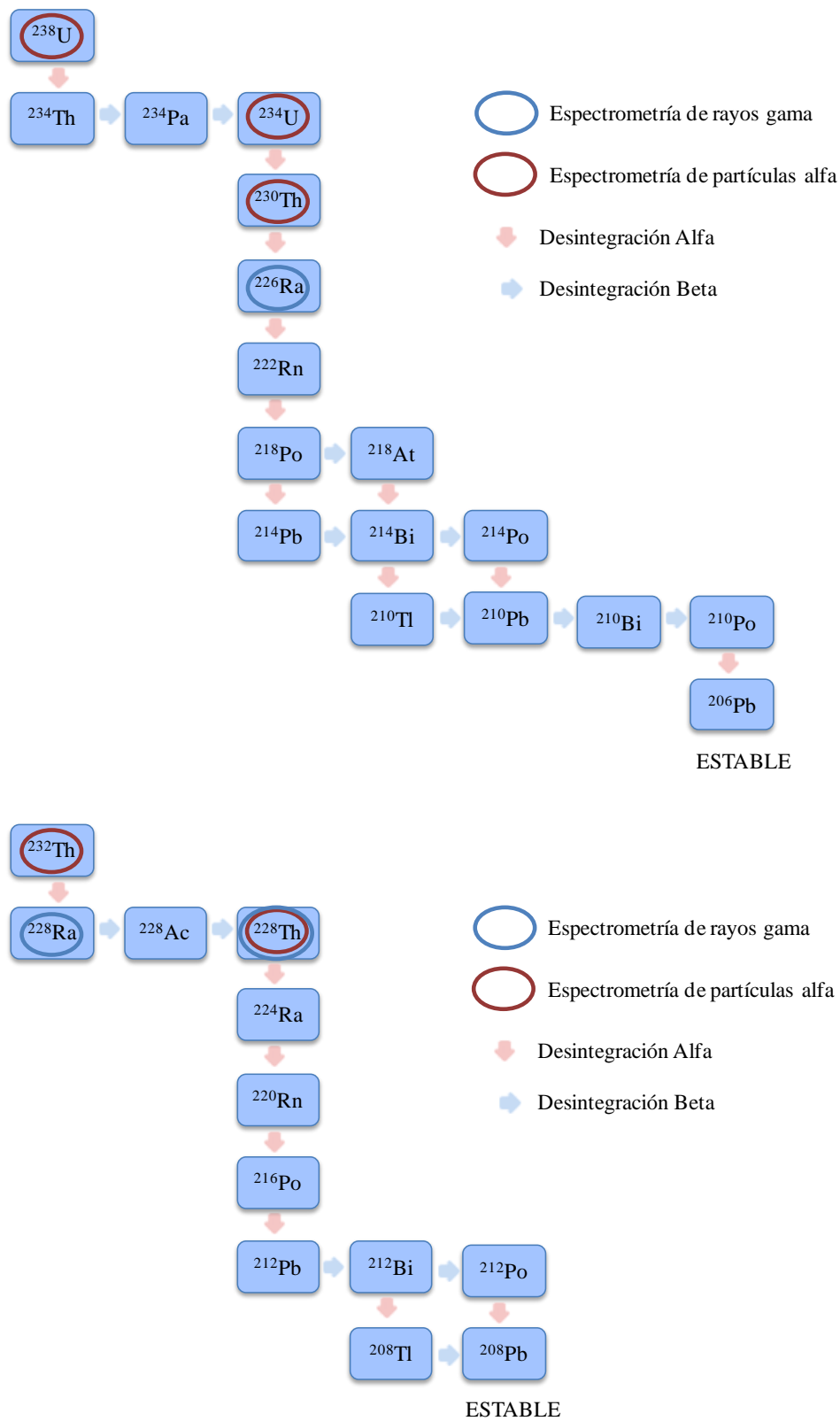


Figura III.1. Series radiactivas naturales del  $^{238}\text{U}$  y del  $^{232}\text{Th}$ .

### III.1. Espectrometría de radiación gamma

Es una técnica no destructiva que con una preparación de muestras muy sencilla permite el análisis simultáneo de varios elementos, constituyendo una herramienta imprescindible en la caracterización radiológica de materiales.

Las medidas se realizaron con un detector HpGe tipo p (modelo 7229P-7500-2020) de la marca CANBERRA, con una eficiencia relativa del 20% y una resolución de 2.0 keV en 1332 keV (Figura III.2). La geometría de medida de las muestras fue tipo Marinelli de volumen 1200 o 320 cm<sup>3</sup> dependiendo de la cantidad disponible de muestra (Figura III.3). Todos los recipientes se llenaron por igual con el fin de tener en todas las muestras el mismo volumen y poder facilitar el proceso de calibración en eficiencia del sistema de medida. Las muestras fueron colocadas encima del detector, y el tiempo de medida de todos los espectros fue de 72000 s.



Figura III.2. Detector HpGe tipo p de la marca CANBERRA y electrónica asociada.



Figura III. 3. Geometrías Marinelli utilizadas para la medida por espectrometría de radiación gamma.

Para el cálculo de los resultados se tienen en cuenta las correcciones de tiempo muerto (inferiores al 1%), sin embargo, las pérdidas estadísticas de conteo son generalmente insignificantes debido a las concentraciones de baja actividad en las muestras. La determinación de las concentraciones de actividad de  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  y  $^{228}\text{Th}$  se realizaron a través de la medida de las emisiones de sus hijos suponiendo equilibrio radiactivo. Para ello, las fuentes fabricadas fueron selladas con cinta aislante 40 días antes de su medida para evitar el escape de los isótopos  $^{222}\text{Rn}$  y  $^{220}\text{Rn}$ , garantizando el equilibrio secular a lo largo de la cadena de desintegración durante la medida. En la tabla III.1, están incluidas todas las emisiones estudiadas, estando marcadas en **negrita** las utilizadas para la cuantificación de los isótopos de interés, donde  $E_i$  e  $I_{E_i}$  representan respectivamente la energía de los fotones emitidos y la probabilidad de emisión de un fotón con la energía  $E_i$  por cada desintegración radiactiva de la fuente.

La actividad estimada a partir los fotones emitidos a la energía  $E_i$  se determina mediante la ecuación (Debertin y Helmer, 1988):

$$A(E_i) = \frac{N}{I_{E_i} t \varepsilon_i} C \quad (3.1)$$

donde  $N$  es el número de cuentas netas en el pico  $i$ ,  $I_{E_i}$  la probabilidad de emisión de un fotón con energía  $E_i$ ,  $t$  el tiempo de medida de la muestra,  $\varepsilon_i$  la eficiencia absoluta en el pico  $i$  y  $C$  es el producto de los coeficientes de corrección debidos al decaimiento radiactivo antes y durante la medida, que son el efecto debido a suma por coincidencias, a sumas aleatorias y a las pérdidas de cuentas por saturación.

Isótopo determinado	Isótopo	$E_i$ (KeV)	$I_{Ei}$
$^{228}\text{Ra}$	$^{228}\text{Ac}$	338,32	0,1127
	<b><math>^{228}\text{Ac}</math></b>	<b>911,204</b>	<b>0,258</b>
	$^{228}\text{Ac}$	964,766	0,0499
	$^{228}\text{Ac}$	968,971	0,158
$^{228}\text{Th}$	<b><math>^{212}\text{Pb}</math></b>	<b>238,632</b>	<b>0,433</b>
	$^{208}\text{Tl}$	583,191	0,845
	$^{208}\text{Tl}$	2614,533	0,99
	$^{212}\text{Bi}$	727,33	0,0658
	$^{212}\text{Bi}$	785,37	0,01102
	$^{212}\text{Bi}$	1620,5	0,0149
$^{226}\text{Ra}$	$^{226}\text{Ra}$	186,211	0,0359
	<b><math>^{214}\text{Bi}</math></b>	<b>609,312</b>	<b>0,461</b>
	$^{214}\text{Bi}$	1120,287	0,151
	$^{214}\text{Bi}$	1764,494	0,154
	$^{214}\text{Pb}$	295,224	0,193
	$^{214}\text{Pb}$	351,932	0,376
$^{40}\text{K}$	<b><math>^{40}\text{K}</math></b>	<b>1460,83</b>	<b>0,11</b>
$^{137}\text{Cs}$	<b><math>^{137}\text{Cs}</math></b>	<b>661,657</b>	<b>0,851</b>
$^{134}\text{Cs}$	$^{134}\text{Cs}$	569,331	0,1538
	$^{134}\text{Cs}$	604,721	0,9762
	<b><math>^{134}\text{Cs}</math></b>	<b>795,864</b>	<b>0,8553</b>

Tabla III.1. Emisiones gamma estudiadas para la determinación de concentración de actividad por espectrometría de radiación gamma.

Para determinar la concentración de actividad de  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  y  $^{137}\text{Cs}$  se dividió la actividad calcula mediante la expresión (3.1) por la cantidad de masa de la muestra medida.

La actividad mínima detectable (AMD) es la actividad asociada una tasa de recuento superior a la del fondo, pudiendo asegurar con el 95% de confianza que el conteo no procede de fluctuaciones del fondo. En el cálculo de la  $AMD(E_i)$  de cada muestra (3.2) influye el área neta asociada al espectro de fondo ( $A_{\text{NetaFondo}}$ ) que es

medido el mismo tiempo que la muestra eligiendo para su cálculo el mismo número de canales que los considerados para el cálculo de la actividad de la emisión correspondiente en el espectro de la muestra (Debertin and Helmer, 1988):

$$AMD(E_i) = \frac{5,4 + 3,3\sqrt{2 \times A_{NetaFondo}}}{T \times \varepsilon_i \times I_{E_i} \times m} \quad (3.2)$$

donde  $T$  representa el tiempo de medida del espectro de fondo,  $\varepsilon_i$  eficiencia de detección para el fotón de energía  $E_i$ ,  $I_{E_i}$  la probabilidad de emisión de un fotón con la energía  $E_i$  por cada desintegración radiactiva de la fuente y  $m$  la masa de la muestra.

La eficiencia incluida en la expresión (3.1) se refiere a la eficiencia absoluta en el pico de absorción total que viene dada por el cociente entre el número de fotones que depositan toda su energía en el volumen activo del detector, y el número de fotones generados por la fuente en todo el ángulo sólido  $4\pi$  sr (Cornejo Díaz, 2009).

El valor de la eficiencia depende de la energía de la radiación gamma, del detector y de la fuente radiactiva. En el caso del detector, hay que tener en cuenta el material, la configuración y dimensiones del mismo mientras que en el caso de la fuente radiactiva influyen su material, densidad, configuración y dimensiones. Por todo ello, es necesario realizar una calibración de la eficiencia del sistema de medida previa a la determinación de la actividad de la fuente.

La calibración de eficiencia se realiza mediante la medida de fuentes de referencia de actividad conocida. La fuente patrón deberá ser de dimensiones geométricas, densidad y composición química similar a la muestra en estudio. La calibración se realizará utilizando valores discretos de energía que se ajustan analíticamente permitiendo estimar los valores de la eficiencia para cualquier valor de la energía mediante interpolación en la curva de calibración.

Ya que nuestras muestras son carbones con densidades muy diferentes, tendríamos para cada fotón, diferentes atenuaciones según la densidad de la muestra considerada y también diferente a la atenuación experimentada para la fuente de calibración (Jurado Vargas *et al.*, 2002). El amplio rango de densidades a reproducir en los patrones requeriría un número elevado de patrones a preparar, y utilizando un procedimiento complicado teniendo en cuenta que se trata de muestras sólidas. Por tanto este procedimiento sería costoso económicamente y muy tedioso.

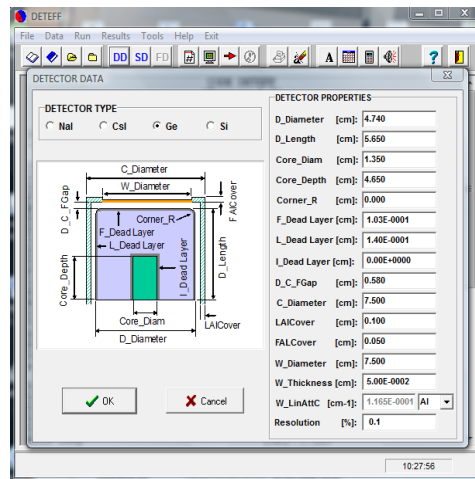
Como alternativa a la utilización de un alto número de patrones de calibración, se ha utilizado un *método de transferencia de eficiencia*. (Jurado Vargas *et al.*, 2003), que nos permite conocer la eficiencia del patrón adecuado a la muestra, partiendo de un patrón disponible con la misma geometría. Este procedimiento ahorra tiempo y recursos, y tiene la ventaja de que muchas de las imprecisiones en los datos del detector se minimizan gracias a la simulación por Monte Carlo (Vidmar *et al.*, 2010).

En la figura III.4 se muestra el programa DETEFF para el cálculo de eficiencias de detección en sistemas de espectrometría de radiación gamma, empleando la simulación estadística de los procesos físicos que tienen lugar en el sistema fuente – detector, utilizando para la aplicación el código de simulación Monte Carlo, y que ha sido ampliamente utilizado para la evaluación de la eficiencia en los detectores de radiación gamma coaxiales (Cornejo Díaz y Jurado Vargas, 2010). DETEFF está diseñado en lenguaje PASCAL, incluye detectores de NaI, CsI, Ge y Si, y fuentes en geometrías puntuales, cilíndricas, de prismas rectangulares, planas y del tipo Marinelli, con energías en el rango de 10 – 2000 keV (Cornejo Díaz, 2009).

Al no contar con un patrón de calibración semejante a la muestra a analizar, necesitaremos establecer las equivalencias partiendo de la muestra patrón con la que se cuente. El primer paso consiste en calibrar en eficiencia la fuente patrón. En nuestro caso es una muestra de agua enriquecida con una solución con  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{109}\text{Cd}$ ,  $^{57}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{60}\text{Co}$  con geometría Marinelli de  $1200\text{ cm}^3$  y otra semejante de  $320\text{ cm}^3$ . Así tendremos una eficiencia real para una densidad  $d=1$  para ambas geometrías utilizadas. Simulamos por Monte Carlo las eficiencias para cada una de las densidades de las muestras de carbón y para un carbón imaginario de densidad  $d=1$ , para evaluar la relación entre las eficiencias de las muestras y de la muestra de calibración, para cualquier energía del fotón. Las simulaciones se realizan específicas para las características del detector de germanio utilizado para medir las muestras patrón y los carbones a analizar. También se introducen las características de densidad y geometría de cada muestra. Las eficiencias simuladas para cada densidad se dividen por la eficiencia simulada para densidad  $d=1$  y, finalmente, se multiplica por la eficiencia experimental dada por la medida de la fuente de calibración (Figura III.5).

Una descripción más detallada del método de transferencia eficiencia aquí seguido se hace en el trabajo por Jurado Vargas *et al* (2003).

a)



b)

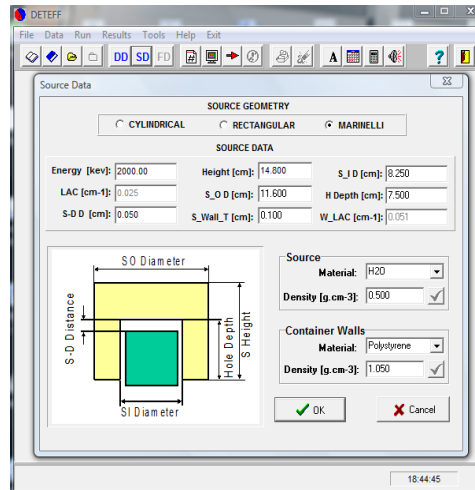


Figura III.4. Ventanas del interfaz de DETEFF. a) Entrada de datos del detector. b) Entrada de datos de la muestra.

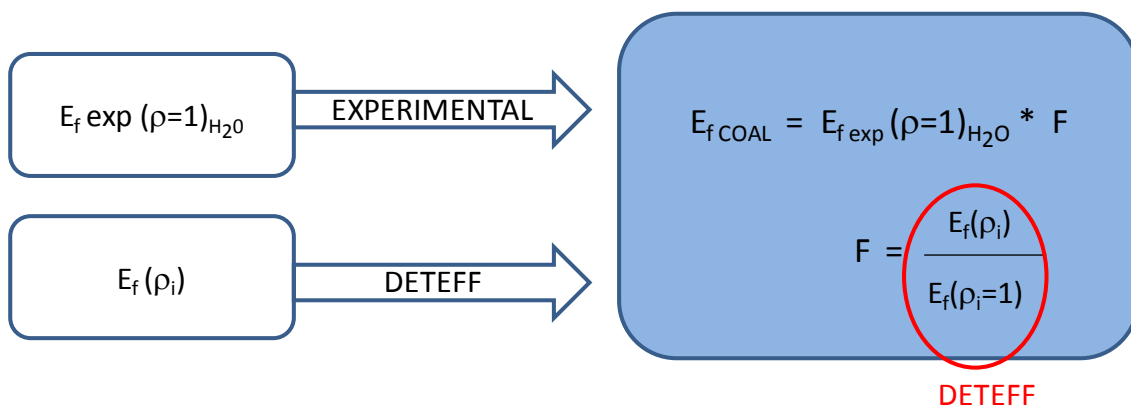


Figura III.5. Procedimiento de transferencia de eficiencias.



### III.2.- Espectrometría de partículas alfa

La determinación de las concentraciones de actividad de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$  y  $^{232}\text{Th}$  se ha realizado mediante espectrometría de partículas alfa, debido a las dificultades para su determinación mediante espectrometría de radiación gamma. También se ha determinado la concentración de actividad de  $^{228}\text{Th}$ . Aunque pueden parecer especialmente tediosos los procedimientos radioquímicos complejos para separar y purificar los radionúclidos de interés de otros presentes en la muestra que pudieran interferir durante la medida, el bajo fondo asociado a la detección con detectores de semiconductor tipo PIPS permite realizar estudios en muestras con muy bajo nivel de actividad con una alta precisión. Esta técnica se aplica especialmente cuando se busca la composición isotópica del material.

La presencia de elementos en cantidades traza, tales como transuránidos, en los carbones puede representar un riesgo desde el punto de vista ambiental. La determinación de dichas trazas requiere de una disolución total de la muestra, dado que los transuránidos forman compuestos estables tanto con la materia orgánica como inorgánica. La determinación de los isótopos de uranio y torio se realizó secuencialmente a partir de la misma alícuota de muestra. Esto es necesario cuando se calculan las relaciones isotópicas asociadas a procesos de equilibrios radiactivos, además de ahorrar tiempo y recursos.

La adición de trazadores isotópicos de actividad conocida al principio de una determinación, que presenten el mismo comportamiento químico que los isótopos determinados por espectrometría de partículas alfa, permite cuantificar las pérdidas de actividad durante el proceso radioquímico hasta obtener la muestra para la medida. Este es el rendimiento químico  $R_q$ .

$$R_q = \frac{C_{NetasMuestra}}{T \times \varepsilon \times A_{Trazador}} \quad (3.3)$$

siendo  $C_{NetasMuestra}$  son las cuentas detectadas procedentes de la muestra, habiendo restado las procedentes del fondo del sistema de detección,  $T$  el tiempo de medida de la muestra,  $\varepsilon$  la eficiencia del detector y  $A_{Trazador}$  la actividad del trazador añadida a la muestra al principio del procedimiento. La eficiencia de detección  $\varepsilon$  se calcula a través de una muestra patrón con actividad conocida  $A_{Patrón}$ , a partir de la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = \frac{C_{NetasPatrón}}{T \times A_{Patrón}} \quad (3.4)$$

donde  $C_{NetasPatrón}$  son las cuentas detectadas procedentes del patrón de calibración, habiendo restado las procedentes del fondo del sistema de detección,  $T$  el tiempo de medida de la muestra patrón y  $A_{Patrón}$  la actividad del patrón de calibración.

Una vez calculado, podemos hacer las correcciones necesarias para obtener la actividad presente en la muestras al inicio de la determinación. La concentración de actividad de cada radionúclido se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$A = \frac{C_{NetasMuestra}}{T \times \varepsilon \times R_q \times m} \quad (3.5)$$

siendo  $m$  la masa de la muestra analizada.

La actividad mínima detectable ( $AMD$ ) se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$AMD = \frac{5,4 + 3,3\sqrt{2 \times C_{NetaFondo}}}{T \times \varepsilon \times R_q \times m} \quad (3.6)$$

donde  $C_{NetaFondo}$  son las cuentas detectadas procedentes del fondo del sistema de detección.

Los procedimientos utilizados permiten obtener de una misma alícuota, muestras separadas de uranio y torio, por ello la elección de los trazadores más idóneos es primordial para evitar posibles interferencias en la medida con los isótopos estudiados. En las determinaciones de uranio se utilizó  $^{236}\text{U}$  como trazador. La presencia de  $^{228}\text{Th}$  en la cadena de desintegración del  $^{232}\text{U}$  dificultaría la determinación del  $^{228}\text{Th}$  en las muestras de torio, lo que hace recomendable evitar el uso de  $^{232}\text{U}$  como trazador en este caso. El trazador utilizado para las determinaciones de los isótopos de torio es el  $^{229}\text{Th}$  que no presenta ningún hijo en común con ninguno de los radionúclidos estudiados, y sus energías no interfieren con las de los isótopos estudiados. Las cantidades añadidas de cada trazador en cada muestra son: 57,3(4) mBq de  $^{236}\text{U}$  y 27,4(2) mBq de  $^{229}\text{Th}$ .

El procedimiento a aplicar, para realizar la extracción de los diferentes isótopos de uranio y torio en muestras sólidas, como son los carbones, consta de tres etapas: disolución de la muestra, separación y purificación, y preparación de la fuente para la

medida. Es fundamental la completa disolución de la muestra para evitar cualquier pérdida de actividad en un posible residuo insoluble o en partículas coloidales.

A continuación describimos los resultados obtenidos con dos procedimientos para la disolución de carbones, uno basado en la lixiviación ácida de la muestra en placa calefactora, y el otro basado en la digestión mediante calentamiento con microondas. El resto de etapas son comunes independientemente del proceso de digestión elegido. Ambos procedimientos se muestran esquematizados en la figura III.6.

### III.2.1 Lixiviación

El procedimiento seguido se basa en el procedimiento propuesto por Salmón *et al.*, 1984, comenzando con un ataque de la muestra con HNO<sub>3</sub> (65%) y HCl (37%) siguiendo las siguientes etapas:

- Se toma una alícuota de 2 g de la muestra de carbón, se añaden 50 mL de HNO<sub>3</sub> (65%).
- Se agita en una placa calefactora durante una hora, para una completa homogenización, y se lleva a sequedad.
- El residuo se calcina en una estufa mufla a 450°C durante 12 horas (Figura III.7).
- Las cenizas resultantes se disuelven en 40 mL de HCl (37%), se añaden los trazadores (<sup>236</sup>U y <sup>229</sup>Th) y se deja reposar durante al menos ocho horas para una homogeneización completa.
- La mezcla se lleva a sequedad en un vaso cubierto con un vidrio de reloj.
- Se añade HNO<sub>3</sub> (65%) limpiando bien las paredes y el vidrio de reloj (entre 20 y 40 mL de volumen de ácido) y se lleva a sequedad.

En el método propuesto por Salmon *et al.*, 1984, si las cenizas resultantes del paso de calcinación en la mufla contienen residuos insolubles que no eliminase el ácido clorhídrico, dicho residuo deberá ser tratado con HNO<sub>3</sub> y HF. Las muestras, con un tamaño de grano inferior a 0.25 mm no presentaron residuos insolubles tras la calcinación.

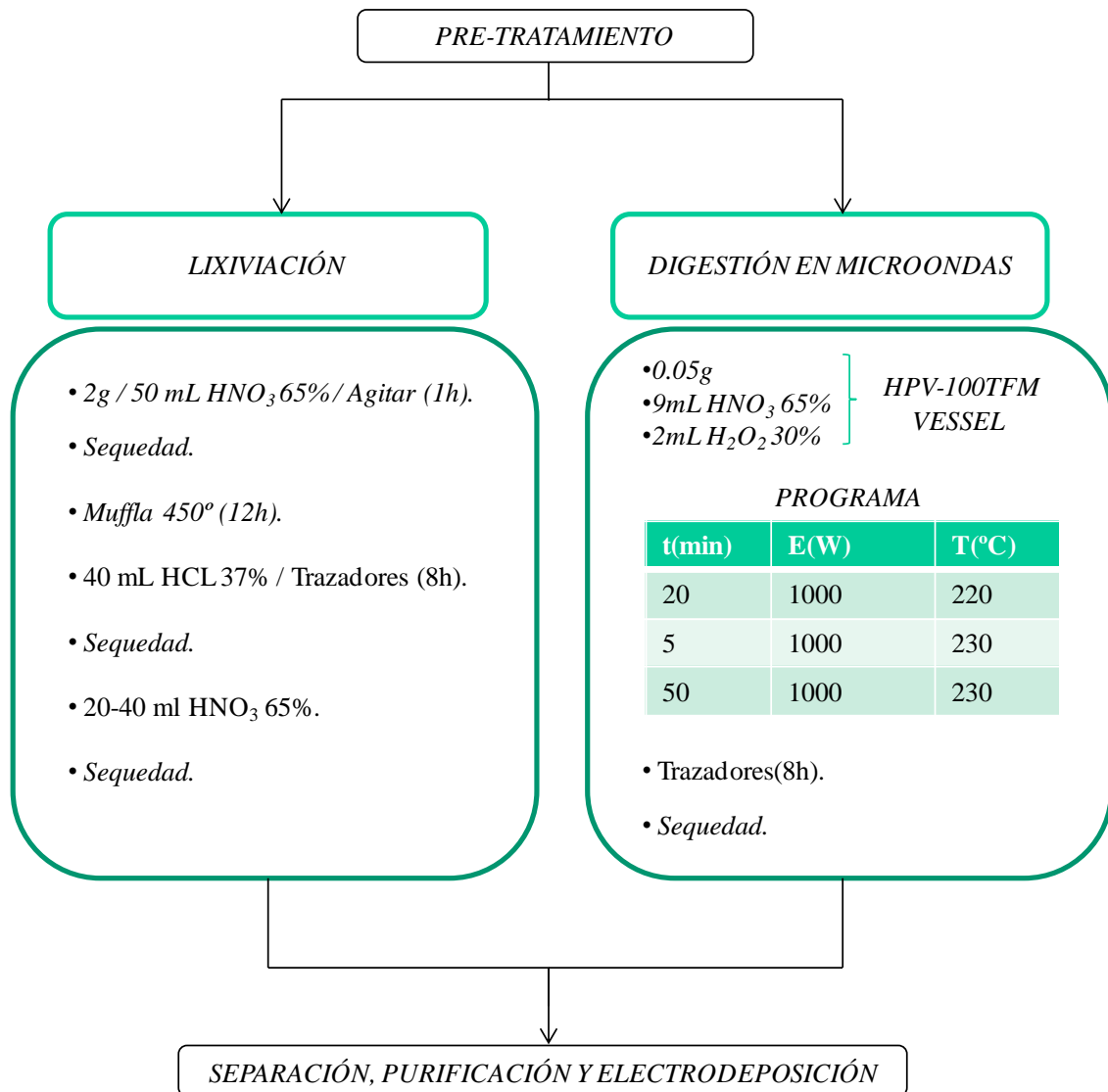


Figura III.6. Procesos de lixiviación y de digestión en una estación de microondas.



Figura.III.7. Muestra de carbón tras la calcinación en la mufla.

### *III.2.2 Digestión por calentamiento con microondas*

El proceso de digestión se realiza en una estación de microondas ETHOS Touch Control con control automático de temperatura con 10 vasos de teflón cerrados (HPV-100 TFM). La digestión en vaso cerrado conduce al aumento en la eficiencia de la digestión por la acción conjunta de la temperatura y la presión. En primer lugar, utilizamos un programa establecido para digestión de muestras de carbón en el manual de usuario Ethos TC de la estación de microondas, con el cual. Dependiendo del tipo de carbón analizado obteníamos residuos insolubles al final del proceso. Por ello, diseñamos un programa específico, aplicable tanto a muestras de carbón vegetal como a muestras de carbón mineral, obteniendo digestiones limpias de residuos.

En la tabla III.2 se muestran varios procedimientos descritos en la bibliografía que se utilizan para la digestión de carbones o materiales sólidos en microondas. En cada procedimiento se muestra el material de aplicación, los ácidos utilizados y sus cantidades, el número de digestiones, la temperatura alcanzada en las mesetas.

Debido a las características de las muestras de carbón, como la dureza de algunas de ellas, se limitó la cantidad de muestra analizada a 0,5 gramos repartidos en los diez vasos del rotor. Cantidades superiores dieron lugar a digestiones incompletas con residuo final.

El protocolo inicial utilizado en las digestiones incluye los siguientes pasos:

- Mezcla de ácidos por vaso: 7 mL de HNO<sub>3</sub> (65%) y 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%).
- Programa con una rampa de subida hasta 220°C de 15 min de duración y una etapa de meseta en los 220°C durante otros 15 min.

Dicho procedimiento se aplicó al estudio de muestras de carbón vegetal y mineral tamizadas a un tamaño de grano de 0,25mm, obteniendo digestiones incompletas con residuos de tonalidades de negruzcas a blanquecinas dependiendo del carbón analizado. La primera modificación se realizó sobre la propia muestra, reduciendo el tamaño de grano de las muestras analizadas a menor que 0,12 mm. La revisión de la mezcla de ácidos y su volumen fue el segundo punto de modificación del programa inicial. Uno de los requisitos para la elección del programa de microondas es la seguridad y facilidad de utilización de los ácidos. El trabajo con ácidos calientes en contenedores cerrados debe ser muy controlado para evitar la pérdida de muestra por escapes o emisiones de gases

Tipo de Muestra	Ácidos (mL)	Nº Digestiones	T <sup>a</sup> (°C)	Observaciones
<b>Negro de carbón</b>	7 N + 1AO	1	200	Max. Potencia, 0,1 g
<b>Carbon activado 90%</b>	7 N + 1AO	1	200	Max. Potencia, 0,5 g
<b>Carbón mineral</b>	8 N // 2 HF	2	180 // 220	Max. Potencia, 0,2g (100um)
<b>Carbon mineral (D. parcial)</b>	9 N + 3 HCL + 3 HF	1	180	Max. Potencia, 0,25 g (100um)
<b>Cenizas de lignito</b>	6 AR + 2 HF // 1 g BO	2	220 // 220	Max. Potencia, 0,25 g
<b>Coque</b>	4 N+ 4 P// 2 HF 40%	2	200 // 200	Max. Potencia, 0,1 g
<b>Granito</b>	4 N + 3 HCL + 1 HF	1	220	Max. Pot. 0,15g (100 um)
<b>Carbón mineral</b>	7 N + 1AO	1	220	Max. Potencia, 0,25 g (100um)
<b>Alquitrán de carbón</b>	3 SU // 8N	1	200	300 Watt // Max. Potencia, 0,25 g
<b>Grafito</b>	5 SU + 1 N + 1 HCL + 1 HF	2	220 //260	Max. Potencia, 0,05 g (100um)
<b>Rocas</b>	5 N+ 5 HF + 2 H2O	2	220 //240	Max. Potencia, 0,5 g
<b>Suelo y crudo</b>	10 N + 1 HCL + 1 HF	1	220	Max. Potencia, 200 mg

Tabla III.2 Métodos de digestión de carbones y materiales sólidos por calentamiento en microondas. Donde AO: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> N: HNO<sub>3</sub> AR: Agua regia P: HClO<sub>4</sub> BO: H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> CLO: HClO<sub>4</sub> SU: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

resultados de una digestión no controlada. Aunque son varios los ácidos utilizados en procedimientos con muestras solidas o incluso con carbones, se decidió elegir la mezcla de HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> frente a la utilización de HF debido a la facilidad de su utilización. La adicción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al HNO<sub>3</sub> en porcentajes de 4:1 (HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) reduce los vapores y acelera la digestión (Ethos TC, 2005.). Modificamos el volumen añadido, pasando a incorporar 9 mL de HNO<sub>3</sub> (65%) y 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) a cada vaso.

La tercera modificación fue el aumento de temperatura de la meseta de 220°C hasta 230°C. La subida de temperatura para la meseta de trabajo, conllevó variaciones en la rampa de subida necesitando desdoblarse en dos etapas, una de subida a 220 °C y otra para llegar hasta los 230 °C. Aunque el tiempo de preparación de muestra fuese menor al utilizar la rampa de subida directa, se observó que en numerosas ocasiones se producían escapes de gases durante el proceso, abriéndose los anillos de seguridad con el consiguiente riesgo de pérdida de muestra no cuantificada. Situando la meseta a la temperatura de 230°C durante 50 min obtuvimos digestiones donde la mezcla de ácidos resultante era clara y sin residuos.

El procedimiento definitivo utilizado en la digestión de carbones consta de los siguientes pasos:

- Se toma aproximadamente 0,05 g de muestra por vaso y se añade 9 mL de HNO<sub>3</sub> (65%) y 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) a cada vaso. Los vasos se cierran y se colocan en la estación de microondas.
- Se inicia la digestión por calentamiento con microondas. El programa tiene una duración de 130 min y alcanza temperaturas de 230°C. Consta de una rampa de 20 min -con una subida de 9,2 °C min<sup>-1</sup>-, una meseta de 50 min y una rampa de bajada de temperatura de 60 min.
- Una vez termina el programa de digestión, los vasos se dejan enfriar para minimizar el riesgo de pérdida de muestra por escape de gases (Figura III.8).
- Se abren los vasos de teflón y la mezcla de ácidos se recoge en un vaso de vidrio. Los vasos de teflón se limpian con HNO<sub>3</sub> (65%), y el ácido utilizado se une a la muestra. Se añaden los trazadores (<sup>236</sup>U y <sup>229</sup>Th) a la muestra y se deja reposar durante ocho horas.
- Finalmente se lleva a sequedad.

Después de cada proceso de digestión, se realiza un proceso de descontaminación de los vasos de teflón para prevenir la contaminación cruzada. A los vasos limpios y sin muestra se les adiciona 9 mL de  $\text{HNO}_3$  (65 %). El programa de descontaminación consta de una duración de 30 min y alcanza temperaturas de  $160^\circ\text{C}$ . Consta de una rampa de 10 min, una meseta de 20 min y una rampa de bajada de temperatura de 60 min.



Figura III.8. Muestra de carbón tras digestión por calentamiento en microondas.

### III.2.3 Separación y purificación

La etapa de separación y purificación es crucial para garantizar la calidad de las muestras y se muestra en la figura III.9. La muestra, que se encuentra en sequedad, se disuelve en 20 mL de 8M  $\text{HNO}_3$  y se añaden 5 mL de TBP (tributilfosfato). En un embudo de decantación la mezcla se agita. Los actínidos presentes en la muestra son extraídos en la fase orgánica. tras la agitación en. El proceso se repite dos veces más, añadiendo 10 mL de 8M  $\text{HNO}_3$  en cada paso. En la fase inorgánica descartada (8M  $\text{HNO}_3$ ) permanecen el resto de elementos que pueden interferir en la calidad final de la fuente. Añadimos xileno en el embudo de decantación y agitamos la mezcla de ambos ácidos orgánicos, TBP y xileno, antes de proceder a la extracción de las alícuotas de uranio y torio. La mezcla de estos dos ácidos orgánicos rompe los enlaces del TBP con los actínidos y permite que puedan ser extraídos en fase inorgánica. Para extraer los isótopos de torio añadimos 15 mL de 1,5 M  $\text{HCl}$ , repitiendo el proceso tres veces.



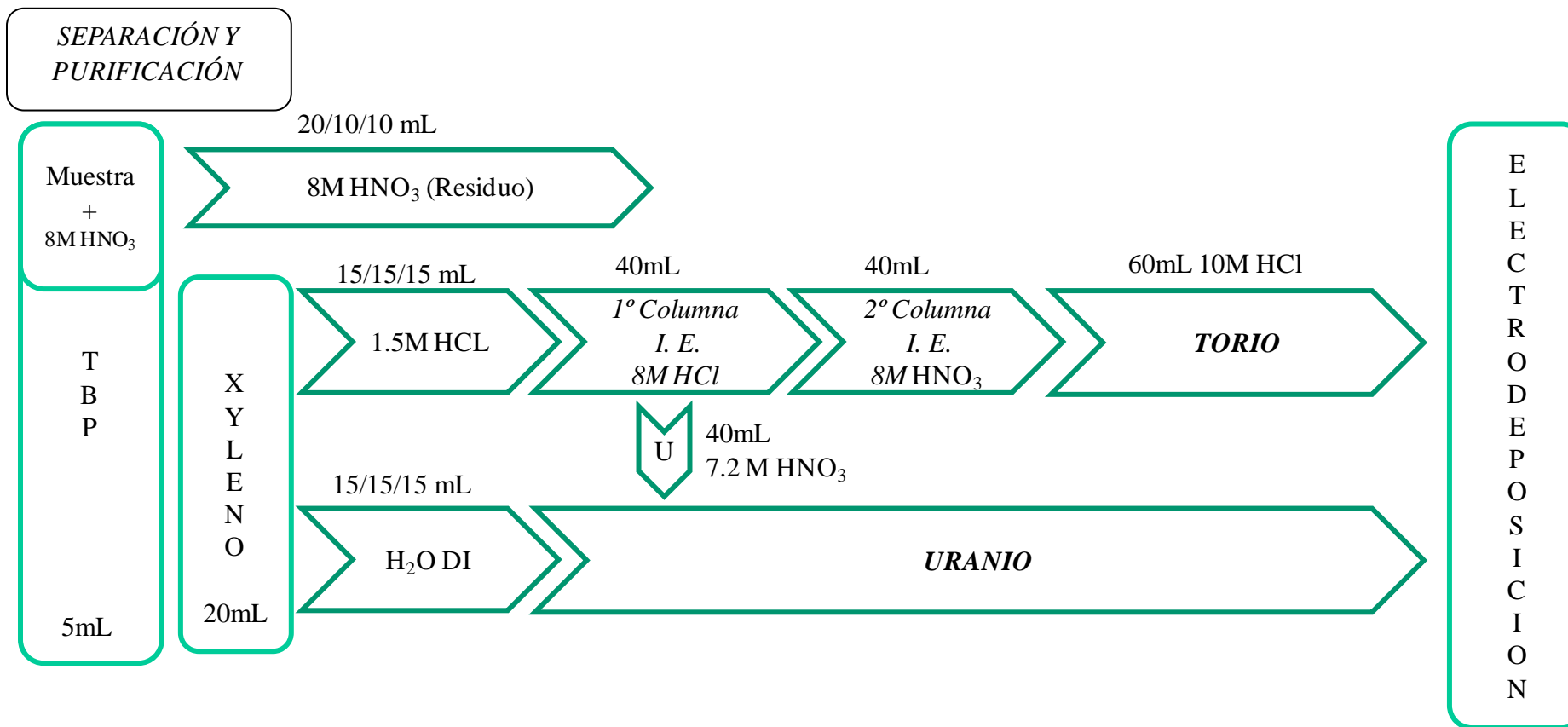


Figura III.9. Proceso de purificación de los isotopos de uranio y torio en muestras de carbón (TBP: Tributillfosfato).

Y también con tres repeticiones se extraen los isótopos de uranio, añadiendo 15 mL de DI H<sub>2</sub>O en cada extracción. Ambas muestras resultantes se llevan a sequedad. La fracción de torio se purificó mediante dos columnas de intercambio iónico (Dowex 1 x 8, 100-200mesh) (Figura III.10) para eliminar los posibles residuos de uranio remanentes en la muestras. Las columnas de intercambio tienen un caudal aproximado de paso de 2 mL min<sup>-1</sup>.

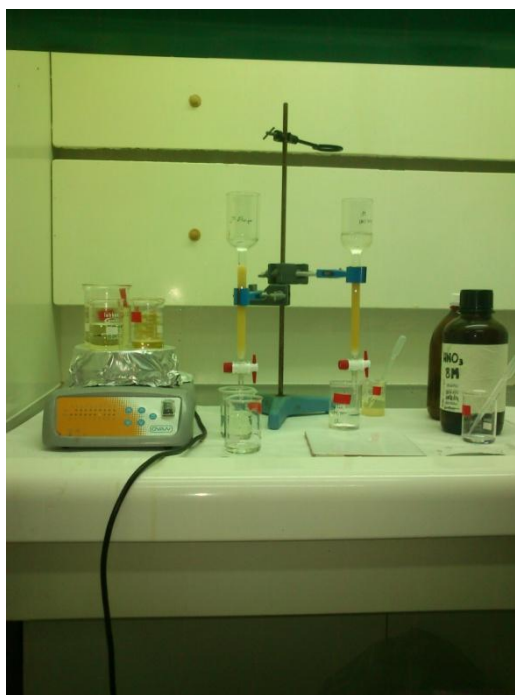


Figura III.10. Columnas de intercambio iónico y secado de muestras.

La primera columna de intercambio iónico se acondiciona con 60 mL de 8M HCl. La muestra que porta la fracción de torio, se disuelve en 40 mL de 8M HCl y se agrega a la columna. El uranio retenido en la columna se extrae añadiendo 40 mL de 7,2 M HNO<sub>3</sub> que se suma a la fracción obtenida en la fase de separación. La muestra de uranio se lleva a sequedad. La muestra de torio, procedente de la primera columna, se lleva a sequedad, y es acondicionada en 60 mL de 8M HNO<sub>3</sub> para ser purificada en una segunda columna de intercambio iónico. La muestra de torio se disuelve en 40 mL de 8M HNO<sub>3</sub> y se agrega a la columna. El torio queda retenido en la columna y el 8M HNO<sub>3</sub> se descarta pues contiene las posibles trazas de uranio restante. Para extraer la fracción torio se añade a la columna 60 mL de 10M HCl y se lleva a sequedad. Este procedimiento se basa en el propuesto por Alcaraz-Pelegrina y Martínez Aguirre, 2007.

### *III.2.4 Electrodeposición*

Finalmente, las alícuotas resultantes con isótopos de uranio y torio fueron electrodepositadas separadamente siguiendo el método propuesto por Hallstadius, 1984. A cada muestra se añade 1 mL  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , que se llevan nuevamente a sequedad. El residuo se disolvió en 0,3 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 4 mL  $\text{H}_2\text{O}$  DI, y se transfirió a una celda de electrodeposición. El vaso se limpia con 5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 1%. La electrodeposición se realiza sobre un disco de acero inoxidable a un pH de 2,3 a 2,5 durante 60 min utilizando una intensidad fija de 1,24 A.

### *III.2.5 Medida de espectros*

Los espectros de partículas alfa se obtuvieron midiendo entre 7-10 días las fuentes de uranio y torio obtenidas en las etapas anteriores. Se utilizaron para ello, detectores de silicio implantados de  $450 \text{ mm}^2$  de área activa fabricados por CANBERRA. La distancia entre fuente y detector fue de 12 mm (Figura III.11) Los espectros presentaron de 6 a 8 KeV por canal dependiendo de la configuración del amplificador.



Figura III.11. Medida de espectros por espectrometría de partículas alfa. Detalle de la cámara, detector y distancia a la fuente.

*III.2.6 Evaluación de los procedimientos para la determinación de los isótopos de uranio y torio en materiales de referencia (Carrasco Lourtau et al, 2015. Anexo III)*

Los procedimientos radioquímicos descritos basados en la lixiviación ácida de los carbones, y en la digestión por calentamiento con microondas han sido aplicados en el análisis de dos materiales de referencia, una matriz de fosfoyeso (IAEA-2008-03) y un carbón bituminoso (SRM1632D) descritos en el apartado II.4.

En la tabla III.3, se muestran los valores de referencia de las concentraciones de actividad para los isótopos de uranio y torio presentes en cada matriz, los rangos para las concentraciones de actividad obtenidos mediante los dos procedimientos, el valor promedio de la concentración de actividad para cada intervalo, la desviación del valor promedio de las concentraciones de actividad estimadas en este trabajo respecto a los valores de referencia y los rendimientos químicos de cada procedimiento, de las muestras IAEA-2008-03 y SRM1632D, utilizando los dos procedimientos descritos. Las concentraciones de actividad obtenidas para cada una de las muestras y para cada procedimiento, concuerdan con los valores de referencia en un intervalo menor de  $3\sigma$ . Los rendimientos químicos, en las determinaciones de uranio, variaron entre 37% -63% para el método de lixiviación, y entre 39% -59% en el de digestión ácida con microondas. En las determinaciones de torio, los rendimientos obtenidos en lixiviación y la digestión por calentamiento en microondas variaron entre 42% -70% y 39% -72%, respectivamente. El amplio rango en las concentraciones de actividad obtenido para el método de digestión por calentamiento con microondas puede estar relacionado con la homogeneización de la muestra. La técnica de digestión ácida puede ser más sensible a este factor debido a la pequeña cantidad de muestra analizada (0,5 g) en comparación con la cantidad analizada en el método de lixiviación (2 g). En la digestión por calentamiento con microondas se obtuvieron mayores rendimientos químicos que por lixiviación ácida. Para ambos materiales, obtenemos que los valores medios de las concentraciones de actividad se desvían del valor de referencia alrededor del 10%. La mayor desviación obtenida es del 14%, y corresponde a la determinación de la concentración de actividad  $^{238}\text{U}$  por lixiviación en la matriz SRM1632d. Esto significa que la extracción de uranio resultó menos eficaz mediante el método de lixiviación que con la digestión ácida con microondas, con el cual la desviación del valor medio del valor de referencia del 0%. La eficacia de la extracción de torio fue similar para los dos métodos.

	Radionuclido	Lixiviación				Digestión por calentamiento en microondas				
		VRCA	Rango CA	Promedio	D(%)	R <sub>q</sub>	Rango CA	Promedio	D(%)	R <sub>q</sub>
<b>IAEA-2008-03</b>	<sup>238</sup> U	120(45)	[107,7 - 115,5]	111,6(26)	7	[51 - 52]	[103,9 – 109,8]	106,9(21)	11	[65 - 68]
	<sup>234</sup> U	120(55)	[109,8 - 110,9]	110,4(26)	8	[51 - 52]	[106,3 – 115,8]	111,1(21)	7	[65 - 68]
	<sup>230</sup> Th	211(45)	[211,2 - 216,8]	214,0(68)	1	[33 - 42]	[200,2 – 227,8]	214,0(57)	1	[43 - 45]
<b>SRM1632D</b>	<sup>238</sup> U	6,4(3)*	[5,2 – 5,7]	5,5(3)	14	[43 – 54]	[6,1 – 6,7]	6,4(6)	0	[44 – 52]
	<sup>232</sup> Th	5,8(3)*	[5,0 – 5,4]	5,2(3)	10	[43 – 66]	[5,0 - 5,3]	5,2(5)	10	[67 – 71]

Tabla III.3. Concentración de actividad obtenida para los isotopos de torio y uranio en los materiales de referencia. VRCA: Valores de referencia de las concentraciones de actividad (Bq kg<sup>-1</sup>). CA: Concentración de actividad (Bq kg<sup>-1</sup>). D(%) : Desviación del valor promedio de las concentraciones de actividad estimadas en este trabajo respecto al valor de referencia. \* Concentración de actividad (Bq kg<sup>-1</sup>) calculada a partir de las fracciones másicas certificadas por el NIST.

La presencia de silicio en muestras de suelo ha sido estudiado por Jurecic et al. (2014) y puede resultar crucial en la determinación de la actividad de uranio en la muestra. En el caso de muestras de carbón vegetal y carbón mineral, suele obtenerse ausencia de niveles cuantificables de sílice, excepto en carbones vegetales fabricados a partir de cáscara de arroz o si existiese contaminación durante la fabricación.

El material de referencia analizado - carbón bituminoso SRM1632d - presenta bajo porcentaje en masa de Si, 1,65%. Como se muestra en la tabla III.4, con el método de lixiviación sin la adición de ácido HF se consiguió extraer sobre el 85% del uranio presente en la muestra del material de referencia SRM1632d. La extracción incompleta de uranio en la muestra SRM1632d por lixiviación podría estar relacionado con la presencia de Si, ya que los isótopos de uranio forman compuestos estables con silicio que generalmente se disuelven mediante la adición de HF. Sin embargo, el uso de HF presenta dos desventajas, el manejo de muestras es tedioso, y la necesidad posterior de adicionar ácido bórico para disolver los fluoruros formados.

El método de digestión por microondas es muy eficaz para la extracción de uranio, prácticamente del 100%, sin necesidad de adicionar HF a la mezcla de ácidos utilizada en el proceso de digestión. En este trabajo se estudiaron la influencia del tamaño de grano de la muestra y la cantidad de muestra añadida por vaso, factores que presentaron una influencia relevante sobre la disolución de carbones utilizando el método de digestión por calentamiento con microondas.

En cuanto el tamaño de grano, se necesitó trabajar con muestras con tamaños de grano menor que 120  $\mu\text{m}$  para asegurar una digestión completa de carbones, evitando cualquier residuo que queda al final de la digestión.

En cuanto a la cantidad de muestra digerida en cada recipiente varió según el tipo de muestra analizada. Para muestras de carbón vegetal, añadiendo 0,2 g por vaso se obtuvieron digestiones claras y completas. Esto significa que hasta 2 g de muestra se puede digerir de una vez, con diez vasos en el rotor. Esta es la misma que la cantidad de muestra que es analizada en el método de lixiviación (2 g). El límite para muestras de carbón mineral fue de 0,05 g por vaso para poder obtener una solución clara y una disolución completa. Para cantidades mayores, la solución final presentaba un residuo muy fino en la parte inferior del recipiente al final de la digestión.

En la figura III.12, se muestran los resultados del análisis de los materiales de referencia, junto con un ajuste de regresión lineal de mínimos cuadrados entre los dos métodos. Las concentraciones de actividad se presentan con barras de error de  $1\sigma$ . La ecuación de regresión lineal obtenida es

$$[\text{LIX}] = 0,999 [\text{MW}] + 0,701 \quad (3.7)$$

donde  $r^2 = 0.995$ .

Los dos conjuntos de datos están fuertemente correlacionados y los resultados dados por los dos métodos pueden considerarse equivalentes para los materiales analizados en este trabajo.

En Carrasco Lourtau *et al.* (2015) (Anexo III) se representan también junto a las muestras de carbones analizadas, obteniéndose idénticos resultados, fuertes correlaciones y equivalencias entre ambos procedimientos.

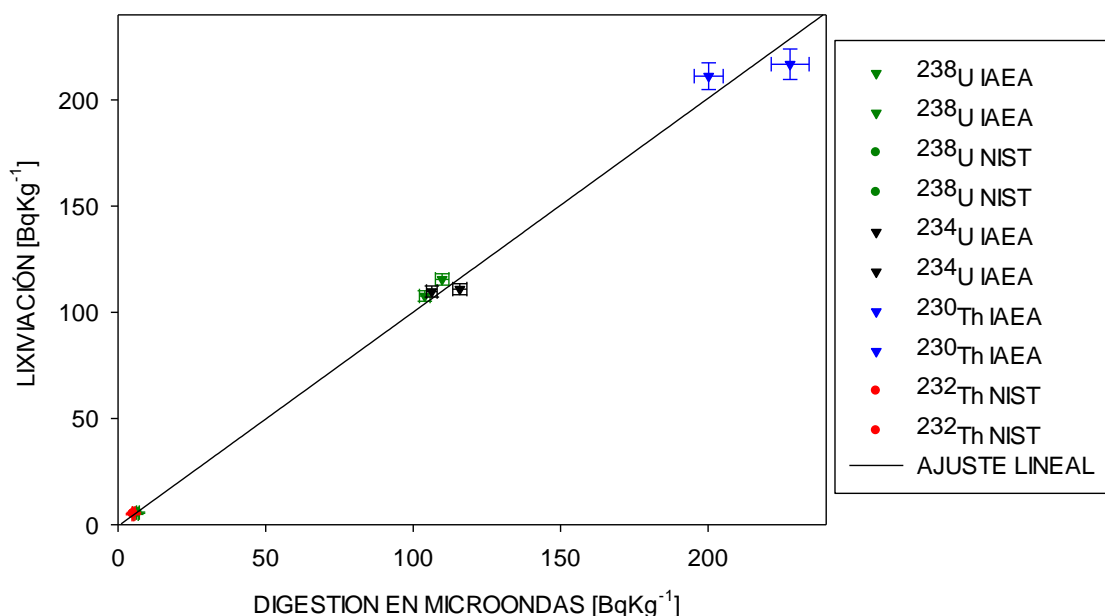


Figura III.12. Comparación de los resultados obtenidos con la lixiviación y con la digestión por calentamiento en microondas para los materiales de referencia junto con el ajuste lineal. Siendo IAEA: IAEA-2008-03; NIST: SRM1632d. El código de color asociado con cada radionucleido se muestra en el lado derecho de la figura.

### III.3.- Cuantificación por radiocarbono

La cuantificación de una posible contaminación de un carbón vegetal con materia fósil se ha realizado mediante el análisis de  $^{14}\text{C}$  utilizando la técnica de espectrometría de masas. Dichas determinaciones se han llevado a cabo en el laboratorio Radiocarbon Analytics Finland (RACAF), de la Universidad de Helsinki. Las muestras fueron acondicionadas en la Universidad de Extremadura siguiendo los procedimientos descritos en el capítulo 2 dependiendo del tipo de muestra analizado.

Fracciones de 2 g de muestra fueron enviadas en bolsas selladas tipo ZIP al RACAF. El procedimiento seguido para la determinación del porcentaje de carbono moderno presente en una muestra se realizó siguiendo la norma ASTM D6866-12a estándar (ASTM, 2012), mediante la combustión y grafitización de la muestra (Palonen *et al.*, 2013) que posteriormente es medida por espectrometría de masas con un acelerador de partículas (Possnert, 1984), (Tikkanen *et al.*, 2004).

Una alícuota de cada muestra (5 mg de cada muestra) se introduce en un vaso de estaño (Elemental Microanalysis D1001) y se quema en un analizador elemental (Thermo Scientific Flash 2000 NC). Todo el carbono que contiene la muestra se obtiene en forma de  $\text{CO}_2$  que queda atrapado criogénicamente. Este paso es muy importante ya que una combustión o una recolección incompleta pueden dar lugar a fraccionamientos isotópicos. Se utiliza un espectrómetro de masa de doble entrada (IRMS, ThermoFinnigan DELTAplus XL) para medir las relaciones isotópicas (valores  $^{13}\text{C}$ ). La cantidad de  $\text{CO}_2$  restante se reduce a grafito en presencia de polvo de zinc y catalizador de hierro (Slota *et al.*, 1986), usando una línea de preparación de muestras (HASE) diseñada y construida en el laboratorio (Palonen *et al.*, 2013). Las muestras preparadas con grafito se utilizaron para determinar el contenido de radiocarbono en el acelerador de partículas de la Universidad de Uppsala (Possnert, 1984) o en el de Helsinki (Tikkanen *et al.*, 2004).

Las concentraciones de  $^{14}\text{C}$  se calculan a partir de las relaciones  $^{14}\text{C} / ^{13}\text{C}$ , dividiendo los coeficientes medidos por el nivel de referencia obtenido a partir de las mediciones de muestras estándar de ácido oxálico II (NIST SRM 4990C). La cantidad de  $^{14}\text{C}$  en la muestra se expresa mediante el uso de unidades de *pMC* (porcentaje de carbono moderno) (Eriksson Stenström *et al.*, 2011), (Stuiver and Polach, 1977).



$$pMC_{Muestra} = \frac{\left(\frac{^{14}C}{^{13}C}\right)_{Muestra} \left(\frac{1 - \frac{25}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}C_{Muestra}}{1000}}\right)}{0,7459 \times \left(\frac{^{14}C}{^{13}C}\right)_{OXII} \left(\frac{1 - \frac{25}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}C_{OXII}}{1000}}\right)} \quad (3.7)$$

El porcentaje de carbono moderno ( $pMC$ ) se puede definir como la relación de la actividad normalizada de  $^{14}C$  de la muestra frente a la del patrón de referencia.

Para obtener el contenido de carbón de origen biológico presente en la muestra,  $F_{bio}(\%)$ , se obtiene de la ecuación:

$$pMC_{Muestra} = F_{bio} \times pMC_{bio} + (1 - F_{bio}) \times pMC_{Fósil} \quad (3.8)$$

donde  $pMC_{Muestra}$  es el contenido de  $^{14}C$  de la muestra analizada,  $pMC_{bio}$  y  $pMC_{Fósil}$ , son el contenido de  $^{14}C$  procedente de la parte biológica y fósil, respectivamente, de la muestra. Se considera que el componente fósil de la mezcla no presenta contenido de  $^{14}C$ , por tanto,  $pMC_{Fósil} = 0$  y se toma  $pMC_{bio} = 105 \pm 3$  (%), considerado el valor del porcentaje de carbono moderno en la atmosfera en la actualidad. Dicho valor es ligeramente superior al correspondiente al año de referencia ( $pMC_{1950} = 100$ ) para tener en cuenta el efecto bomba, según la norma ASTM D6866-12. Por tanto,

$$pMC_{Muestra} = F_{bio} \times pMC_{bio} = F_{bio} \times 105 \quad (3.9)$$

deduciendo,

$$F_{bio} = \frac{pMC_{Muestra}}{105} = 0,95 \times pMC_{Muestra} \quad (3.10)$$

Los errores se calculan por propagación de errores y los resultados se expresan en las tablas IV.6 y IV.7 con  $1\sigma$ .



#### **IV. RESULTADOS**



Como se ha comentado anteriormente, el carbón vegetal presenta usos muy variados. Algunos de ellos serían como colorante alimentario, combustible para shishas o pipas de agua, combustible en barbacoas o en instalaciones de producción de energía donde se quema sólo o conjuntamente con carbón mineral. Es una práctica frecuente por parte de los productores mezclar el carbón vegetal con carbón mineral. Estas prácticas pueden redundar en problemas ambientales dependiendo del uso que se le vaya a dar al carbón vegetal.

Aunque existen normas para definir la calidad del carbón vegetal, su aplicación no es obligatoria, lo cual, da lugar a la comercialización de carbones vegetales de un amplio espectro en cuanto a su calidad se refiere.

Carbones vegetales y minerales son prácticamente indistinguibles a través de las técnicas tradicionales como la determinación de los componentes mayoritarios -análisis elemental- y el análisis inmediato, técnicas descritas en el anexo I. Esta situación se agrava cuando el carbón es aglomerado y triturado.

Las vías de incorporación de trazas de isótopos radiactivos cambian si el origen del carbón es mineral o vegetal, lo que unido a factores ambientales da lugar a diferentes concentraciones según el tipo de carbón. Uno de los objetivos de este trabajo es caracterizar el contenido radiactivo de carbones vegetales de diversas procedencias. Los isótopos incluidos en este estudio pertenecen a las series naturales de  $^{238}\text{U}$  y de  $^{232}\text{Th}$ , además de  $^{40}\text{K}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  (apartados III.1 y III.2) y  $^{14}\text{C}$  (apartado III.3).

El protocolo de análisis establecido arranca con el análisis de todas las muestras por espectrometría de radiación gamma, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado III.1. Se determina la concentración de actividad de  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  y  $^{137}\text{Cs}$ .

En los casos en los que se detectaron concentraciones de actividad superiores dos veces a los valores del AMD correspondientes a  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  y  $^{228}\text{Th}$ , se procedió a realizar el estudio de sus progenitores por la técnica de espectrometría de partículas alfa (apartado III.2). En concreto, se han analizado los isótopos  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$  y  $^{230}\text{Th}$  de la serie  $^{238}\text{U}$ , y  $^{232}\text{Th}$  y  $^{228}\text{Th}$  de la serie natural del  $^{232}\text{Th}$  (Carrasco Lourtau *et al.*, 2015. Anexo III).

#### **IV.1. Series naturales $^{238}\text{U}$ y $^{232}\text{Th}$**

En la figura IV.1 se muestran las concentraciones de actividad obtenidas por espectrometría de radiación gamma para los isótopos  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  y  $^{228}\text{Th}$ . Las muestras son referenciadas según los códigos mostrados en las tablas II.1 y II.2. del capítulo II, donde se detalla la procedencia de cada uno de los carbones y la materia prima a partir de la cual se fabricó el carbón. La figura IV.1a está dividida en cuatro sectores que incluyen los tipos de carbones estudiados: I) carbones minerales, II) carbones vegetales comerciales, III) carbones vegetales fabricados en condiciones controladas y IV) briquetas.

En la figura IV.1b se muestran solamente los valores correspondientes a los carbones vegetales para mayor detalle. La mayoría de las muestras de carbones vegetales presentaron actividades por debajo de la AMD. Las únicas muestras que presentaron concentraciones de actividad medibles asociadas a  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  y  $^{228}\text{Th}$  simultáneamente corresponden a las muestras M-125-11, que corresponde a un carbón comercial de tipo aglomerado, y M-136-09 y M-137-09 que corresponden a carbones fabricados en los laboratorios del ICMC en condiciones controladas a partir de madera de encina.

En la tabla IV.1 se incluyen las concentraciones de actividad mayores de los correspondientes AMD. Las concentraciones de actividad más elevadas correspondieron a los carbones minerales, especialmente a los carbones de antracita y lignito analizados. Sin embargo, la muestra de carbón bituminoso presentó concentraciones del mismo orden que las de algunos de los carbones vegetales y de las briquetas.

La briqueta vegetal M-231-10 presentó concentraciones de actividad medibles de los tres radionúclidos estudiados, mientras que la briqueta de origen mineral presentó niveles de actividad inferiores a los encontrados en carbones minerales.

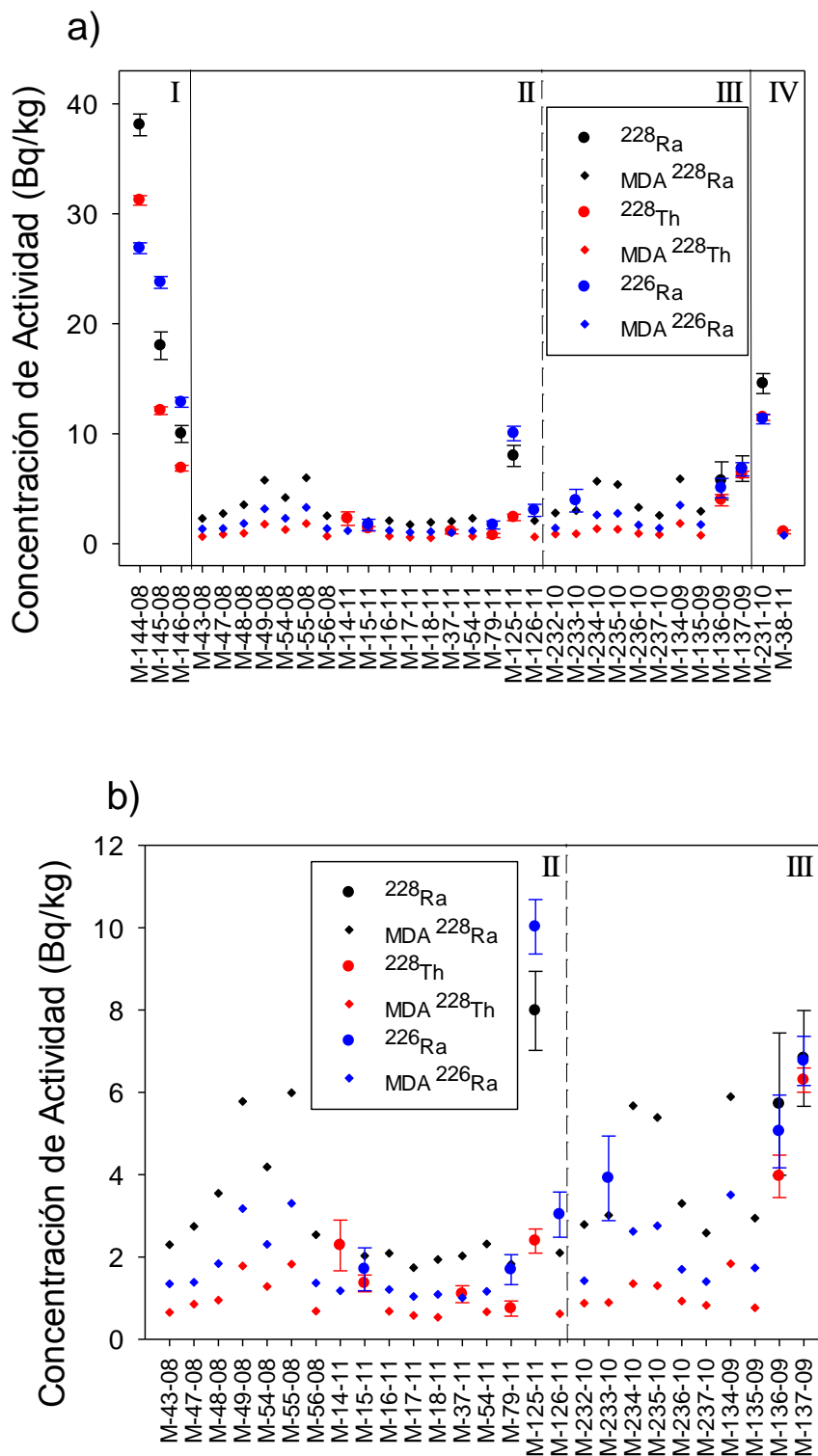


Figura IV.1. Concentraciones de actividad de  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Th}$  y  $^{226}\text{Ra}$  calculadas mediante espectrometría de radiación gamma, incluyendo los valores asociados a: a) Todas las muestras estudiadas b) Carbones vegetales.

		$^{228}\text{Ra}$	$^{228}\text{Th}$	$^{226}\text{Ra}$
<b>Carbones Vegetales</b>	M-14-11	<2,4	2,3(6)	<1,2
	M-15-11	<2,0	1,4(2)	1,7(5)
	M-37-11	<2,0	1,1(2)	<1,0
	M-79-11	<1,8	0,7(2)	1,7(4)
	M-125-11	8,0(10)	2,4(3)	10,0(7)
	M-126-11	<2,0	<0,6	3,0(5)
	M-233-10	<3,0	<0,9	3,9(10)
	M-136-09	5,7(17)	4,0(5)	5,1(9)
	M-137-09	6,8(12)	6,3(3)	6,8(6)
<b>Carbones Minerales</b>	M-144-08	38,1(10)	31,2(4)	26,9(5)
	M-145-08	18,0(13)	12,1(4)	23,8(5)
	M-146-08	10,0(8)	6,9(3)	12,9(4)
<b>Briquetas</b>	M-231-10	14,6(9)	11,5(3)	11,3(4)
	M-38-11	<1,3	1,1(2)	<0,8

Tabla IV. 1. Muestras con actividad de  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Th}$  y  $^{226}\text{Ra}$  por encima de AMD.

En la tabla IV.2 se recogen rangos para las concentraciones de actividad de los isótopos estudiados en carbones minerales encontrados por otros autores, compatibles con los rangos encontrados en este trabajo.

La siguiente etapa del estudio fue determinar el origen de los isótopos  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  y  $^{228}\text{Th}$  en las muestras que presentaron concentraciones de actividad superiores dos veces al AMD, mediante la determinación de la concentración de sus progenitores mediante espectrometría de partículas alfa. También se analizaron algunas de las muestras con valores inferiores a la AMD. La extracción de la matriz y puesta en disolución de los isótopos de interés para su determinación mediante espectrometría de partículas alfa se realizó mediante los procedimientos de lixiviación y digestión por calentamiento por microondas descritos en el apartado III.2. Los resultados referidos a los valores de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$  y  $^{230}\text{Th}$  están incluidos en la figura IV.2, mientras que la figura IV.3 corresponde a los valores asociados a  $^{232}\text{Th}$  y  $^{228}\text{Th}$ . Se optó por representar el radionúclido  $^{230}\text{Th}$  con los isótopos  $^{238}\text{U}$  y  $^{234}\text{U}$  por pertenecer a la misma familia radiactiva natural.



Radionuclido	Rango de Concentraciones de Actividad (BqKg <sup>-1</sup> )				
<sup>40</sup> K	[21,7-506,9] <sup>a</sup>	[7,5-800] <sup>b</sup>	[25-1650] <sup>c</sup>	[89,5-314] <sup>f</sup>	[30-100] <sup>g</sup>
<sup>228</sup> Ra	[10,0-38,1] <sup>a</sup>	[15-100] <sup>d</sup>	[3-58] <sup>e</sup>		
<sup>226</sup> Ra	[12,9-26,9] <sup>a</sup>	[6-250] <sup>c</sup>	[27-698] <sup>d</sup>	[25-239] <sup>e</sup>	[7,8-25,5] <sup>f</sup>
<sup>238</sup> U	[10,7-17,3] <sup>a</sup>	[7,5-800] <sup>b</sup>	[26-82] <sup>c</sup>	[18-807] <sup>d</sup>	
		[29-196] <sup>e</sup>	[7,8-30] <sup>f</sup>	[10-600] <sup>g</sup>	
<sup>234</sup> U	[11,3-20,1] <sup>a</sup>	[8,5-28,5] <sup>f</sup>			
<sup>232</sup> Th	[8,6-35,2] <sup>a</sup>	[0,4-5935] <sup>b</sup>	[2-210] <sup>c</sup>	[3,1-129] <sup>e</sup>	[7,0-19,2] <sup>f</sup>
<sup>230</sup> Th	[11,3-19,2] <sup>a</sup>	[8,5-25,5] <sup>f</sup>			

Tabla IV.2. Comparación de las concentraciones de actividad para carbones minerales con los valores referenciados por otros autores. <sup>a</sup>Este trabajo; <sup>b</sup>Álvarez Álvarez and Dopico Vivero, 1998; <sup>c</sup>UNSCEAR, 2000; <sup>d</sup>Flues *et al.*, 2007; <sup>e</sup>Tsikritzis *et al.*, 2008; <sup>f</sup>Salmon *et al.*, 1984; <sup>g</sup>Beck, 1989.

Los resultados obtenidos por el procedimiento de lixiviación son representados en las figuras con su código de muestra, y los obtenidos por el procedimiento de digestión con microondas son representados con el código de la muestra seguido de asterisco (\*). En el caso de que sean analizadas por ambos métodos, primero aparecerá la muestra analizada por lixiviación seguida de la muestra analizada por digestión ácida. Al igual que en la figura IV.1a, las figuras IV.2a y IV.3a están divididas en cuatro sectores referidos a: I) carbones minerales, II) carbones vegetales comerciales, III) carbones vegetales fabricados en condiciones controladas y IV) briquetas. En las figuras IV.2b y IV.3b no se han incluido los carbones minerales ni las briquetas.

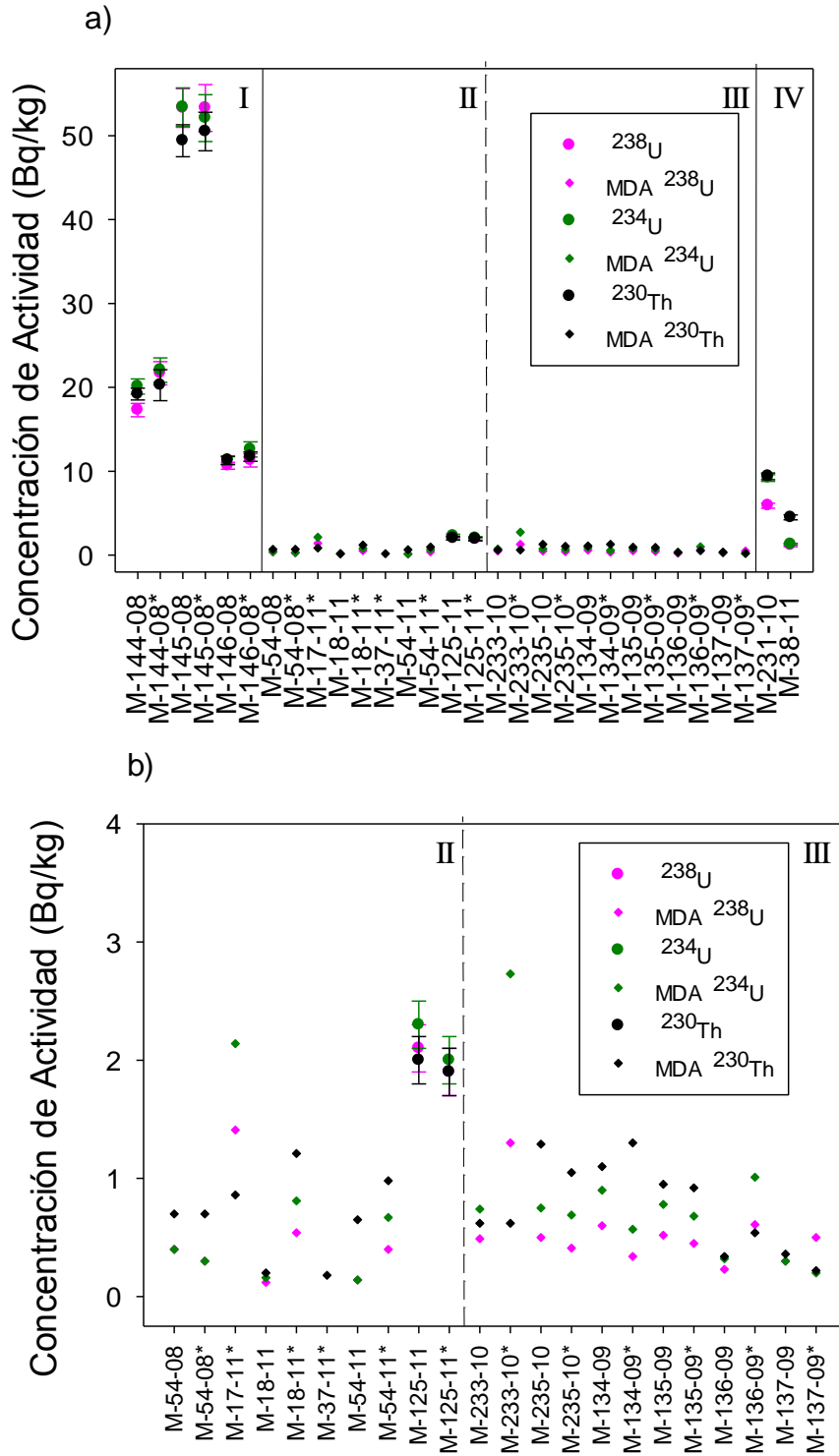


Figura IV.2. Concentración de actividad de los radionúclidos  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$  y  $^{230}\text{Th}$  calculadas por espectrometría de partículas alfa en todas las muestras de carbón. a) Representación de todas las muestras de carbones. b) Representación de los carbones vegetales.

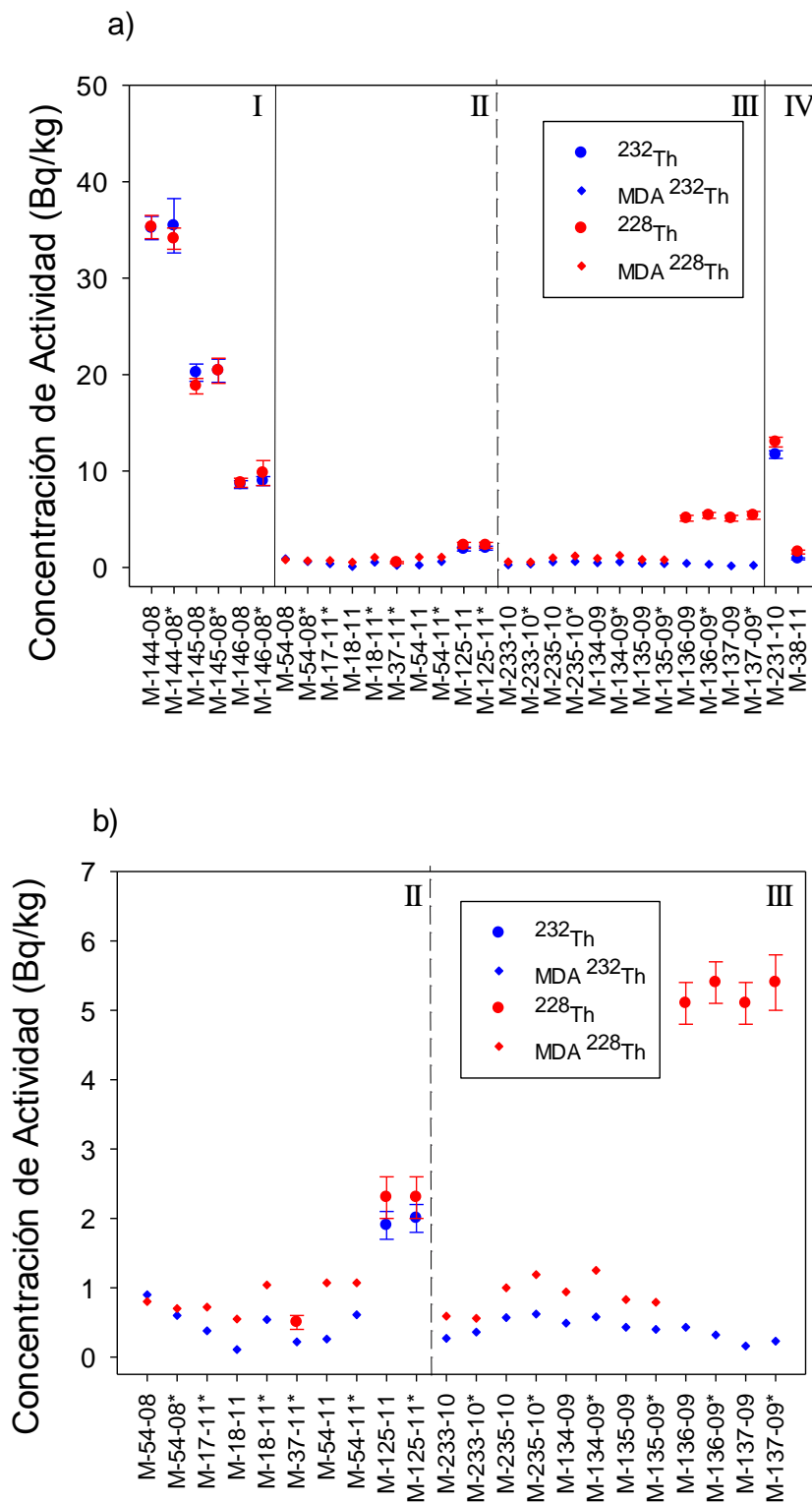


Figura IV.3. Concentración de actividad de  $^{232}\text{Th}$  y  $^{228}\text{Th}$  obtenidas mediante espectrometría de partículas alfa, incluyendo los valores asociados a: a) Todas las muestras estudiadas b) Carbones vegetales.

Los rendimientos químicos obtenidos por lixiviación para uranio y torio variaron en los rangos (37%-64%) y (35%-76%), respectivamente, mientras que en la digestión por calentamiento en microondas fueron (39%-56%) para uranio y (35%-72%) para torio.

Las concentraciones de actividad mayores a los correspondientes AMD están incluidas en la tabla IV.3. En el caso de los carbones minerales analizados, dichas actividades son comparables con los valores encontrados por otros autores (tabla IV.2).

		$^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}$	$^{230}\text{Th}$	$^{232}\text{Th}$	$^{228}\text{Th}$
<b>Carbones Vegetales</b>	M-37-11*	<0,1	<0,1	<0,1	<0,2	0,5(1)
	M-125-11	2,1(2)	2,3(2)	2(2)	1,9(2)	2,3(3)
	M-125-11*	1,9(2)	2(2)	1,9(2)	2,0(2)	2,3(3)
	M-136-09	<0,2	<0,3	<0,3	<0,4	5,1(3)
	M-136-09*	<0,6	<1,0	<0,5	<0,3	5,4(3)
	M-137-09	<0,3	<0,3	<0,4	<0,2	5,1(3)
	M-137-09*	<0,5	<0,2	<0,2	<0,2	5,4(4)
<b>Carbones Minerales</b>	M-144-08	17,3(8)	20,1(9)	19,2(7)	35,2(12)	35,3(12)
	M-144-08*	21,7(14)	22,1(15)	20,3(19)	35,4(28)	34,1(11)
	M-145-08	53,3(23)	53,4(23)	49,4(19)	20,2(9)	18,8(8)
	M-145-08*	53,3(28)	52,1(28)	50,5(23)	20,4(12)	20,4(13)
	M-146-08	10,7(4)	11,28(5)	11,3(5)	8,6(4)	8,8(5)
	M-146-08*	11,3(8)	12,6(9)	11,7(6)	9,0(5)	9,8(13)
<b>Briquetas</b>	M-231-10	5,9(3)	9,2(4)	9,4(4)	11,7(4)	13,0(5)
	M-38-11	1,2(2)	1,3(1)	4,5(3)	0,9(1)	1,6(2)

Tabla IV. 3. Muestras con actividad de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{232}\text{Th}$  y  $^{228}\text{Th}$  por encima de AMD.

Los resultados obtenidos para la concentración de actividad de  $^{228}\text{Th}$  por espectrometría de partículas alfa y espectrometría de radiación gamma para todas las muestras en las que se han obtenido valores superiores al MDA han sido comparados (Figura IV.4). Para ello, todos los datos han sido referenciados a la fecha de medida de la muestra por espectrometría de radiación gamma. Ambos conjuntos de datos

guardaron una relación lineal  $y = 1,04x + 0,09$ , con  $r^2 = 0,995873$ . Se puede observar que todas las muestras son concordantes en el rango de  $1\sigma$ , salvo la muestra M-137-09 que lo es en el rango de  $2\sigma$ .

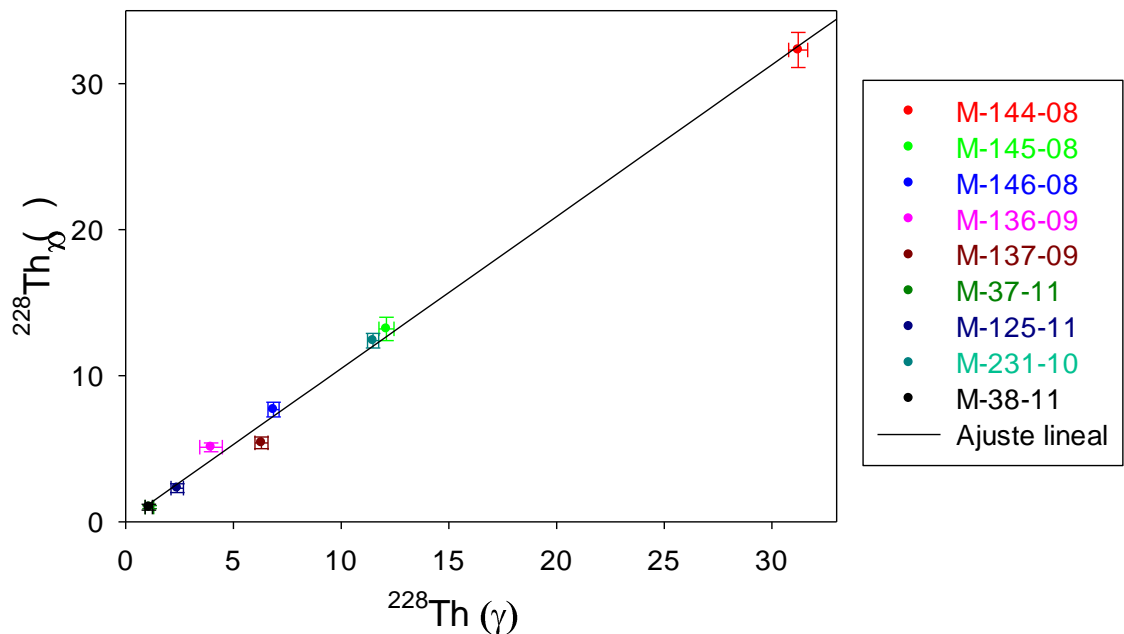


Figura IV.4. Comparación de las concentraciones de actividad de  $^{228}\text{Th}$  obtenidas por espectrometría de partículas alfa y por espectrometría de radiación gamma.

Las mayores concentraciones para los isótopos de uranio y torio (tabla IV.3) correspondieron a las muestras de carbones minerales y briquetas que presentaron actividades superiores al MDA de todos los isótopos emisores alfa estudiados. Los carbones minerales han sido analizados por los dos procedimientos radioquímicos obteniendo valores coincidentes en el rango de  $1\sigma$ , salvo para la antracita (M-54-08), que presentó mayores dificultades en el proceso de lixiviación.

Destaca la ausencia de isótopos de uranio y torio en la mayor parte de los carbones vegetales, salvo en el carbón aglomerado M-125-11 que presentó concentraciones de actividad de todos los isótopos emisores alfa estudiados.

En resumen, las mayores concentraciones de los radionúclidos analizados por ambas técnicas, espectrometría de radiación gamma y de partículas alfa, fueron encontradas en carbones minerales, en el carbón vegetal tipo aglomerado M-125-11 y en la briqueta comercializada como vegetal M-231-10. La mayoría de los carbones

vegetales no presentaron concentraciones de actividad de ningún isótopo de uranio o de torio por encima de la actividad mínima detectable.

A la vista de los resultados, las concentraciones de actividad de  $^{228}\text{Ra}$  y  $^{226}\text{Ra}$  encontradas en los carbones vegetales analizados no pueden ser explicadas a través de las concentraciones de sus progenitores, los cuales en su mayoría han estado por debajo de la actividad mínima detectable. Sin embargo, en los carbones minerales analizados sí se observa la presencia cuantificable de  $^{228}\text{Ra}$  y  $^{226}\text{Ra}$  y de sus progenitores.

Los mecanismos de incorporación de radionúclidos en carbones vegetales y minerales son muy diferentes. En los carbones de origen vegetal, la mayor contribución está asociada al contenido radiactivo de la materia prima utilizada en su fabricación [(Vandenhove *et al.*, 2007), (Shtangeeva, 2010)]. Sin embargo, en los carbones minerales se superponen la contribución procedente del contenido inicial de la materia vegetal original con la contribución asociada a la incorporación de contenido procedente del entorno del yacimiento en el que se formó el carbón mineral [(Arbuzov *et al.*, 2011), (Eskenazy and Velichkov, 2012)].

El contenido radiactivo de los carbones vegetales procede de las concentraciones de isótopos radiactivos presentes en la madera y en los materiales utilizados para la fabricación de los mismos. La transferencia de los isótopos disponibles en el suelo depende de diferentes factores, entre ellos el tipo de planta, las condiciones ambientales y el tipo de suelo (Vandenhove *et al.*, 2007).

Hay constancia de la tendencia de los isótopos de uranio en carbones minerales por asociarse con la parte orgánica del carbón, mientras que los isótopos de torio se asociarían preferencialmente con la parte inorgánica. Sin embargo, los isótopos de radio estarían presentes en ambas fracciones (Eskenazy and Velichkov, 2012). Arbuzov *et al.* (2012) destacan que los carbones de mayor contenido en cenizas contienen más U y Th. Este factor es menos evidente para uranio que para torio, dado que el contenido en cenizas está relacionado con la fracción inorgánica del carbón. En cualquier caso, la acumulación de U y Th depende de muchos factores como la composición geológica de la zona, la composición y régimen de las aguas subterráneas y de superficie, la presencia de agua marina, de la temperatura, de la velocidad de la acumulación de carbón, y de las propiedades del carbón. Eskenazy and Velichkov (2012) encuentran que el rango del

carbón no es un factor determinante en la acumulación de radio y si lo son los factores hidrogeológicos.

El valor de la concentración de actividad de un carbón, independientemente de su procedencia, está sometido a muchos factores ambientales, por lo que no es posible deducir la procedencia de un carbón basándonos exclusivamente en dichos valores. Las relaciones de actividad entre isótopos presentan numerosas aplicaciones en estudios de desequilibrios radiactivos en series naturales, para conocer posibles focos de contaminación, movimientos atmosféricos o corrientes marinas, entre otros. Las relaciones de actividad pueden determinarse para isotopos estables y radiactivos.

En este trabajo, vamos a calcular las relaciones isotópicas presenten entre los radionúclidos de una misma serie natural. En este caso, es usual expresar las relaciones de actividad tomando en cuenta la relación de hijo frente a su progenitor, por lo que se representa el isótopo más ligero frente al más pesado.

Con el fin de obtener información acerca de la incorporación de los isótopos estudiados a los carbones, estudiaremos las relaciones entre las concentraciones de actividad de los radionúclidos estudiados de las series naturales del  $^{238}\text{U}$  y del  $^{232}\text{Th}$ .

En las figuras IV.5 y IV.6, se representan las relaciones de actividad entre los radionúclidos de las series naturales del  $^{238}\text{U}$  y del  $^{232}\text{Th}$ , respectivamente, en las muestras donde se encontró actividad de estos isótopos, incluyendo en todas las gráficas la línea unidad. Cuanto más cercana sea la relación de actividad a dicha línea, más cerca del equilibrio secular se encuentran las concentraciones de los isótopos comparados en la gráfica.

Comprobamos que las relaciones de actividad  $^{234}\text{U}$ - $^{238}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ - $^{230}\text{Th}$  y  $^{234}\text{U}$ - $^{230}\text{Th}$  (Figuras IV.5a, IV.5b y IV.5c) asociadas a carbones minerales estudiados se separan de la unidad en un intervalo menor de  $2\sigma$ , lo que confirma que los isótopos  $^{234}\text{U}$  y  $^{230}\text{Th}$  se encuentran en equilibrio con su progenitor  $^{238}\text{U}$ , y también entre ellos. Los únicos desequilibrios encontrados corresponden a los de  $^{226}\text{Ra}$  con los isótopos de uranio y torio, salvo para el carbón bituminoso M-146-08. No se observó ningún desequilibrio en la serie del  $^{232}\text{Th}$  para ningún carbón mineral.

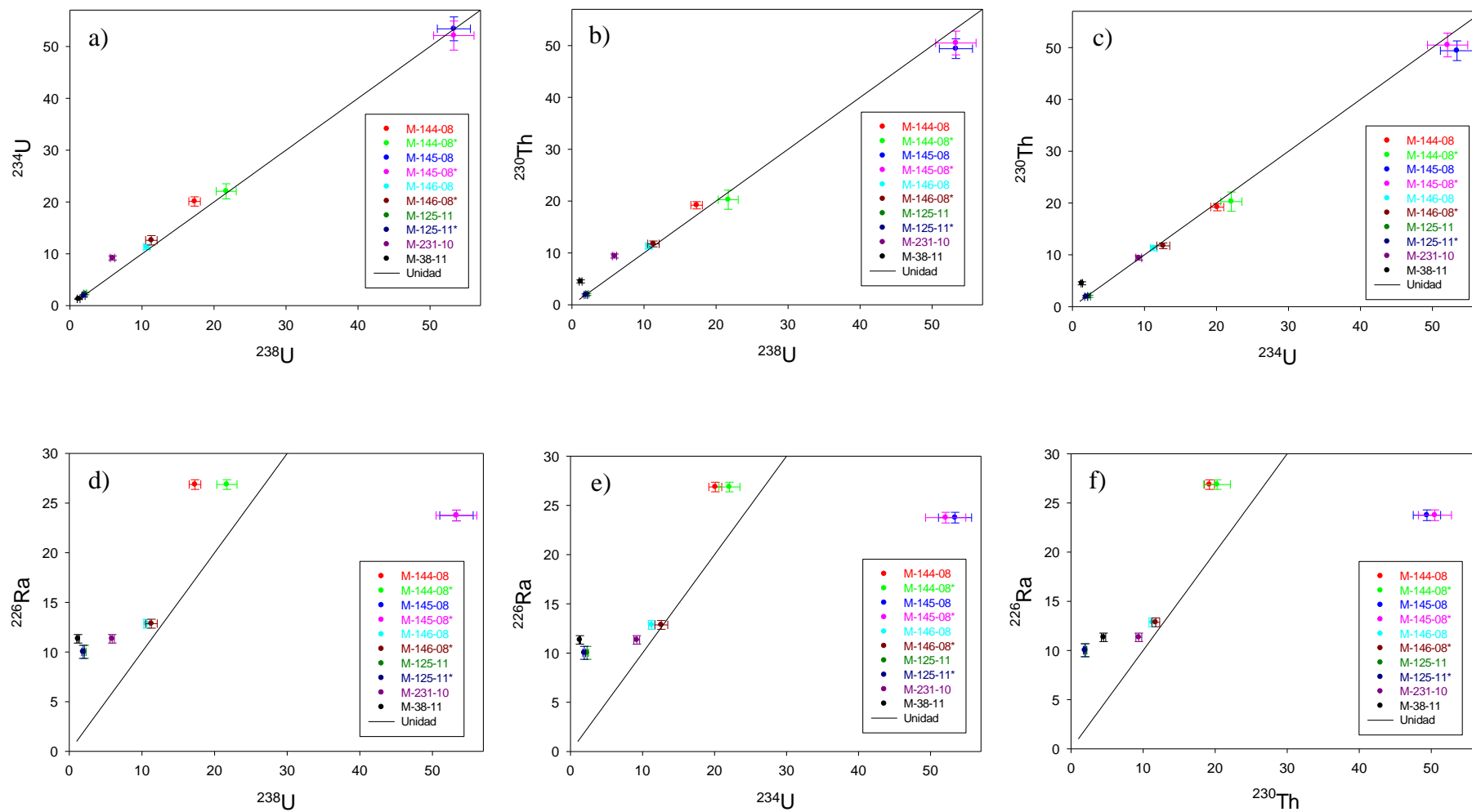


Figura IV.5. Relaciones de actividad entre los radionúclidos analizados pertenecientes a la serie radiactiva natural del  $^{238}\text{U}$ .



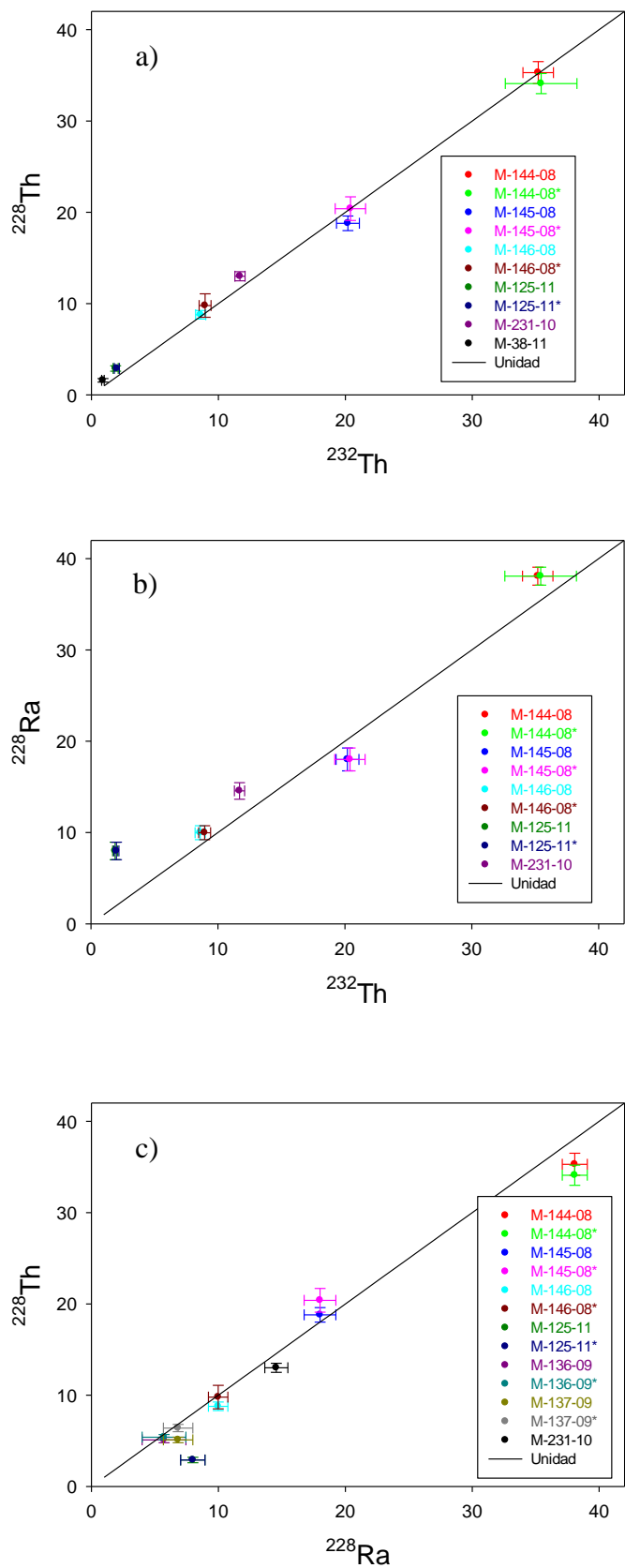


Figura IV.6. Relaciones de actividad entre radionúclidos de la serie natural del  $^{232}\text{Th}$ .

En el caso del carbón vegetal aglomerado M-125-11 se pudo comprobar el equilibrio entre los isótopos de las series de  $^{238}\text{U}$  y  $^{232}\text{Th}$ , salvo en las relaciones de actividad asociadas al  $^{226}\text{Ra}$  y  $^{228}\text{Ra}$  cuyas concentraciones no parecen estar relacionadas con las de sus progenitores directamente. Las relaciones isotópicas de  $^{226}\text{Ra}$  con sus progenitores presentaron desviaciones de la unidad que variaron entre  $6\sigma$  y  $7\sigma$ . Se encontró desequilibrio entre  $^{228}\text{Ra}$  con  $^{232}\text{Th}$  y con  $^{228}\text{Th}$ , aunque  $^{232}\text{Th}$  y  $^{228}\text{Th}$  si presentaron equilibrio. Estas diferencias podrían explicarse considerando dos orígenes distintos de  $^{228}\text{Ra}$  en la muestra. Uno sería el  $^{228}\text{Ra}$  asociado a la desintegración del  $^{232}\text{Th}$ , lo que explicaría el equilibrio entre  $^{228}\text{Th}$  con  $^{232}\text{Th}$ . Sin embargo, existe una contribución adicional de  $^{228}\text{Ra}$  por la incorporación a la planta a través del agua y nutrientes a través de las raíces. Todo ello podría dar lugar a la relación de actividad  $^{228}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$  encontrada de  $4,0 \pm 0,6$  (Figura IV.6a). El mismo análisis se podría hacer para  $^{226}\text{Ra}$ .

Las mayores desviaciones de las relaciones calculadas respecto de la unidad corresponden a las briquetas, aunque ambas presentaron un comportamiento distinto. En el caso de la briketa comercializada como vegetal M-231-10 se encontraron desviaciones hasta  $6\sigma$  con respecto de la unidad en las relaciones  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  y  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ . No se encontró relación aparente de la concentración de  $^{226}\text{Ra}$  con las de  $^{238}\text{U}$  ni  $^{234}\text{U}$ , aunque si existió equilibrio en la serie del  $^{232}\text{Th}$ , incluyendo  $^{228}\text{Ra}$  con  $^{232}\text{Th}$  y  $^{228}\text{Th}$ . En el caso de la briketa mineral M-38-11 las desviaciones de la unidad de las relaciones  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$  y  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  fueron  $5\sigma$  y  $7\sigma$ , respectivamente. Las relaciones isotópicas  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  y  $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  fueron las únicas cercanas a la unidad,  $1,1 \pm 0,4$  y  $1,8 \pm 0,3$  respectivamente.

En la tabla IV.4 se incluyen las relaciones isotópicas que relacionan las dos series,  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  y  $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ . En la mayor parte de los carbones analizados, ambas relaciones isotópicas fueron compatibles con la unidad en el rango de  $3\sigma$ . Las únicas excepciones se produjeron en los casos del carbón mineral de lignito y en la briketa vegetal. La muestra de lignito (M-145-8) estuvo altamente enriquecida en  $^{238}\text{U}$  frente a  $^{232}\text{Th}$ , aunque presentó una relación próxima a la unidad de  $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ . La briketa vegetal (M-231-10), presentó una proporción de  $^{238}\text{U}$  y  $^{226}\text{Ra}$  mitad que de  $^{232}\text{Th}$  y  $^{228}\text{Ra}$ , respectivamente.

		$^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$	$^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$
<b>Carbones Vegetales</b>	M-125-11	1,1(2)	1,3(2)
	M-125-11*	1,0(1)	1,3(2)
	M-136-09	-	0,9(3)
	M-136-09*	-	0,9(3)
	M-137-09	-	1,0(2)
	M-137-09*	-	1,0(2)
<b>Carbones Minerales</b>	M-144-08	0,49(3)	0,71(2)
	M-144-08*	0,6(1)	0,71(2)
	M-145-08	2,6(2)	1,3(1)
	M-145-08*	2,6(2)	1,3(1)
	M-146-08	1,2(1)	1,3(1)
	M-146-08*	1,3(1)	1,3(1)
<b>Briquetas</b>	M-231-10	0,50(3)	0,8(1)
	M-38-11	1,3(3)	-

Tabla IV.4. Relaciones isotópicas de  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  y  $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ , que relacionan las dos series naturales.

#### IV.2. $^{40}\text{K}$ , $^{134}\text{Cs}$ y $^{137}\text{Cs}$

Los valores obtenidos para  $^{40}\text{K}$  (Figura IV.7) presentan una distribución aleatoria que varía en el rango [10 Bq/Kg-507 Bq/Kg], sin presentar tendencias definidas en función del tipo de carbón. Este rango de actividad coincide con los reportados por otros autores en el caso de carbones minerales (tabla IV.2), no habiendo encontrado valores asociados a carbones vegetales. En principio, la concentración de actividad de  $^{40}\text{K}$  no reporta información suficiente para distinguir entre los distintos tipos de carbones, ni tampoco permite distinguir desviaciones de la normalidad.

Las concentraciones de actividad obtenidas para los isotopos de origen antropogénico,  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{134}\text{Cs}$  (Figura IV.8) estuvieron siempre por debajo del AMD, que variaron en los rangos (0,27 Bq/Kg -1,54 Bq/Kg) para el  $^{137}\text{Cs}$  y (0,35 Bq/Kg -1,37 Bq/Kg) para el  $^{134}\text{Cs}$ . Sin embargo, otros autores han referenciado casos en los que se ha utilizado la concentración de  $^{137}\text{Cs}$  como indicador de la presencia de carbón vegetal en la combustión conjunta con carbón mineral (Grammelis *et al.*, 2006).

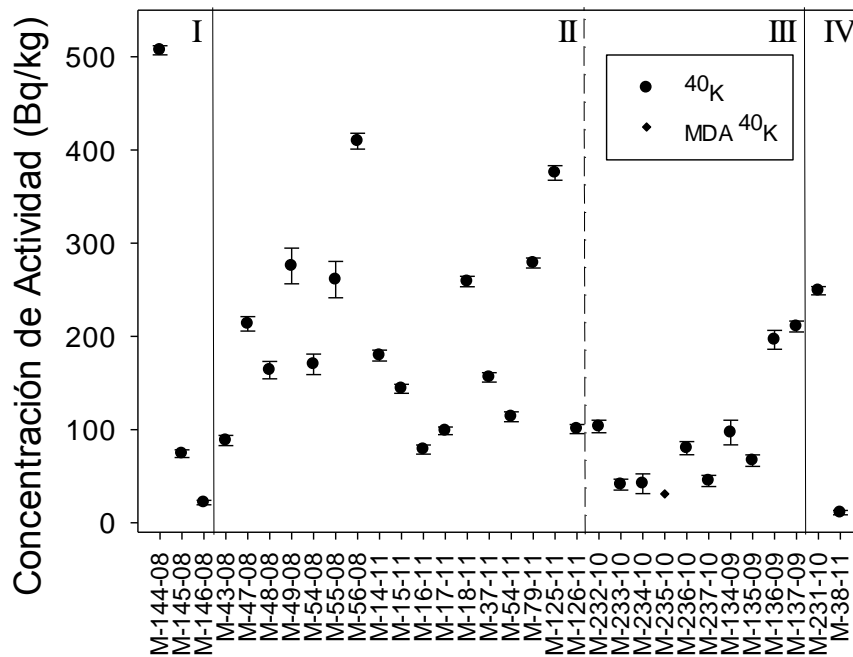


Figura IV.7. Concentraciones de actividad del isotopo  $^{40}\text{K}$  en las muestras de carbón por espectrometría de radiación gamma.

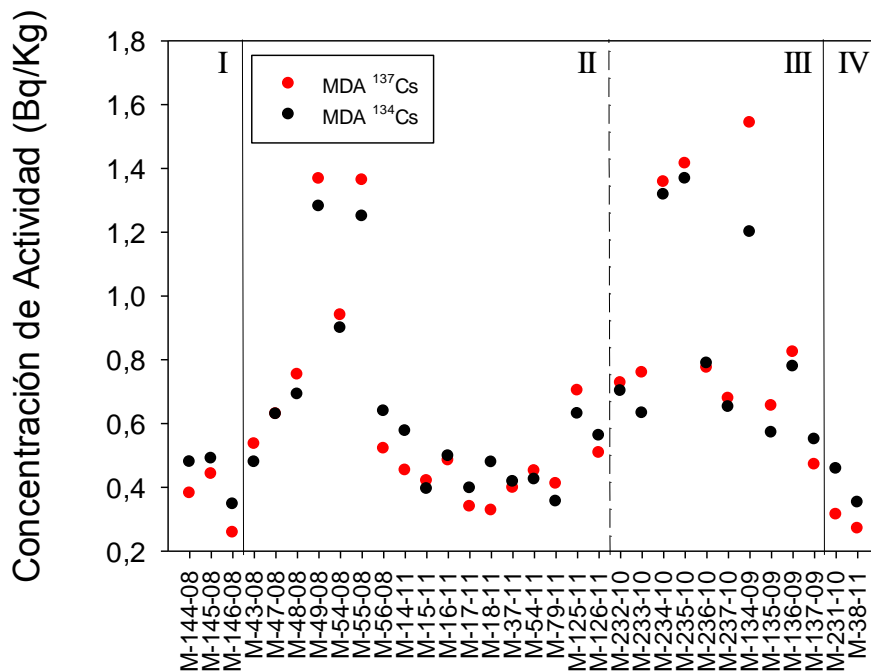


Figura IV.8. Resultados obtenidos para los isotopos  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{134}\text{Cs}$  en las muestras de carbón por espectrometría de radiación gamma.

### IV.3. Influencia de la temperatura de fabricación en el contenido radiactivo

Las cenizas resultantes de la combustión de carbones resultan enriquecidas en elementos no combustibles y en radionúclidos con factores entre 5 y 10 veces la concentración inicial en el carbón (Flues *et al.*, 2007). Se ha realizado un estudio acerca de la posible influencia de la temperatura de pirolisis en el carbón vegetal basado en el comportamiento de dos maderas de distintas especies para comprobar si dicho factor influía en el resultado. En concreto se han elegido una madera de pino piñonero y otra de encina. Siguiendo el tratamiento descrito para la fabricación de carbones (apartado II.1), se fabricaron carbones de ambas maderas a dos temperaturas distintas: 500°C – temperatura de pirolisis frecuente en hornos industriales- y 700°C –temperatura suficientemente alta para producir carbones vegetales de elevado poder calorífico-. Posteriormente, se procedió a su acondicionamiento para los estudios por espectrometría gamma y alfa. Los códigos M-134-09 y M-135-09 corresponden a los carbones de pino piñonero fabricados a 500°C y 700°C, respectivamente. M-136-09 y M-137-09 son los carbones de madera de encina fabricados a fabricados a 500°C y 700°C .

Los carbones de pino piñonero (tabla IV.5) presentaron valores de concentración de actividad superiores al AMD sólo en  $^{40}\text{K}$ . Los carbones de encina presentaron concentraciones de actividad superiores al MDA para todos los radionúclidos estudiados. Todos los valores coincidieron en el rango de 1 a  $3\sigma$ ). En ambos casos, las temperaturas empleadas (500°C y 700°C) para la fabricación del carbón no influyeron en el contenido radiactivo de los isótopos estudiados.

Muestra	$^{228}\text{Th}$ (LIX)	$^{228}\text{Th}$ (MW)	$^{228}\text{Th}$ ( $\gamma$ )	$^{228}\text{Ra}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{40}\text{K}$
M-134-09	-	-	-	-	-	96,8(132)
M-135-09	-	-	-	-	-	66,7(62)
M-136-09	5,1(3)	5,4(3)	4,0(5)	5,7(17)	5,1(9)	196,4(101)
M-137-09	5,1(3)	5,4(4)	6,3(3)	6,8(12)	6,8(6)	210,5(59)

Tabla IV.5. Concentraciones de actividad ( $\text{BqKg}^{-1}$ ) de los radionúclidos  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  y  $^{40}\text{K}$  en muestras fabricadas a 500°C y 700°C. Los valores de  $^{228}\text{Th}$  corresponden a las medidas por espectrometría de partículas alfa mediante lixiviación (LIX) y mediante digestión con microondas (MW) y por espectrometría de radiación gamma ( $\gamma$ ).

#### IV.4. $^{14}\text{C}$

La última etapa del estudio es la cuantificación de la contribución de la fracción de origen fósil en los materiales analizados mediante la determinación de  $^{14}\text{C}$ . Se prepararon mezclas de carbones en proporciones conocidas de carbón mineral y vegetal y se determinó el contenido de  $^{14}\text{C}$  de cada uno,  $pMC$  (%), para identificar los factores que podrían influir en los resultados dependiendo de las características de la mezcla.

En la tabla II.3 se resumen todas las muestras preparadas y las proporciones utilizadas de carbón vegetal y mineral. Los métodos de preparación de estos materiales y el método utilizado para cuantificar el contenido de  $^{14}\text{C}$  se describieron en los apartados II.3 y III.3, respectivamente, utilizando la expresión 3.8 para calcular  $F_{bio}(\%)$  que es la proporción de muestra de origen biológico o no fósil, es decir, la proporción de parte vegetal en la muestra.

Se realizó el análisis elemental de todas las muestras incluidas en este estudio salvo las mezclas de carbones de proporciones conocidas. Los resultados están incluidos en el anexo I. Esta técnica permite calcular el porcentaje de componentes mayoritarios en un carbón, como son C, H y O, mediante un analizador elemental.

Denominaremos  $C_V$  al porcentaje de carbono con respecto al resto de elementos mayoritarios (H,O) en un carbón vegetal, y  $C_M$  al porcentaje de carbono con respecto al resto de elementos mayoritarios (H,O) en un carbón mineral. Ambos,  $C_V$  y  $C_M$  fueron determinados en el análisis elemental de las muestras vegetal y mineral mezcladas, respectivamente. Siendo  $M_V$  y  $M_M$  las masas de los carbones vegetal y mineral presentes en la muestra, podríamos calcular la masa de carbono total asociado a cada fracción, vegetal o mineral multiplicando  $M_V C_V$  o  $M_M C_M$ , respectivamente. De esta manera, sumando ambas contribuciones obtendríamos la masa total de carbono en la mezcla como  $M_V C_V + M_M C_M$ . El porcentaje de carbono asociado al carbón vegetal frente al carbono total de la mezcla,  $C_{CV}/C_{TM}$ , se calculó mediante la relación:

$$\frac{C_{CV}}{C_{TM}} = \left( \frac{M_V \times C_V}{M_V \times C_V + M_M \times C_M} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

donde  $C_{CV}$  es la masa de carbono procedente de la parte vegetal y  $C_{TM}$  es la masa de carbono total, ambos calculados para una mezcla determinada.

Suponiendo que durante el procedimiento utilizado en la determinación de  $^{14}\text{C}$  no se produce fraccionamiento isotópico, esta relación  $C_{CV}/C_{TM}$  se debe conservar para el  $^{14}\text{C}$ . Por tanto, calcularemos el porcentaje de carbono de origen biológico  $F_{bio}$  en una mezcla mediante el análisis de  $^{14}\text{C}$  con los resultados obtenidos por análisis elemental de la relación  $C_{CV}/C_{TM}$ , y así identificar posibles desviaciones del procedimiento seguido en la determinación de  $pMC$  (%) y, por tanto, de  $F_{bio}$  teniendo en cuenta que se debería cumplir la igualdad:

$$F_{bio} = \frac{C_{CV}}{C_{TM}} \quad (4.2)$$

En la tabla IV.6 se recogen los resultados de  $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ ,  $pMC(\%)$  obtenidos por espectrometría de masas,  $F_{bio}(\%)$  o fracción de carbono moderno frente a materia fósil, la proporción  $C_{CV}/C_{TM}$  calculada a partir del análisis elemental de los carbones utilizados en las mezclas de antracita con carbones de pino rojo (anexo I), junto con el porcentaje de desviación,  $D(\%)$ , calculado entre el valor de  $F_{bio}(\%)$  y  $C_{CV}/C_{TM}$  para cada muestra, calculado como la diferencia entra ambos valores y divididos por  $C_{CV}/C_{TM}$ .

Todos los valores de  $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$  obtenidos se corresponden con carbones modernos, cuyo valor característico es  $-25\text{‰}$  ( $-30\text{‰}$  a  $-20\text{‰}$ ) (Eriksson Stenström et al, 2011). La mayor desviación correspondió a la muestra de antracita UEX1 por ser carbón mineral donde  $\delta^{13}\text{C}=-23.5\text{‰}$ . En las mezclas de antracita con pino (ensayo 1) obtenidas según el procedimiento descrito en el apartado III.3 se observaron desviaciones entre los valores de  $F_{bio}$  y  $C_{CV}/C_{TM}$  de hasta el 20% conforme aumentaba la proporción de carbón mineral respecto del vegetal.

Teniendo en cuenta que las alícuotas utilizadas en la determinación de  $^{14}\text{C}$  son inferiores a 5mg, la homogeneidad de dicha alícuota es crucial. Para garantizar la representatividad de la muestra analizada, se procedió a modificar el método seguido en la preparación de muestras (apartado II.3) revisando tres factores principalmente que son tamaño de grano, diferencia entre las densidades de los carbones mezclados y procedimiento seguido en la homogeneización de las mezclas.

	Muestra	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	$pMC$ (%)	$F_{bio}$	$C_{CV}/C_{TM}$	$D(\%)$
<b>Ensayo 1</b>	UEX1	-23,5	0,3(1)	0,3(1)	0	-
	UEX2	-26,3	110,3(7)	100	100	0
	UEX3	-26,2	106,1(6)	100	94,4	5,9
	UEX4	-26,2	104,3(6)	99,4(29)	88,1	12,8
	UEX5	-26,1	102,7(3)	97,8(28)	81,2	20,4
<b>Ensayo 2</b>		-27,8	101,9(6)			
	UEX13-X01	-27,8	102,0(6)		94,1	2,9
			101,9(6)	96,8(6)		
	UEX13-X02	-27	86,5(4)	82,2(4)	80,4	2,2
	UEX13-X03	-26,2	70,0(4)	66,5(4)	63,8	4,2
	UEX13-X04	-27,3	46,5(3)	44,2(3)	43,0	2,8
		-23,8	18,2(2)			
	UEX13-X05	-23,8	17,7(2)	17,0(3)	16,4	3,7
			17,9(3)			
		-27,5	98,9(6)			
	UEX13-X06	-27,5	97,8(6)	93,4(6)	89,8	4,0
		98,3(6)				
UEX13-X07	-26,7	74,8(4)	71,1(4)	69,5	2,3	
UEX13-X08	-26,1	52,4(3)	49,8(3)	49,4	0,4	

Tabla IV.6. Comparativa de los valores medidos de la fracción de  $^{14}\text{C}$  asociado al carbón vegetal ( $F_{bio}$  (%)) con respecto al neto, con los valores de porcentaje de carbono total ( $C_{CV}/C_{TM}$ ) estimados para cada muestra estudiada.

El protocolo modificado de homogenización de las mezclas se aplicó a dos grupos de muestras: mezclas de carbones con la misma densidad o muy similar, y mezclas con carbones con distinta densidad. El tamaño de grano de las muestras fue menor de 120  $\mu\text{m}$ , menor que el utilizado en el primer ensayo (500  $\mu\text{m}$ ).

Los resultados obtenidos para estas nuevas mezclas (ensayo 2) se recogen en la tabla IV.5 donde se muestran los valores de  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $pMC$  (%),  $F_{bio}$  (%),  $C_{CV}/C_{TM}$  y  $D$  (%) obtenidos. Algunas de las muestras presentan repeticiones de las medidas y los valores se dan como la media de las mismas. Los errores se calculan por propagación de errores



y se expresan con  $1\sigma$ . El carbón mineral analizado M-146-08 presenta una  $F_{bio} = 0,24 \pm 0,10$  tabla IV.7. Pequeñas variaciones de ese valor son posibles debido al error o a una posible contaminación de la muestra.

Se observó que con los nuevos criterios establecidos para la elaboración de las mezclas que las desviaciones entre los valores de  $F_{bio}$  (%) y  $C_{CV}/C_{TM}$  disminuyeron en todos los casos hasta valores inferiores al 5%. El carbón de encina, la antracita y el carbón bituminoso presentaron densidades de 0,62 Kg/L, 1,18 Kg/L y 0,77 Kg/L. A la vista de los resultados no se puede concluir que la diferencia de densidades entre carbones influya sustancialmente en los resultados obtenidos para los dos conjuntos de muestras, mezclas de encina/antracita y encina/carbón bituminoso, ni tampoco la proporción entre las masas de los carbones mezclados. Las bajas desviaciones estimadas entre los valores  $F_{bio}$  (%) y  $C_{CV}/C_{TM}$  permitieron comprobar la ausencia de fraccionamiento isotópico durante el análisis de  $^{14}\text{C}$ , y la validez del método para detectar una posible contaminación de carbón vegetal con materia fósil, cuantificando la proporción en la que se encuentra la materia fósil frente a la de origen biológico.

A continuación se enviaron a estudio las muestras que habían presentado concentraciones de actividad superiores al AMD de los isótopos analizados por espectrometría gamma y alfa. También se ha incluido en el estudio con  $^{14}\text{C}$  el carbón de madera de olivo de importación debido a que presentó dificultades en su determinación por espectrometría alfa. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla IV.7.

Los carbones vegetales de madera de encina fabricados a 500°C (M-136-09) y 700°C (M-137-09), y el carbón de madera de olivo (M-54-08) presentan un valor de  $F_{bio} = 100\%$ , lo que implica que la proporción de radiocarbono encontrado en las muestras es compatible con la proporción existente en carbones vegetales actuales.

La muestra M-125-11 es comercializada como carbón vegetal con las únicas especificaciones de carbón aglomerado. A pesar de ser la única muestra de carbón vegetal que presentó concentración de actividad para los isótopos de las series naturales del  $^{238}\text{U}$  y  $^{232}\text{Th}$ , en el estudio mediante  $^{14}\text{C}$  ( $F_{bio} = 100\%$ ) no se encontraron trazas cuantificables de materia fósil.

	Muestra	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	$p\text{MC} (\%)$	$F_{bio}$
<b>COMERCIALES</b>	M-54-08	-25,2	105,6(5)	100,0
	(Carbón de madera de olivo)	-25,2	111,6(5)	
			108,6(30)	
	M-125-11	-26,0	114,8(8)	100,0
	(Carbón aglomerado)	-26,0	113,7(6)	
			114,2(8)	
<b>ICMC</b>	M-136-09	-28,1	109,5(5)	100,0
	(Carbón de madera de encina)	-28,1	107,6(4)	
			108,6(10)	
	M-137-09		108,5(5)	100
<b>MINERAL</b>	M-146-08	-23,6	0,3(1)	0,24(10)
	(Carbón bituminoso)	-23,6	0,2(1)	
			0,25(10)	
<b>BRIQUETA</b>	M-231-10	-25,7	66,4(4)	63,2(4)
	(Briqueta vegetal)			
	M-38-11	-25,7	66,8(4)	4,8(1)
	(Briqueta de lignito)		66,6(4)	
		-25,8	5,0(1)	

Tabla IV.7. Resultados de  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $p\text{MC}$  y  $F_{bio}$  proporcionados por RACAF.

La muestra M-231-10 corresponde a una briqueta comercializada como vegetal procedente de China. La fracción de  $^{14}\text{C}$  asociada al contenido vegetal,  $F_{bio}= 63,2\%$ , presentó una desviación del valor esperado,  $F_{bio}= 100\%$ , que podría estar relacionada parcialmente con la adición de posibles aglutinantes, o también de compuestos que faciliten el encendido de la briqueta, y que no hubiesen sido declarados en el etiquetado. Pero la desviación en tal caso no podría ser tan elevada como la encontrada. A continuación, calculamos la proporción de  $^{14}\text{C}$  asociada a la contribución de materia fósil en la briqueta. La proporción de carbono total en la muestra se calculó mediante análisis elemental (tabla A.2 del anexo I), obteniendo  $C_{\text{TM}}= 56,6\%$ . Asumiendo la ausencia de fraccionamiento isotópico en la determinación de  $^{14}\text{C}$ , y teniendo en cuenta

la expresión (4.1), podemos calcular la proporción de carbono total asociada a la parte vegetal, ( $C_{CV} = 35,8\%$ ). Finalmente, la contribución al carbono total de la fracción de materia fósil se obtuvo por diferencia de  $C_{TM}$  y  $C_{CV}$ , obteniendo un valor de 20,8%.

La briqueta M-38-11 se comercializa como lignito, y presenta valores medibles de las concentraciones de actividad de todos los radionúclidos, sin embargo, son valores anormalmente bajos para un carbón mineral tipo lignito. La fracción biológica obtenida para esta briqueta fue  $F_{bio} = 4,8\%$ , lo cual corresponde a un carbón mineral mezclado con un pequeño componente de origen vegetal, que podría provenir de aditivos utilizados durante la fabricación de la briqueta para mejorar sus prestaciones. Siguiendo el proceso descrito en la briqueta M-231-10 se obtuvieron los siguientes valores de  $C_{TM} = 80,8\%$ , obtenido por análisis elemental, y  $C_{CV} = 3,9\%$  obtenido por (4.1). La contribución al carbono total de la fracción de materia mineral obtenida fue  $C_{CM} = 76,9\%$ .



## V. **DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES**



Se ha establecido un protocolo de caracterización de carbones, que se ha aplicado al estudio de carbones vegetales de uso en barbacoas de varias procedencias. El estudio se basa en un conjunto de 33 carbones que abarcan carbones vegetales adquiridos en establecimientos de venta al público y carbones vegetales fabricados en condiciones controladas. Además, se han incluido en el estudio carbones minerales y briquetas.

El objetivo principal es establecer un protocolo de actuación en laboratorios para detectar posibles contaminaciones de carbones vegetales con materiales de origen fósil. Estas mezclas podrían llevar a modificar su contenido radiactivo.

El protocolo establecido arranca en la determinación de los niveles de la concentración de actividad de múltiples isótopos en una sola medida por espectrometría de radiación gamma. Los isótopos establecidos de interés fueron: los isótopos naturales  $^{226}\text{Ra}$  -de la serie natural del  $^{238}\text{U}$ -,  $^{228}\text{Ra}$ , y  $^{228}\text{Th}$  -de la serie natural del  $^{232}\text{Th}$ - y  $^{40}\text{K}$ , junto con los de origen antropogénico  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{134}\text{Cs}$ .

La segunda etapa fue la determinación por espectrometría de partículas alfa de los isótopos naturales  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$  y  $^{230}\text{Th}$  -de la serie natural del  $^{238}\text{U}$ -, y  $^{232}\text{Th}$ , y  $^{228}\text{Th}$  -de la serie natural del  $^{232}\text{Th}$ -, en los carbones que en la etapa anterior presentaron concentraciones de actividad dos veces por encima de la actividad mínima detectable.

La tercera etapa ha sido el análisis por  $^{14}\text{C}$  de las muestras que en las anteriores etapas presentaron concentraciones de actividad por ambas espectrometrías, permitiendo cuantificar la contaminación con materia fósil de las muestras donde los indicadores anteriores mostraban anomalías.

Se desarrolló un procedimiento radioquímico para el análisis de carbones por espectrometría de partículas alfa basado en la digestión de carbones mediante calentamiento por microondas. La efectividad en la extracción de los isótopos de uranio y torio se evaluó mediante el análisis de materiales de referencia comparando los resultados obtenidos mediante digestión con microondas con un método de lixiviación utilizado por otros autores en carbones minerales. En el caso del carbón bituminoso SRM1632d, la extracción de uranio de la matriz fue más efectiva mediante la digestión por microondas que mediante lixiviación ácida. En el caso del torio, la efectividad de la extracción fue similar por ambos métodos. En general, los carbones vegetales mostraron

concentraciones de actividad menores que los carbones minerales, o que las briquetas estudiadas. Todos los carbones vegetales presentaron un déficit en la concentración de uranio y torio, excepto en  $^{226}\text{Ra}$  y  $^{228}\text{Ra}$ . Solamente, el carbón vegetal de tipo aglomerado M-125-11 presentó concentraciones de actividad cuantificables para todos los isótopos de las series naturales de  $^{238}\text{U}$  y  $^{232}\text{Th}$ , aunque siempre con valores menores que los de los carbones minerales.

Se realizaron estudios basados en las relaciones isotópicas dentro de las cadenas de desintegración analizadas en las muestras que presentaron actividad de todos los radioisótopos. El único carbón vegetal donde se pudo realizar este estudio fue el carbón aglomerado M-125-11. Presentó equilibrio entre las concentraciones de los isótopos  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$  y  $^{230}\text{Th}$ - todos de la serie del  $^{238}\text{U}$ - y entre  $^{232}\text{Th}$  y  $^{228}\text{Th}$ , mientras se observa un alto enriquecimiento en  $^{226}\text{Ra}$  y  $^{228}\text{Ra}$ . Los estudios isotópicos realizados permiten establecer diferencias entre los grupos de carbones, pero existe una gran variabilidad en el contenido radiactivo de un carbón dependiendo de los procesos de incorporación de los isótopos radiactivos.

Se comprobó que la temperatura de pirolisis no influyó en el contenido de los radionúclidos estudiados en este trabajo.

Para el análisis de las muestras por  $^{14}\text{C}$  mediante espectrometría de masas, se verificó la influencia del procedimiento de homogeneización de las muestras en los resultados.

El análisis por  $^{14}\text{C}$  de la muestra de carbón aglomerado M-125-11 demostró que a pesar de los valores anómalamente elevados frente al resto de muestras analizadas vegetales, su origen no estaba asociado a la presencia de material fósil. Su contenido radiactivo solo se puede atribuir a factores involucrados en la fabricación del carbón y a su materia prima.

En el caso de la briqueta de importación etiquetada como vegetal, presentó concentraciones de actividad indistinguibles con respecto a algunos carbones minerales de bajo rango. Mediante las relaciones isotópicas de las series naturales no se encontró equilibrio dentro de la serie de  $^{238}\text{U}$  pero si en la de  $^{232}\text{Th}$ , incluso en el caso del  $^{228}\text{Ra}$  con  $^{232}\text{Th}$  y con  $^{228}\text{Th}$ . Fue la única muestra donde se encontraron desviaciones de la unidad de las relaciones isotópicas calculadas entre las dos series,  $^{232}\text{U}/^{232}\text{Th}$  y



$^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ . Las concentraciones encontradas de  $^{238}\text{U}$  y  $^{226}\text{Ra}$  fueron la mitad que de  $^{232}\text{Th}$  y  $^{228}\text{Ra}$ , respectivamente. El análisis por  $^{14}\text{C}$  desveló que dicha briqueta presentaba una contaminación con materia fósil del orden del 37%.

El estudio de la briqueta de lignito reveló concentraciones de todos los isotopos estudiado de las series naturales de uranio y torio, salvo en  $^{228}\text{Ra}$  y  $^{226}\text{Ra}$  que se obtuvieron valores por debajo de la actividad mínima detectable.

Se encontró equilibrio entre  $^{234}\text{U}$  con  $^{238}\text{U}$ , y  $^{228}\text{Th}$  con  $^{232}\text{Th}$ . El análisis por  $^{14}\text{C}$  desveló que presentaba una contaminación con materiales no fósiles del orden del 5%

Este estudio ha permitido establecer un protocolo de análisis del contenido radiactivo mediante las espectrometrías de radiación gamma y de partículas alfa, para establecer posibles indicadores de carbones que se desvían de un comportamiento característico de su categoría, antes de realizar el análisis sistemático de todas las muestras por  $^{14}\text{C}$ .

La gran ventaja de la aplicación de este protocolo es el ahorro económico y de tiempo, utilizando técnicas que están disponibles en un mayor número de laboratorios.



## **VI. BIBLIOGRAFÍA**



∞ Alcaraz-Pelegrina JM, and Martínez-Aguirre A., 2007. U/Th dating of carbonate deposits from Constantina (Sevilla), Spain. *Applied Radiation and Isotopes* 65, 798–804.

∞ Álvarez Álvarez M.C., and Dopico Vivero M.T., 1998. Natural radionuclide contents in Spanish coal of different Rank. *Fuel* 77, 13, 1427-1430.

∞ Arbuzov SI, Volostnov AV, Rikhvanov LP, Mezhibor AM, and Ilenok SS., 2011. Geochemistry of radioactive elements (U, Th) in coal and peat of northern Asia (Siberia, Russian Far East, Kazakhstan, and Mongolia). *International Journal Coal Geology* 86, 318–328.

∞ ASTM, 2012. Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis, ASTM D 6866 – 12, ASTM International, West Conshohocken, USA.

∞ Batt C.M., Schmid M.M.E., and Esteinsson O.V., 2015. Constructing chronologies in Viking Age Iceland: Increasing dating resolution using Bayesian approaches. *Journal of Archaeological Science* 62, 161-174.

∞ Beck H.I., 1989. Radiation exposure due to fossil fuel combustion. *Radiation Physics and Chemistry* 34, 285-293.

∞ Carini F., 2001. Radionuclide transfer from soil to fruit. *Journal of Environmental Radioactivity* 52, 237-279.

∞ Carmine L., Caroselli M., Lugli S., Marzaioli F., Nonni S., Marchetti Dori M., and Terrasi F., 2015. AMS radiocarbon dating of mortar: The case study of the medieval UNESCO site of Modena. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. IN PRESS.

∞ Castagnoli, G., and D. Lal., 1980. Solar modulation effects in terrestrial production of carbon-14. *Radiocarbon*, 22, 133–158.

∞ ChongYi E., Lai Z., Hou G., Cao G., Sun Y, Wang Y., and Jiang Y., 2015. Age determination for a Neolithic site in northeastern Qinghai-Tibetan Plateau using a combined luminescence and radiocarbon dating. *Quaternary Geochronology* p. 1-5. IN PRESS

∞ Clayton G.C., Arnold J.R., and Patty F.A., 1955. Determination of sources of particulate atmospheric carbon. *Science* 122, 751-753.

∞ Collins S.V., Reinhardt E.G., Werner C.L., Le Maillot C., Devos F., and Rissolo D., 2015. Late Holocene mangrove development and onset of sedimentation in the Yax Chen cave system (Ox Bel Ha) Yucatan, Mexico: Implications for using cave sediments as a sea-level indicator. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 438, 124–134.

∞ Cornejo Díaz N., and Jurado Vargas M., 2008. DETEFF: An improved Monte Carlo code for evaluating the efficiency in coaxial gamma-ray detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A* 586, 204-210.

∞ Cornejo Díaz, N., 2009. Desarrollo de un Código de Simulación por MONTE CARLO para la Calibración de Sistemas de Detección en Espectrometría de Radiación Gamma. Tesis doctoral. Servicio de Publicaciones. Universidad de Extremadura.

∞ Cornejo Díaz, N., and Jurado Vargas, M., 2010. Improving the trade-off between simulation time and accuracy in efficiency calibrations with the code DETEFF. *Applied Radiation and Isotopes* 68, 1413–1417.

∞ Criterios para la protección radiológica frente a la exposición de la radiación natural. CSN-C-SRA-07-204. CSN, 2007.

∞ Culp R.A., and Noakes J.E., 1990. Identification of isotopically manipulated cinnamic aldehyde and benzaldehyde. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 38, 1249–55.

∞ Currie L.A., Klinedinst D.B., Burch R., Feltham N., and Dorsch R., 2000. Authentication and dating of biomass components of industrial materials; links to sustainable technology. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 172, 281–7.

∞ De la Torre Pérez J., Jurado Vargas M., Martín Sánchez A., Rubio Montero M.P., and Ruano Sánchez A.B., 2013. Determination of alpha activity in solid samples by leaching or digestion. *Applied Radiation and Isotopes* 81:49–52.

∞ Debertin, K., and Helmer, R.G., 1988. Gamma and X-ray Spectrometry with Semiconductor Detectors, Elsevier Science, Amsterdam.

∞ de Melo França L., Costa Fortier D., Bocchiglieri A., Trindade Dantas M.A., Liparini A., Cherkinsky A., and de Souza Ribeiro A., 2014. Radiocarbon dating and stable isotopes analyses of *Caiman latirostris* (Daudin, 1801) (Crocodylia, Alligatoridae) from the late Pleistocene of Northeastern Brazil, with comments on spatial distribution of the Species. *Quaternary International* 352, 159-163.

∞ Durán Valle C.J., Gómez Corzo M., Gómez-Serrano V., Pastor-Villegas J., and Rojas-Cervantes M.L., 2006. Preparation of charcoal from cherry stones. *Applied Surface Science* 252, 5957-5960.

∞ Durán Valle C.J., 2012. Techniques Employed in the Physicochemical Characterization of Activated Carbons. Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon - Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment, Edited by Virginia Hernández Montoya and Adrián Bonilla Petriciolet p. cm. ISBN 978-953-51-0197-0.

∞ Dusek U., ten Brink H.M., Meijer H.A.J., Kosb G., Mrozek D., Röckmann T., Holzinger R., and Weijers E.P., 2013. The contribution of fossil sources to the organic aerosol in the Netherlands. *Atmospheric Environment* 74, 169-176.

∞ EN1860-2, 2005. Appliances, solid fuels and firelighters for barbecuing- Part 2: Barbecue charcoal and barbecue charcoal briquettes- Requirements and test methods. European standard ICS 75.160.10; 97.040.20. CEN Comité Européen de Normalisation. Brussels.

∞ Eriksson Stenström K., Skog G., Georgiadou E., Genberg J., and Johansson A., 2011. A guide to radiocarbon units and calculations. Lund University, Department of Physics, Division of Nuclear Physics. Internal Report LUNFD6(NFFR-3111)/1-17/(2011).

∞ Eskenazy G.M., and Velichkov D., 2012. Radium in Bulgarian coals. *International Journal Coal Geology* 94, 296-301.

∞ Ethos TC User Manual- Rev.5/2005.

- ∞ Finkelman R.B., 1999. Trace Elements in coal. *Biological Trace Element Research* 67, 197-204.
- ∞ Flues M., Camargo I.M.C., Figueiredo Filho P.M., Silva P.C.S., and Mazzilli B.P., 2007. Evaluation of radionuclides concentration in Brazilian coals. *Fuel* 86, 807–812.
- ∞ Grammelis P., Skodras G., Kakaras E., Karangelos D.J., Petropoulos N.P., Anagnostakis M.J., Hiniš E.P., and Simopoulos S.E., 2006. Effects of biomass co-firing with coal on ash properties. Part II: leaching, toxicity and radiological behavior. *Fuel* 85, 2316-2322.
- ∞ Hallstadius L., 1984. A method for the electrodeposition of actinides. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section* 223:266-267.
- ∞ Hämäläinen K.M., Jungner H., Antson O., Räsänen J., Tormonen K., and Roine J., 2007. Measurement of Biocarbon in Flue Gases using  $^{14}\text{C}$ . *Radiocarbon*, Vol 49, Nr 2, p 325–330.
- ∞ Hedvall R., Erlandsson B., Mattson S., 1996. Cs-137 in fuels and ash products from biofuel powerplants in Sweden. *Journal of Environmental Radioactivity* 31, 1, 103-177.
- ∞ Hedwall R., and Erlandsson B., 1997. Radioactivity in straw and energy forestry used for energy production in Sweden. *The Science of the total Environment* 196, 217-227.
- ∞ Hill C., Bickel M., Holmes L., Bohnstedt A., Sibbens G., Altitzoglou T., 2004. Aspects of sample preparation for the determination of actinoids in soil. *Applied Radiation and Isotopes* 61, 283–286.
- ∞ Huaa Q., Webb G.E., Zhao J., Nothdurft L.D., Lybolt M., Price G.J., and Opdyke B.N., 2015. Large variations in the Holocene marine radiocarbon reservoir effect reflect ocean circulation and climatic changes. *Earth and Planetary Science Letters* 422, 33–44.



∞ Janz L., Feathers J.K., and Burr G.S., 2015. Dating surface assemblages using pottery and eggshell: assessing radiocarbon and luminescence techniques in Northeast Asia. *Journal of Archaeological Science* 57, 119-129.

∞ Jurado Vargas M., fernández timón A., Cornejo díaz N., Pérez Sánchez D., 2002. Monte Carlo simulation of the self absorption corrections for natural samples in gamma-ray spectrometry. *Applied Radiation and isotopes* 57, 893-898.

∞ Jurado Vargas M., Cornejo Díaz N., and Pérez Sánchez D., 2003. Efficiency transfer in the calibration of a coaxial p-type HPGe detector using the Monte-Carlo method. *Applied Radiation and Isotopes* 58, 707-712.

∞ Jurecic S, Benedik L, Planinsek P, Necemer M, kump P, Pihlar B, 2014. Analysis of uranium in the insoluble residues after decomposition of soil samples by various techniques. *Applied Radiation and Isotopes* 87:61–65.

∞ Kandiyoti R., and Herod A., 2006. Bartle K.D. Solids fuel and heavy hydrocarbon liquids. Thermal characterization and analysis. Elsevier LTD. ISBN: 978-0-08-044486-4.

∞ Karangelos D.J., Petropoulos N.P., Anagnostakis M.J., Hinis E.P., Simopoulos S.E., 2004. Radiological characteristics and investigation of the radioactive equilibrium in the ashes produced in lignite-fired power plants. *Journal of Environmental Radioactivity* 77, 233-246.

∞ Kim C.H., Lee J.H., Kang J., Song S., Yun M.H., and Kim J.C., 2015. Radiocarbon dating of a pine tree (*Pinus densiflora*) from Yeongwol, Korea. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. IN PRESS.

∞ Korff, S. A., 1940. *Terrestrial Magnetism and Atmospheric Electricity*, 45, 133.

∞ Krajcar Bronic I., Horvatincic N., Baresic J., and Obelic B., 2009. Measurement of <sup>14</sup>C activity by liquid scintillation counting. *Applied Radiation and Isotopes* 67, 800-804.

∞ Leroy S., L'Heritier M., Delque-Kolic E., Dumoulin J.P., Moreau C., and Dillmann P., 2015. Consolidation or initial design? Radiocarbon dating of ancient iron alloys sheds light on the reinforcements of French Gothic Cathedrals. *Journal of Archaeological Science* 53, 190-201.

∞ Ley 1/2005 por la que se regula el régimen del comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero. BOE nº59 de 10 de marzo de 2005.

∞ Lingenfelter, R. E., 1963. Production of Carbon 14 by cosmic-ray neutrons. *Review of Geophysics*, 1, 35–55.

∞ Lu X., Jia X., and Wang F., 2006. Natural radioactivity of coal and its by-products in the Baoji coal-fired power plants, China. *Current Science* 91 (11) 1508-1511.

∞ Masse W.B., Liston J., Carucci J., and Athens J.S., 2006. Evaluating the effects of climate change on environment, resource depletion, and culture in the Palau Islands between AD 1200 and 1600. *Quaternary International* 151, 106–132.

∞ Mellström A., Nilsson A., Stanton T., Muscheler R., Snowball I., and Suttie N., 2015. Post-depositional remanent magnetization lock-in depth in precisely dated varved sediments assessed by archaeomagnetic field models. *Earth and Planetary Science Letters* 410, 186–196.

∞ Miao X., Wang H., Hanson P.R., Mason J.A., and Liu X., 2016. A new method to constrain soil development time using both OSL and radiocarbon dating. *Geoderma* 261, 93–100.

∞ Nakanishi T., Hong W., Sung K.S., Sung K.H., and Nakashima R., 2015. Offsets in radiocarbon ages between plants and shells from same horizons of coastal sediments in Korea. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. IN PRESS.

∞ Nakamura T., Masuda K., Miyake F., Hakozaiki F., Kimura K., Nishimoto H., and Hitoki E., 2015. High-precision age determination of Holocene samples by radiocarbon dating with accelerator mass spectrometry at Nagoya University. *Quaternary International*, p. 1-8. IN PRESS.

∞ Nicolussi K., Spöt C., Thurner A, and Reimer P.J., 2015. Precise radiocarbon dating of the giant Kofels landslide (Eastern Alps, Austria). *Geomorphology* 243, 87–91.

∞ Noakes J.E., and Hoffman P.G., 1980. Determination of natural product purity by radiocarbon measurement. In: Peng CT, Horrocks DK, Aspen EL, editors. *Liquid Scintillation Counting: Recent Applications and Development. Volume 1: Physical Aspects*. New York: Academic Press. p 457–68.

∞ Noakes J.E., Norton G.A., Culp R.A., Nigam M., and Dvoracek D., 2005. A comparison of analytical methods for the certification of biobased products. In: LSC 2005, *Advances in Liquid Scintillation Counting*. p 259–71.

∞ NORM, 2005. *Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM IV)*. IAEA-TECDOC-1472. IAEA, Vienna.

∞ Norton G.A., and Devlin S.L., 2006. Determining the modern carbon content of biobased products using radiocarbon analysis. *Bioresource Technology* 97, 2084–2090.

∞ Official Journal of the European Union. 2005/108/EC. Commission <recommendation of 4/02/2005 on the further investigation into the level of polycyclic aromatic hydrocarbons in certain foods.

∞ Ohkouchi N., and Eglinton T.I., 2008. Compound-specific radiocarbon dating of Ross Sea sediments: A prospect for constructing chronologies in high-latitude oceanic sediments. *Quaternary Geochronology* 3, 235–243.

∞ Oinonen M., Hakanpää-Laitinen H., Hämäläinen K., Kaskela A., and Jungner H., 2010. Biofuel proportions in fuels by AMS radiocarbon method. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268, 1117–1119.

∞ Oliveira F.M., Macario K.D., Simonassi J.C., Gomes P.R.S., Anjos R.M., Carvalho C., Linares R., Alves E.Q., Castro M.D., Souza R.C.C.L., and Marques Jr. A.N., 2014. Evidence of strong storm events possibly related to the little Ice Age in sediments on the southern coast of Brazil. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 415, 233–239.

∞ Palonen V., Pesonen A., Herranen T., Tikkanen P. and Oinonen M., 2013. HASE – The Helsinki adaptive sample preparation line. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 294, 182-184.

∞ Papastefanou C., 2010. Escaping radioactivity from coal-fired power plants (CPPs) due to coal burning and the associated hazards: a review. Journal of Environmental Radioactivity 101, 191–200.

∞ Pastor Villejas J., and Durán Valle C.J., 2001. Pore Structure of chars and activated carbons prepared using carbón dioxide at different temperatures from extracted rockrose. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 57, 1-13.

∞ Patrut A., von Reden K.F., Danthu P., Pock-Tsy J.M.L., Rakosy L., Patrut R.T., Lowy D.A., and Margineanu D., 2015. AMS radiocarbon dating of very large Grandidier's baobabs (*Adansonia grandidieri*). Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. IN PRESS.

∞ Pérez-Sánchez, D. and Thorne M.C., 2014. Modelling the behaviour of uranium-series radionuclides in soils and plants taking into account seasonal variations in soil hydrology. Journal of Environmental Radioactivity 131, 19-30.

∞ Piperno, D.R., 2015. Phytolith radiocarbon dating in archaeological and paleoecological research: a case study of phytoliths from modern Neotropical plants and a review of the previous dating evidence. Journal of Archaeological Science p. 1-8. IN PRESS.

∞ Possnert G., 1984. AMS with the Uppsala EN tandem accelerator. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B 5(2), 159-161.

∞ Quintana B., and Fernández F., 1995. An empirical method to determine coincidence-summing corrections in gamma spectrometry. Applied Radiation and Isotopes 46, 961-968.

∞ Rakowski A.Z., Nakamura T, Pazdur A., Charro E., Gutierrez Villanueva J.L., and Piotrowska N., 2010. Radiocarbon concentration in modern tree rings from Valladolid, Spain. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 268, 1110–1112.

- ∞ Real Decreto 783/2001. Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes (BOE, 26 julio 2001).
- ∞ Reddy C.M., Demello J.A., Carmichael C.A., Peacock E.E., Xu L., and Arey J.S., 2008. Determination of biodiesel blending percentages using natural abundance radiocarbon analysis: testing the accuracy of retail biodiesel blends. *Environment Science and Technology* 42, 2476–2482.
- ∞ Reyes, E., 2004. Geoquímica de Isótopos Estables: Fundamentos, Técnicas y Aplicaciones. En: L. Barbero y M.P. Mata (Eds.). *Geoquímica Isotópica Aplicada al Medioambiente, Seminarios de la Sociedad Española de Mineralogía* (ISSN: 1698-5478), 1, 1-19.)
- ∞ Rubio Montero M.P., Martín Sánchez A., Crespo Vázquez M.T., and Gascón Murillo J.L., 2000. Analysis of plutonium in soil samples. *Applied Radiation and Isotopes* 53, 259-264.
- ∞ Rubio Montero M.P., Durán Valle C.J., Jurado Vargas M., and Botet Jiménez A., 2009. Radioactive content of charcoal. *Applied Radiation and Isotopes* 67, 953–956.
- ∞ Salmon L., Toureau A.E.R., and Lally A.E., 1984. The radioactivity content of United Kingdom coal. *Science of the Total Environment* 35, 403-415.
- ∞ Seeddeek M.K., Shardshar T., Ragab H.S., and Badran H.M., 2005. Radioactivities related to coal mining. *Journal of Environmental Monitoring* 7, 767-770.
- ∞ Shtangeeva I., 2010. Uptake of uranium and thorium by native and cultivated plants. *Journal of Environmental Radioactivity* 101, 458-463.
- ∞ Singleton D.L., Sanchez A.L., and Woods C., 2002. A comparison of two techniques to determine carbon-14 in environmental samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 251, No. 3, 353–357.
- ∞ Slota P.J., Jull A.J.T., Linick T.W., and Toolin L.J., 1986. Preparation of small samples for <sup>14</sup>C accelerator targets by catalytic reduction of CO. *Radiocarbon* 29(2), 303–306.

∞ Stuiver M., and Polach H.A., 1977. Discussion: reporting of  $^{14}\text{C}$  data, *Radiocarbon* 19 (3) 355-363.

∞ Szidat S., Jenk T.M., Gaggeler H.W., Synalc H.A., Fisseha R., Baltensperger U., Kalberer M., Samburova V., Reimann S., Kasper-Giebl A., and Hajdas I., 2004. Radiocarbon ( $^{14}\text{C}$ )-deduced biogenic and anthropogenic contributions to organic carbon (OC) of urban aerosols from Zurich, Switzerland. *Atmospheric Environment* 38, 4035–4044.

∞ Tadmor J., 1986. Radioactivity from Coal-Fired Power Plants: A Review. *Journal of Environmental Radioactivity* 4, 177-204.

∞ The Council of the European Union, Council Directive 96/29/EURATOM of 13 May 1996 laying down basic safety standards for the protection of the health of workers and the general public against the dangers arising from ionizing radiation, *Official Journal of the European Communities*, L 159 39, Office of Official Publications of the European Communities, Luxembourg.

∞ Thomas L., 2013. *Coal Geology*. 2<sup>nd</sup> Ed., John Wiley and Sons.

∞ Tikkanen P., Palonen V., Jungner H., and Keinonen J., 2004. AMS facility at the University of Helsinki. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 223-224, 35-39.

∞ Tsikritzis L.I., Fotakis M., Tzimkas N., Kolovos N., and Tsikritzi R., 2008. Distribution and correlation of the natural radionuclides in a coal mine of the West Macedonia Lignite Center (Greece). *Journal of Environmental Radioactivity* 99:230-237.

∞ UNSCEAR, 2000. Sources and effects of ionizing radiation. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, United Nations, New York.

∞ Us Department of Agriculture, 2005. Guidelines for designating biobased products for federal procurement. *Federal Register* 70(7), 1792-1812.

∞ Vandenhove H., Van Hees M., Wannijn J., Wouters K., and Wang L., 2007. Can we predict uranium bioavailability based on soil parameters?. Part 2: Soil solution uranium concentration is not a good bioavailability index. *Environmental Pollution* 145, 577-586.

∞ Vidmar T., Aubineau-Laniece I., Anagnostakis M.J., Arnold D., Brettner-Messler R., Budjas D., Capogni M., Dias M.S., Dedeer L.E., Fazio A., Gasparro J., Hult M., Hurtado S., Jurado Vargas M., Laubenstein M., Lee K.B., Lee Y.K., Lepy M.C., Maringer F.J., Medina Peyres V., Mille M., Morales M., Nour S., Plenteda R., Rubio Montero M.P., Sima O., Tomei C., and Vidmar G., 2008. An intercomparasion of Monte Carlo codes usedin gamma-ray spectrometry. *Applied Radiation and Isotopes* 66, 764-768.

∞ Vidmar T., Celik N., Cornejo Díaz N., Dablac A., Ewa I.O.B., Carrazana González J.A., Hult M., Jovánovic S., Lepy M.C., Mihálhevic N., Sima O., Tzika F., Jurado Vargas M., Vasilopoulou T., and Vidmar G., 2010. Testing efficiency transfer codes for equivalence.

∞ Wang J., Nakazato T., Sakanishi K., Yamada O., Tao H., and Saito I., 2004. Microwave digestion with HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mixture at high temperatures for determination of trace elements in coal by ICP-OES and ICP-MS. *Analytica Chimica Acta* 514, 115–124.

∞ Wang J., Nakazato T., Sakanishi K., Yamada O., Tao H., and Saito I., 2006. Single-step microwave digestion with HNO<sub>3</sub> alone for determination of trace elements in coal by ICP spectrometry. *Talanta* 68:1584–1590.

∞ Xinwei L., Xiaodan J. and Fengling W., 2006. Natural radioactivity of coal and its by-products in the Baoji coal-fired power plant, China. *Current Science* 91 (11) 1508-1511.

∞ Zhang X., Huang D., Deng H., Snape C., Meredith W., Zhao Y., Du Y., Chen X., and Sun Y., 2015. Radiocarbon dating of charcoal from the Bianjiashan site in Hangzhou: New evidence for the lower age limit of the Liangzhu Culture. *Quaternary Geochronology* 30, 9-17.

∞ Zhang Y., Cerqueira M., Salazar G., Zotter P., Hueglin C., Zellweger C., Pio C., Prevot A.S.H., and Szidat S., 2015. Wet deposition of fossil and non-fossil derived particulate carbon: Insights from radiocarbon measurement. *Atmospheric Environment* 115, 257-262.

∞ Zivotic D., Grzetic I., Lorenz H., and Simic V., 2008. U and Th in some brown coals of Serbia and Montenegro and their environmental impact. *Environmental Science and Pollution Research Res* 15 (2):155 – 161.



**ANEXO I**

**ENSAYOS NORMALIZADOS DE CARACTERIZACIÓN DE CARBONES**



Dentro de las técnicas tradicionales de caracterización de carbones, vamos a centrar nuestro anexo en el análisis elemental, el análisis inmediato y en el poder calorífico del carbón.

### **Análisis elemental**

El análisis elemental proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en el carbón. Se define elemento combustible en un carbón como cualquier sustancia que reacciona químicamente con un agente oxidante para obtener fundamentalmente energía en forma de calor. Los principales elementos combustibles que presenta el carbón son el carbono, el hidrógeno y el azufre. La presencia de estos elementos en los carbones tiene unos efectos sobre las características del carbón que se resumen en la tabla A.1. El carbono y el hidrógeno están presentes en los carbones en forma de hidrocarburos y en forma de carbonatos inorgánicos. Durante la combustión del carbón se producen diversos residuos  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Otros residuos de la combustión son debidos a la presencia de nitrógeno (óxidos de nitrógeno), la cual afecta a la combustión disminuyendo la cantidad de energía disponible por unidad de masa de combustible. La presencia de azufre en los carbones puede ocasionar problemas desde la molienda del carbón, hasta la combustión pues se forman óxidos que corroen piezas de hornos y calderas, y además son muy contaminantes en la atmósfera.

	<b>Alto contenido</b>	<b>Bajo contenido</b>
<b>C</b>	-Alto poder calorífico -Elevada grafitización -Pocos grupos funcionales -Superficie apolar y alcalina	-Bajo poder calorífico -Baja grafitización
<b>H</b>	-Baja grafitización	-Alta grafitización
<b>O</b>	-Muchos grupos funcionales -Superficie polar -Superficie ácida	-Pocos grupos funcionales -Superficie básica o neutra
<b>N</b>	-Superficie básica	

Tabla A.1. Características en base a su alto o bajo contenido en C, H, O y N (Durán Valle C.J., 2012).

El contenido en oxígeno se estima por diferencia a 100 de la suma del resto de elementos determinados. Aunque la presencia de oxígeno rebaja la potencia calorífica del combustible, contribuye a las necesidades del aire durante la combustión.

En la siguiente tabla A.2 se muestran los valores obtenidos en el análisis elemental de los carbones de estudio, realizados en el Servicio de Análisis Elemental y Molecular, del Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Extremadura.

	CODIGO	C	H	N	S	O
<b>C O M E R C I A L E S</b>	M-49-08	68,010	4,403	0,000	0,052	27,535
	M-47-08	74,120	3,732	0,000	0,055	22,093
	M-48-08	75,000	3,694	0,000	0,034	21,272
	M-49-08	66,725	1,964	0,000	0,047	31,264
	M-54-08	80,940	3,141	1,476	0,051	14,392
	M-55-08	57,820	3,566	0,129	3,571	34,914
	M-56-08	70,645	3,941	0,000	0,034	25,380
	M-14-11	74,675	2,944	0,524	0,150	21,707
	M-15-11	82,337	2,866	0,795	0,000	14,002
	M-16-11	76,245	3,773	0,424	0,073	19,485
	M-17-11	83,020	2,895	0,363	0,005	13,717
	M-18-11	75,615	3,316	1,009	0,040	20,020
	M-37-11	77,635	3,053	1,041	0,053	18,218
	M-54-11	83,090	2,172	0,713	0,068	13,957
	M-79-11	68,510	3,604	0,634	0,096	27,156
M-125-11	70,895	2,845	0,873	0,036	25,351	
M-126-11	79,250	3,564	0,736	0,035	16,415	
<b>I C M C</b>	M-232-10	82,630	3,499	0,000	0,073	13,798
	M-233-10	83,820	3,589	0,444	0,056	12,091
	M-234-10	81,925	3,634	0,000	0,055	14,386
	M-235-10	84,880	3,265	0,443	0,028	11,384
	M-236-10	83,300	3,372	0,000	0,018	13,310
	M-237-10	83,345	3,316	0,000	0,041	13,298
	M-134-09	83,555	3,420	0,000	0,000	13,025
	M-135-09	81,705	2,112	0,061	0,045	16,077
	M-136-09	77,675	2,990	1,269	0,000	18,066
M-137-09	79,645	1,508	0,030	0,000	18,817	
<b>M</b>	M-144-08	44,135	1,580	0,939	1,043	52,303
<b>I</b>	M-145-08	39,113	2,874	0,899	8,076	49,038
<b>N</b>	M-146-08	79,705	4,311	1,553	0,522	13,909
<b>B</b>	M-231-10	56,615	3,012	0,020	0,218	40,135
<b>R</b>	M-38-11	80,780	1,127	0,688	0,265	17,140

Tabla A.2. Resultados del análisis elemental. **MIN**: Carbones minerales. **BR**: Briquetas.

La composición elemental de la fracción orgánica del carbón se determina en base a métodos de oxidación, descomposición y reducción. Este análisis es necesario para conocer los balances de materia y energía de la combustión y del conocimiento del poder calorífico.

### **Poder Calorífico Superior (PCS)**

El poder calorífico es uno de los parámetros característicos más importantes. El poder calorífico es la cantidad de calor liberada al quemar una unidad de masa de un carbón en condiciones normalizadas. El poder calorífico superior (PCS) se define como la cantidad total de calor de un combustible, incluyendo el calor latente del agua formada por la combustión del hidrógeno contenido en dicho combustible seco. Se realiza en una bomba calorimétrica, determinando las diferencias de temperatura antes y después de que se produzca la combustión de la muestra. En los carbones vegetales está en torno a 6800- 8200 Kcal/Kg.

### **Análisis Inmediato**

Mediante el análisis inmediato se determinan el contenido en cenizas, humedad, carbono fijo y materia volátil (estructura orgánica menos estable).

#### *Humedad (W)*

Es la proporción en masa de agua presente, bien de forma superficial o bien en los poros de los carbones. Para determinarla se seca la muestra en estufa a 105°C hasta peso constante. La humedad se calcula por la diferencia de masa entre antes y después del secado.

La humedad del carbón es un parámetro que disminuye el poder calorífico del carbón vegetal. La normativa de calidad limita el contenido de humedad a menos del 8% del peso bruto del carbón vegetal.

#### *Materias volátiles (VO)*

Comprende todas aquellas sustancias de carácter volátil e inflamable que no han sido eliminadas completamente durante el proceso de carbonización. Si la carbonización es prolongada y a alta temperatura, el contenido de volátiles es bajo. En cambio, una

temperatura de carbonización baja y un corto periodo en el horno hace que el contenido de volátiles aumente. El porcentaje de sustancias volátiles en el carbón vegetal oscila entre el 8% y el 20% aproximadamente, siempre en base seca.

El carbón vegetal con mucha materia volátil se enciende fácilmente pero al quemar produce con frecuencia chisporroteo. Un carbón con bajo contenido en volátiles presenta dificultades para encenderse pero aumenta la duración de su combustión. Un buen carbón vegetal comercial para uso doméstico suele presentar un contenido de sustancia volátil neta, libre de humedad, del 20%, y para uso en hostelería menor o igual al 10% aproximadamente.

#### *Carbono fijo (CF)*

Es la estructura orgánica estable que queda a 900°C en atmósfera inerte, y representa la fracción residual que queda del carbón (descontadas las cenizas) tras la pirolisis a la que se le somete para determinar el contenido en volátiles.

El contenido de carbono fijo en base seca en carbón vegetal varía desde un mínimo del 60% hasta el 97%, en cuyo caso el carbón vegetal consiste principalmente en carbono.

#### *Cenizas (AS)*

Es el residuo sólido resultante de la combustión completa de toda la materia orgánica y de la oxidación de la materia mineral presente en el carbón. Se trata de sustancias minerales como arcilla, sílice, óxidos de calcio y de magnesio, entre otras, que provienen de la materia prima o como contaminaciones durante el proceso de fabricación.

El contenido de cenizas de un carbón vegetal varía desde el 0,1% hasta el 8%, dependiendo de la especie de la madera, la cantidad de corteza presente y la contaminación con tierra, arena y otras materias. Es el peso del resto de masa después de incinerar el residuo a 900°C para que los carbonatos se descompongan y el yeso no. Una vez eliminada la materia volátil, el carbón es quemado hasta 710°C para la determinación de sus cenizas.

En la tabla A.3, se muestran las características que presentan los carbones dependiendo de los contenidos en humedad, volátiles, carbono fijo y cenizas.

	<b>Alto contenido</b>	<b>Bajo contenido</b>
<b>W</b>	-Bajo poder calorífico	-Alto poder calorífico
<b>VO</b>	-Carbón poco pirolizado -Muchos grupos funcionales -Poder calorífico alto -Fácil encendido	-Carbón muy pirolizado -Pocos grupos funcionales -Encendido difícil
<b>CF</b>	-Carbón muy pirolizado -Pocos grupos funcionales -Poder calorífico muy alto -Quemado prolongado	-Carbón poco pirolizado -Muchos grupos funcionales -Poder calorífico bajo -Quemado rápido
<b>AS</b>	-Carbón excesivamente pirolizado -Poder calorífico bajo -Mala manipulación	

Tabla A.3. Características en base a su alto o bajo contenido en W, VO, CF y AS (Durán Valle C.J., 2012).

En la siguiente tabla A.4 se muestran los valores obtenidos en el análisis inmediato y el poder calorífico superior, para los carbones de estudio. Estos ensayos han sido realizados en el Departamento de Tecnología y Calidad, del Instituto del Corcho, la Madera y el Carbón vegetal (ICMC).

	CODIGO	W	AS	VO	CF	PCS (Cal/g)
<b>C O M E R C I A L E S</b>	M-49-08	3,1	1,6	31,2	67,2	6921,0
	M-47-08	4,1	5,2	28,8	66,0	6669,0
	M-48-08	29,5	8,1	21,1	70,8	6580,0
	M-49-08	11,4	5,9	10,3	96,7	7225,0
	M-54-08	0,7	1,3	24,5	74,2	7378,0
	M-55-08	6,2	18,2	32,2	56,2	5873,0
	M-56-08	3,3	6,8	26,6	66,6	6869,0
	M-14-11	6,9	8,5	16,2	75,3	6370,0
	M-15-11	5,5	4,1	14,7	81,2	7380,0
	M-16-11	4,3	2,0	25,3	72,7	7578,0
	M-17-11	4,4	1,4	14,4	84,2	7515,0
	M-18-11	5,7	5,8	19,6	74,6	6837,0
	M-37-11	5,1	4,2	18,9	76,9	7042,0
	M-54-11	10,6	5,9	13,3	80,8	6851,0
	M-79-11	6,6	4,5	33,1	62,4	6351,0
M-125-11	6,7	10,3	20,7	69,0	3433,0	
M-126-11	4,7	3,1	19,8	77,1	7364,0	
<b>I C M C</b>	M-232-10	2,5	1,6	13,6	84,8	7918,5
	M-233-10	2,1	1,0	15,0	84,0	7978,5
	M-234-10	3,1	0,8	14,6	84,6	7921,0
	M-235-10	2,9	1,0	16,4	82,7	8026,5
	M-236-10	3,8	0,6	14,1	85,3	7951,0
	M-237-10	3,3	0,5	14,1	85,4	7893,5
	M-134-09	4,2	0,9	13,5	85,6	8084,0
	M-135-09	4,2	1,5	3,4	95,2	8041,5
	M-136-09	4,0	6,7	15,6	77,8	7498,5
M-137-09	4,0	8,2	6,9	84,9	7269,0	
<b>M I N</b>	M-144-08	2,1	49,7	8,6	41,7	3349,0
	M-145-08	16,7	31,8	32,8	35,4	3562,0
	M-146-08	0,3	7,0	21,4	71,6	8087,0
<b>B R</b>	M-231-10	5,4	14,8	23,5	61,7	5985,3
	M-38-11	5,8	8,2	11,5	80,3	6582,0

Tabla A.4. Resultados del análisis inmediato y PCS.



**ANEXO II**

**MATERIAL DE REFERENCIA SRM1632d**





National Institute of Standards & Technology

## Certificate of Analysis

Standard Reference Material® 1632d

Trace Elements in Coal

(Bituminous)

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use in the evaluation of techniques used in the analysis of coals and materials of a similar matrix. A unit of SRM 1632d consists of 50 g of bituminous coal that was ground to pass a 250  $\mu\text{m}$  (60 mesh) sieve, homogenized, bottled under an argon atmosphere, and sealed in an aluminized bag.

**Certified Mass Fraction Values:** Certified mass fraction [1] values for elements, expressed on a dry-mass basis, are provided in Table 1. A certified value is a value for which NIST has the highest confidence in its accuracy in that all known or suspected sources of bias have been investigated or taken into account [2]. The certified values for lead, mercury, and sulfur are based on analyses by single NIST primary methods. The certified values for all elements, except lead, mercury, and sulfur, are based on analyses by two or more critically evaluated independent methods.

**Reference Mass Fraction Values:** Reference mass fraction values for elements, expressed on a dry-mass basis, are provided in Table 2. Reference values are provided with uncertainties that may reflect only measurement precision and may not include all sources of uncertainty [2]. The reference value for zinc is based on two independent methods. The reference values for other constituents are from a single NIST analytical method. Reference values are noncertified values that are the best estimate of the true value but do not meet NIST criteria for certification.

**Information Mass Fraction Values:** Information mass fraction values for elements are provided in Table 3 for information purposes only. An information value is considered to be a value that will be of interest and use to the SRM user, but insufficient information is available to assess the uncertainty associated with the value [2].

**Expiration of Certification:** The certification of SRM 1632d is valid, within the measurement uncertainty specified, until **01 January 2020**, provided the SRM is handled in accordance with the instructions given in this certificate (see "Instructions for Use"). This certification is nullified if the SRM is damaged, contaminated, or otherwise modified.

**Maintenance of SRM Certification:** NIST will monitor this SRM over the period of its certification. If substantive changes occur that affect the certification before the expiration of this certificate, NIST will notify the purchaser. Registration (see attached sheet or register online) will facilitate notification.

Technical measurements leading to certification of SRM 1632d were coordinated by E.A. Mackey of the NIST Material Measurements Laboratory. Analytical measurements leading to certification were made by D.A. Becker, R. Bindel, N.B. Buehler, R.G. Brennan, D. Cleveland, M.S. Epstein, W.R. Kelly, S.M. Lev, and M.S. Rearick formerly of NIST, R.M. Lindstrom, S.E. Long, A.F. Marlow, J. Molloy, K.E. Murphy, R. Oflaz, R.L. Paul, S.A. Rabb, J.R. Sieber, G.C. Turk, R.D. Voecke, Jr., L.J. Wood, L.L. Yu, and R.L. Zeisler of the NIST Chemical Sciences Division, J.L. Mann of the NIST Radiation Physics Division and E.A. Mackey. Analytical measurements leading to certification were also made by LECO Technical Services Laboratory.

Statistical analyses were performed by S.D. Leigh of the NIST Statistical Engineering Division.

Support aspects involved in the issuance of this SRM were coordinated through the NIST Measurement Services Division.

Carlos A. Gonzalez, Chief  
Chemical Sciences Division

Gaithersburg, MD 20899  
Certificate Issue Date: 14 October 2014  
*Certificate Revision History on Last Page.*

Robert L. Watters, Jr., Director  
Office of Reference Materials

SRM 1632d

Page 1 of 7

#### INSTRUCTIONS FOR USE

**Sampling:** The SRM should be thoroughly mixed by rotating the bottle before sampling. A minimum sample mass of 250 mg should be used for analytical determinations to be related to elemental mass fraction values provided. The SRM should be stored in its original, tightly sealed bottle away from sunlight and intense sources of radiation.

**Drying:** To relate measurements to the certified and reference values, which are expressed on a dry-mass basis, users should determine a drying correction at the time of each analysis. The correction may be determined by oven drying a separate 1 g sample in a nitrogen or air atmosphere at  $107\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$  to a constant mass as described in reference 3. During drying at NIST by using this thermogravimetric method, the mass loss of SRM 1632d samples stabilized between 60 min and 80 min in nitrogen and 55 min and 85 min in air. The average mass loss measured was 2.07 % (1 s = 0.05 %, n = 16) in nitrogen and 2.06 % (1 s = 0.02 %, n = 16) in air.

#### SOURCE, PREPARATION, AND HOMOGENEITY ASSESSMENT<sup>(1)</sup>

**Source and Preparation of Material:** The coal for this SRM was obtained from the Bailey Mine of the Consol Coal Company in southwestern Green County, PA. This mine produces bituminous coal obtained from the Pittsburgh seam. The collection of the approximately 340 kg of washed coal was performed under the direction of L.W. Rosendale, Consol Coal Research and Development. The coal was air-dried and subsequently pulverized to pass a 250  $\mu\text{m}$  (60 mesh) sieve by a company under contract to NIST. At NIST, the entire lot was divided into two portions using the spinning riffler technique. One portion of the lot was further divided by the spinning riffler technique and bottled under an argon atmosphere to prepare SRM 1632c, the previous issue of this SRM, and the second portion was sealed in foil bags filled under an argon atmosphere for long-term storage. When stock of SRM 1632c was depleted, the second portion was shipped to USGS, Denver, CO, where the lot was further divided by the spinning riffler technique into bottles to prepare SRM 1632d. Bottles of SRM 1632d were shipped to NIST where they were filled with argon.

**Homogeneity Assessment:** The homogeneity was assessed for selected elements in the bottled material using X-ray fluorescence spectrometry (XRF) and instrumental neutron activation analysis (INAA). The estimated relative standard deviation for material inhomogeneity is  $\leq 1\%$  for most elements evaluated.

#### VALUE ASSIGNMENT

A statistical evaluation was performed to determine whether there were any significant differences between the element mass fraction values in SRMs 1632c and 1632d. No significant differences were found for any elements determined. Therefore, results from analyses performed at NIST of both SRM 1632c and SRM 1632d were combined to provide the certified, reference, and information values shown in Tables 1, 2, and 3, respectively. The analytical techniques used for each element are listed in Table 4. Because only elements for which NIST data were available were included on this Certificate of Analysis, fewer elements are reported here than were reported for SRM 1632c.

#### SUPPLEMENTAL INFORMATION

Summary statistics reported by Quality Assurance International, Ltd. for the Coal and Ash Sample Proficiency Exchange (CANSPEX) 2009-1 Round Robin using SRM 1632d as an unknown coal sample are provided in the Appendix to this certificate to demonstrate user experience with this material using conventional methods and to better characterize the matrix. The CANSPEX Round Robin results should **NOT** be used as substitutes for NIST values.

---

<sup>(1)</sup>Certain commercial equipment, instruments, or materials are identified in this certificate in order to adequately specify the experimental procedure. Such identification does not imply recommendation or endorsement by the National Institute of Standards and Technology, nor does it imply that the materials or equipment identified are necessarily the best available for the purpose.

**Certified Mass Fraction Values:** The measurands are the total mass fraction values of the elements listed in Table 1. The reference values are metrologically traceable to the SI units indicated in Table 1.

The certified mass fraction value for sulfur is an unweighted mean based on results from one primary method, isotope dilution thermal ionization mass spectrometry (ID-TIMS). The observed sulfur variation was greater than expected for the analytical technique used. Therefore, the uncertainty in the certified value for sulfur is expressed as a 95 % – 95 % tolerance designed to capture 95 % of the underlying population of sulfur values with a confidence of 95 % [4]. This expanded uncertainty in the form of tolerance is calculated as  $U = ks$ , where  $s$  is the standard deviation of the data and  $k = 3.53$ .

The certified mass fraction value for mercury is an unweighted mean based on results from a single NIST method (see Table 4) for which a complete evaluation of all sources of uncertainty has been performed. The uncertainty in the certified value for mercury is a two-sided 95 % confidence interval for the mean ( $k = t_{(0.975, 7)}$ ).

The certified value for lead is based on results from a single NIST method (see Table 4) for which a complete evaluation of all sources of uncertainty has been performed. The uncertainty represents an expanded uncertainty with a coverage factor of 2.15, with uncertainty components combined following the ISO Guide [5].

Certified values for all other elements are the weighted means of results from multiple analytical methods [6,7]. The uncertainty listed with each certified value is an expanded uncertainty about the mean [8] with a coverage factor 2 (approximately 95 % confidence) calculated by combining a between-method variance incorporating between-method bias with a pooled, within-method variance.

Table 1. Certified Mass Fraction Values for Elements (Dry-Mass Basis) in SRM 1632d

Major Constituents		Minor Constituents	
	Mass Fraction (%)		Mass Fraction (%)
Hydrogen (H)	5.10 ± 0.05	Potassium (K)	0.1094 ± 0.0026
Sulfur (S)	1.462 ± 0.074	Chlorine (Cl)	0.1142 ± 0.0011
		Iron (Fe)	0.749 ± 0.016
Trace Elements			
	Mass Fraction (mg/kg)		Mass Fraction (mg/kg)
Antimony (Sb)	0.445 ± 0.015	Sodium (Na)	296.9 ± 4.2
Barium (Ba)	40.42 ± 0.89	Strontium (Sr)	63.5 ± 1.2
Cobalt (Co)	3.424 ± 0.048	Thorium (Th)	1.428 ± 0.035
Copper (Cu)	5.83 ± 0.31	Titanium (Ti)	477 ± 10
Lead (Pb)	3.845 ± 0.042	Uranium (U)	0.517 ± 0.012
Mercury (Hg)	0.0928 ± 0.0033	Vanadium (V)	23.74 ± 0.10
Rubidium (Rb)	7.36 ± 0.20		

**Reference Mass Fraction Values:** Reference mass fraction values are based on results from one or more analytical method performed at NIST for all elements except carbon, nitrogen, and zinc. The measurands are the mass fraction values of the analyte listed in Table 2 as determined by the methods indicated in Table 4. The reference values are metrologically traceable to the SI unit indicated in Table 2.

Reference values for carbon and nitrogen are based on results provided by one collaborating laboratory. Uncertainties in the reference values for carbon and nitrogen represent  $t s/\sqrt{n}$ , where  $t = 2.093$ ,  $n = 20$ . The reference value for zinc is the weighted mean of results from two analytical methods [6,7]. The uncertainty listed with the reference value for zinc is an expanded uncertainty about the mean [8] with a coverage factor 2 (approximately 95 % confidence) calculated by combining a between-method variance incorporating between-method bias with a pooled, within-method variance.

The reference mass fraction value for silicon is based on results from analysis of SRM 1632c obtained by using one method at NIST. The uncertainty associated with the reference value for silicon represents an expanded uncertainty with a coverage factor of 2.1, with combined uncertainty components [5].

Reference mass fraction values for the remaining elements are weighted means of the results from two different experiments using one analytical method at NIST: one experiment for analysis of SRM 1632c and the other for SRM 1632d [6,7]. The uncertainties for these reference values are the expanded uncertainties about the mean [8] with a coverage factor of 2, calculated by combining a between-method variance incorporating between-method bias with a pooled, within-method variance [5].

Table 2. Reference Mass Fraction Values for Selected Elements (Dry-Mass Basis) in SRM 1632d

Major Constituents		Minor Constituents	
	Mass Fraction (%)		Mass Fraction (%)
Carbon (C)	76.88 ± 0.15	Aluminum (Al)	0.912 ± 0.005
Nitrogen (N)	1.59 ± 0.01	Calcium (Ca)	0.144 ± 0.003
Silicon (Si)	1.65 ± 0.03		
Trace Elements			
	Mass Fraction (mg/kg)		Mass Fraction (mg/kg)
Arsenic (As)	6.1 ± 0.2	Europium (Eu)	0.217 ± 0.006
Boron (B)	62 ± 1	Magnesium (Mg)	390 ± 6
Cadmium (Cd)	0.08 ± 0.01	Manganese (Mn)	13.1 ± 0.4
Cerium (Ce)	11.7 ± 0.4	Scandium (Sc)	2.89 ± 0.03
Chromium (Cr)	13.7 ± 0.1	Selenium (Se)	1.29 ± 0.03
Cesium (Cs)	0.598 ± 0.006	Zinc (Zn)	12.9 ± 1.2

**Information Mass Fraction Values:** The information mass fraction values given in Table 3 are provided without uncertainty estimates and are given as additional information on the matrix. Information values cannot be used to establish metrological traceability.

Table 3. Information Mass Fraction Values (Dry-Mass Basis) for Elements in SRM 1632d

Element	Mass Fraction (mg/kg)
Dysprosium (Dy)	0.9
Hafnium (Hf)	0.5
Lanthanum (La)	6
Nickel (Ni)	10
Samarium (Sm)	1

Table 4. Methods of Analysis

Methods	Element
Flame emission spectrometry (FES) at NIST	Na
Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) at NIST	Sb, Cd, Co, Cu, Th, U, V, Zn
Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) at NIST	Ba, Cu, Ni
Isotope dilution cold vapor inductively coupled plasma mass spectrometry (ID-CV-ICP-MS) at NIST	Hg
Isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry (ID-ICP-MS) at NIST	Ba, Pb, K, Rb, Sr, Th U
Isotope dilution thermal ionization mass spectrometry (ID-TIMS) at NIST	Cl, S
Instrumental neutron activation analysis (INAA) at NIST	Al, Sb, As, Ba, Ca, Ce, Cs, Cl, Cr, Co, Dy, Eu, Hf, Fe, La, Mg, Mn, K, Rb, Sm, Sc, Se, Na, Sr, Th, Ti, U, V, Zn,
LECO instrumental analyzer for H, C, and N at LECO Technical Services Laboratory	C, H, N,
Prompt gamma activation analysis (PGAA) at NIST	B, Cl, H, Fe, K, Ti,
Wavelength dispersive X-ray fluorescence (WDXRF) at NIST	K, Si,

REFERENCES

- [1] Thompson, A.; Taylor, B.N.; *Guide for the Use of the International System of Units (SI)*; NIST Special Publication 811; U.S. Government Printing Office: Washington, DC (2008); available at <http://www.nist.gov/pml/pubs/> (accessed Oct 2014).
- [2] May, W.E.; Gills, T.E.; Parris, R.; Beck, II, C.M.; Fassett, J.D.; Gettings, R.J.; Greenberg, R.D.; Guenther, F.R.; Kramer, G.; MacDonald, B.S.; Wise, S.A.; *Definitions of Terms and Modes Used at NIST for Value-Assignment of Reference Materials for Chemical Measurements*; NIST Special Publication 260-136, U.S. Government Printing Office: Washington, DC (2000); available at <http://www.nist.gov/srm/publications.cfm> (accessed Oct 2014).
- [3] Mann, J.L.; Kelly, W.R.; MacDonald, B.S.; *Observations of Anomalous Mass-Loss Behavior in SRM Coals and Cokes on Drying*; Anal. Chem., Vol. 74, p. 3585 (2002).
- [4] Natrella, M.G.; *Experimental Statistics*. Handbook 91; Government Printing Office: Washington, DC (1963).
- [5] JCGM 100:2008; *Evaluation of Measurement Data — Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement* (GUM 1995 with Minor Corrections); Joint Committee for Guides in Metrology (2008); available at [http://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM\\_100\\_2008\\_E.pdf](http://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf) (accessed Oct 2014); see also Taylor, B.N.; Kuyatt, C.E.; *Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results*; NIST Technical Note 1297; U.S. Government Printing Office: Washington, DC (1994); available at <http://www.nist.gov/pml/pubs/tn1297/index.cfm> (accessed Oct 2014).
- [6] Rukhin, A.L.; *Weighted Means Statistics in Interlaboratory Studies*; Metrologia, Vol. 46, No. 3, pp. 323–331 (2009).
- [7] DerSimonian, R.; Laird N; *Meta-Analysis in Clinical Trials*; Controlled. Clin. Trials, Vol. 7, pp. 177–188. (1986).
- [8] Horn, R.A.; Horn, S.A.; Duncan, D.B.; *Estimating Heteroscedastic Variance in Linear Models*; J. Am. Stat. Assoc., Vol. 70, pp. 380–385 (1975).

**Certificate Revision History:** 14 October 2014 (Extension of the certification period); 08 February 2011 (Original certificate date).

*Users of this SRM should ensure that the Certificate of Analysis in their possession is current. This can be accomplished by contacting the SRM Program: telephone (301) 975-2200; fax (301) 926-4751; e-mail [srminfo@nist.gov](mailto:srminfo@nist.gov); or via the Internet at <http://www.nist.gov/srm>.*

APPENDIX

Portions of SRM 1632d were analyzed as unknown samples in the round robin study CANSPEX 2009-1, conducted by Quality Associates International, Ltd. Summary results shown in Table A1 were provided by Quality Associates International, Ltd. These results are included as an Appendix to the Certificate of Analysis for SRM 1632d to demonstrate user experience with this material using conventional methods and to better characterize the matrix. Results from this study should NOT be used as substitutes for the NIST values.

Table A1. SRM 1632d CANSPEX Round Robin Results

Parameter	Mean <sup>(a)</sup>	Unit	95 % Coverage Interval of Mean value	Pooled Within Lab Standard Deviation (s <sub>w</sub> )	Pooled Between Lab Standard Deviation (s <sub>B</sub> )	Total Number of Labs
Moisture	1.914	%	0.024	0.051	0.124	122
Ash	7.078	%	0.012	0.046	0.064	119
Volatile	36.04	%	0.15	0.17	0.70	94
Btu	13 821	per lb	9	19	43	110
Carbon	77.90	%	0.32	0.31	1.10	54
Hydrogen	5.057	%	0.041	0.041	0.133	48
Nitrogen	1.546	%	0.020	0.025	0.062	47
Total Sulfur	1.475	%	0.011	0.016	0.055	113
Pyritic Sulfur	0.540	%	0.040	0.012	0.074	21
Sulfate Sulfur	0.080	%	0.016	0.009	0.029	19
Chlorine	1086	µg/g	38	31	117	47
Fluorine	63.6	µg/g	5.3	2.8	13.8	31
Mercury	93.7	ng/g	4.5	4.7	11.9	32
Selenium	1.13	µg/g	0.18	0.08	0.28	12
FSI <sup>(b)</sup>	7.25		0.2	0.4	0.5	50

<sup>(a)</sup> Values are expressed on a dry-mass basis for all parameters except moisture. The moisture value is expressed on an "as received" basis.

<sup>(b)</sup> Free Swelling Index







**ANEXO III**

**DIFUSIÓN DE RESULTADOS E INTERNACIONALIZACIÓN**



**❖ *Artículos publicados en revistas internacionales incluidas en  
Journal Citation Report***

**TÍTULO:** Evaluation of two radiochemical procedures for the determination of uranium and thorium isotopes in coal samples.

**AUTORES:** A. M. Carrasco Lourtau and M. P. Rubio Montero

**REVISTA:** Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.

**DOI:** 10.1007/s10967-015-4296-x

**AÑO:** 2015

**INDICE DE IMPACTO:** 1,034

**CATEGORIA (PUESTO DE LA REVISTA):** NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY (15 de 34) (REF. AÑO 2014)

**TÍTULO:** Characterization of coal and charcoal by alpha-particle and gamma-ray spectrometry.

**AUTORES:** A. M. Carrasco Lourtau, M. P. Rubio Montero and Jurado Vargas M.

**REVISTA:** Radiation Physics and Chemistry.

**DOI:** 10.1016/j.radphyschem.2014.12.013

**AÑO:** 2014

**INDICE DE IMPACTO:** 1,380

**CATEGORIA (PUESTO DE LA REVISTA):** NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY (5 de 34) (REF. AÑO 2014)

❖ ***Artículos relacionados con análisis de espectros alfa.***

**TITULO:** Isotopic uranium and plutonium analysis by alpha-particle spectrometry.

**AUTORES:** Rubio Montero M.P., Martín Sánchez A., and Carrasco Lourtau A.M.

**REVISTA:** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.

**AÑO:** 2004.

**INDICE DE IMPACTO:** 0,997

**CATEGORIA (PUESTO DE LA REVISTA):** NUCLEAR SCIENCE AND  
TECHNOLOGY (8 de 31) (REF. AÑO 2004)

❖ ***Artículos en preparación***

**TITULO:** Radioactive characterization of charcoal. Biogenic carbon content in charcoal.

**REVISTA:** Journal of environmental Radioactivity.

**TITULO:** Correlation between 40K activity concentration and charcoal properties.

**REVISTA:** Journal of Environmental Radioactivity.

## ARTÍCULO

Evaluation of two radiochemical procedures for the determination of uranium and thorium isotopes in coal samples









## Evaluation of two radiochemical procedures for the determination of uranium and thorium isotopes in coal samples

A. M. Carrasco Lourttau<sup>1</sup> · M. P. Rubio Montero<sup>1</sup>

Received: 16 March 2015  
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2015

**Abstract** Two procedures are presented for the sequential determination of uranium and thorium isotopes in coals. They are based on acid leaching on a hot plate, and on acid digestion in closed vessels using microwave irradiation. Both were applied to the analysis of International Atomic Energy Agency (IAEA) and National Institute of Standards and Technology (NIST) reference materials, and to the study of coals with different ranks. The greatest recoveries were obtained with the acid digestion method. This method was more effective than the leaching method for the extraction of the uranium isotopes in coals. The effectiveness of the thorium isotopes extraction was similar in the two methods.

**Keywords** Coal · Acid leaching · Microwave digestion · Alpha-particle spectrometry · Uranium · Thorium

### Introduction

Coal is a sedimentary rock formed by a geologic process in which organic materials are gradually transformed into materials with increased carbon content. The water present in the surroundings can drag radioactive isotopes leached from rocks and sediments into the carbonaceous material. In the course of this process, the radioactive isotopes undergo chemical reduction and settle into the coals by filling in holes in the material [1]. Coals in dynamic geological environments can be affected by environmental factors [2] which influence the accumulation of anomalous

U or Th concentrations in both organic and mineral fractions [3]. Coals may present deviations from the secular equilibrium of natural series radioisotopes [4, 5]. The actual radioactive disequilibrium process will depend on the radiochemical properties of the radionuclides involved and their respective periods.

Uranium and thorium activity concentrations are frequently determined by alpha-particle spectrometry, especially if one is seeking to determine the isotopic composition of a material. The technique is precise, and allows even very low levels of uranium and thorium concentrations to be determined. To measure the isotopic ratios involved in the radioactive equilibrium process, the uranium and thorium isotopes must be assayed on a single aliquot. This also saves time and resources [6]. The fundamental step in separating the actinides in solid samples is the complete dissolution of the sample to avoid the loss of activity in any insoluble residue or colloidal particles [7]. Several reference materials of soils, phosphogypsum and food ash have been analysed to determine alpha-particle emitters concentrations using procedures based on dissolving the sample by acid leaching on a hot plate or acid digestion in a closed vessel using microwave irradiation [8, 9].

The presence of trace elements such as uranium and thorium in coals is a matter of environmental concern [4, 5, 10]. Total dissolution of the coal is essential for the quantification of these elements because they can form associations with both the organic and the inorganic matter content [11]. The literature describes methods based on acid leaching the sample to determine its uranium and thorium activity concentrations by alpha-particle spectrometry [12]. The microwave digestion technique is suitable for determination of trace elements in coals by mass spectrometry [11, 13], although the use of HF can cause problems with this technique [14].

✉ M. P. Rubio Montero  
pilar@unex.es

<sup>1</sup> Department of Applied Physics, University of Extremadura, 06800 Mérida, Spain

The present work describes the results of two procedures for the analysis of coals by alpha-particle spectrometry, one based on acid leaching on a hot plate and the other on acid digestion using microwave heating. The procedures were applied to two reference materials—a phosphogypsum from the International Atomic Energy Agency (IAEA) and a bituminous coal from the National Institute of Standards and Technology (NIST)—and to the analysis of coals of different ranks. The activity concentrations of natural radionuclides  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  and  $^{228}\text{Th}$  were determined, and the results provided by the two methods were compared.

### Experimental

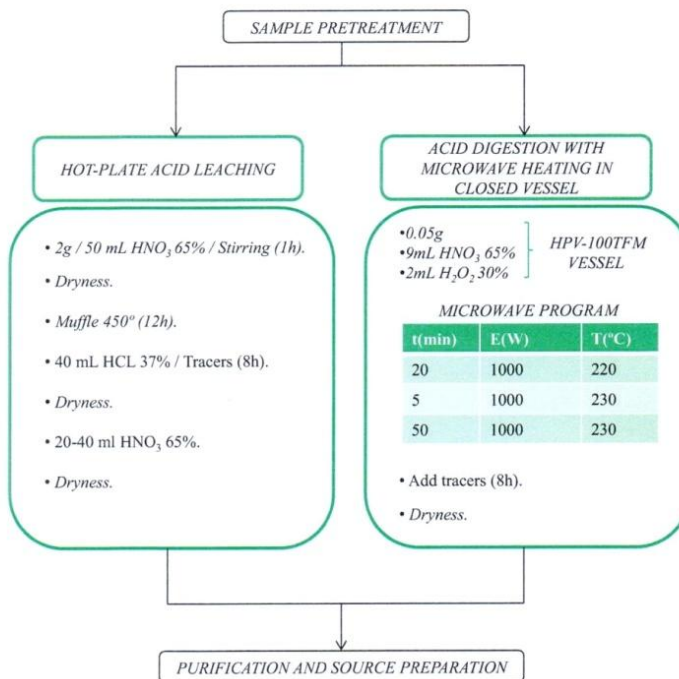
Figure 1 is a schematic diagram of the two radiochemical procedures applied to the analysis of the two reference materials and to a set of coal samples. A diagram on the purification stage and the preparation of the source for the measurement is shown in Fig. 2. As uranium and thorium isotopes will be assayed in a single aliquot,  $^{232}\text{U}$  was discarded as radiotracer since the presence of its daughter

$^{228}\text{Th}$  in the solution of  $^{232}\text{U}$  would interfere in the determination of the activity concentration of  $^{228}\text{Th}$  coming from the sample. Radiotracers of  $^{236}\text{U}$  and  $^{229}\text{Th}$  were used to determine the chemical recovery in the uranium and thorium determinations, respectively. Their emission energies do not interfere with those of the radionuclides of interest. In order to calculate the chemical recovery, 57.3(4) mBq of  $^{236}\text{U}$  and 27.4(2) mBq of  $^{229}\text{Th}$  activities were added to the sample. The chemical recovery was calculated dividing the activity detected by the added tracer activity.

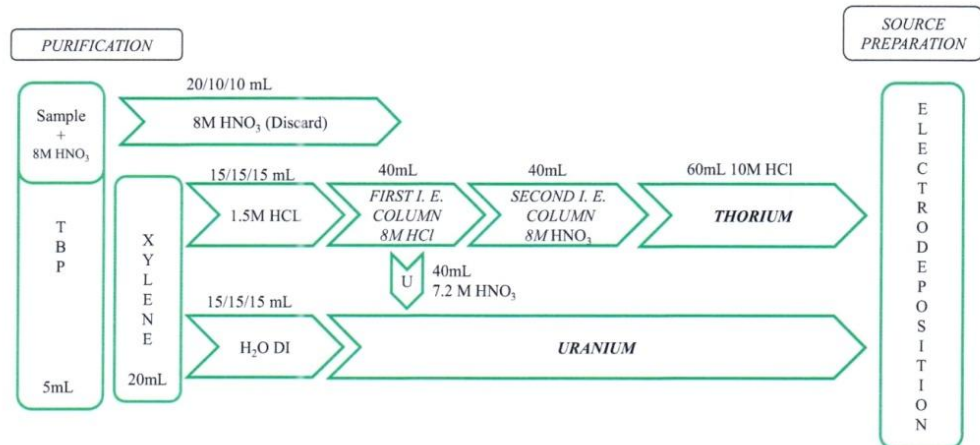
### Materials and sample pretreatment

The reference materials studied were a phosphogypsum (IAEA-2008-03) from the IAEA, and a bituminous coal (SRM1632d) from NIST. The phosphogypsum (IAEA-2008-03) has certified  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{210}\text{Pb}$  activity concentrations, and the bituminous coal are certified mass fractions for uranium and thorium, as well as for other trace elements (Sb, Ba, Co, Cu, Pb, Hg, Rb, Na, Sr, Ti and V). The certified values for uranium and thorium for the two materials are summarized in Table 1.

**Fig. 1** Details of the acid leaching and microwave digestion methods that were applied to analyse coal samples



J Radioanal Nucl Chem



**Fig. 2** Purification stage for the alpha-particle spectrometry analysis of uranium and thorium fractions in coal samples (IE ion exchange, TBP tributylphosphate)

We also analysed samples of an anthracite, a bituminous coal and a lignite as examples of coals with different degree of coalification. The samples were from Asturias (Spain), an important mining area of northern Spain, and were provided by the Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC) (Asturias, Spain). They were crushed in an ultra-centrifuge mill that contains sieves of different grain size. The size of the grains of the fraction analysed was less than 0.25 mm, as was the case for the reference materials. The sample were homogenized and dried in a forced convection oven at 105 °C.

#### Hot-plate acid leaching

Samples (2 g) were conditioned in 50 mL HNO<sub>3</sub> (65 %), stirring for over 1 h for complete homogenization. Once dried, the residue was heated in a muffle furnace at 450 °C for 12 h. The ashes were dissolved using 40 mL HCl

(37 %), and yield tracers were added. The mixture was left to stand for 8 h for a complete homogenization, and then dried in a beaker covered with a watch glass. Finally, 20–40 mL HNO<sub>3</sub> (65 %) was added, and the mixture was again dried. The procedure followed was based on that proposed by Salmon et al. [12]. The residue was conditioned in 40 mL 8 M HNO<sub>3</sub>.

#### Acid digestion with microwave heating

The digestion process was carried out in an ETHOS Touch Control microwave laboratory station with automatic temperature control, with the aliquots in a closed vessel to increase digestion efficiency by the conjoint action of temperature and pressure. The amount of coal digested in one run was limited to 0.5 g to ensure complete digestion. An aliquot of 0.5 g of sample was distributed into ten high-pressure Teflon vessels (HPV-100 TFM). A mixture of 9 mL HNO<sub>3</sub> (65 %) and 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %) was added to each vessel. The program used a ramp of 9.2 °C min<sup>-1</sup> to reach a plateau at 230 °C over 50 min. The program used was based on the Ethos TC User Manual [15], but the amount of sample per vessel, proportion of the acids in the mixture, temperature, and time of digestion were adjusted to obtain a clear and fully dissolved solution. The vessels were cooled to room temperature. There was no necessity to filter the final solution because there were no colloids or insoluble residue. After adding the tracers, the solution was left to stand for over 8 h for complete homogenization, and was then dried. The sample was conditioned in 40 mL 8 M HNO<sub>3</sub>. To avoid cross contamination, after each digestion

**Table 1** Reference values of uranium and thorium in the two certified materials studied

Matrix sample	Radionuclides	Reference value	
		mg Kg <sup>-1</sup>	Bq Kg <sup>-1</sup>
IAEA-2008-03	<sup>238</sup> U	–	120.0 (55)
	<sup>234</sup> U	–	120.0 (45)
	<sup>230</sup> Th	–	211.0 (45)
SRM1632d	Uranium	0.517 (12)	–
	Thorium	1.428 (35)	–

process, a run was done using clean acid [9 mL HNO<sub>3</sub> (65 %)] with no sample.

#### Purification stage and source preparation

The radiochemical purification of both fractions is crucial to guarantee that the sources are of sufficient quality for the measurements. The sample conditioned in 8 M HNO<sub>3</sub> was divided into three fractions as showed in Fig. 2. Actinides were separated from the matrix with C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>P (tributyl phosphate, TBP), and the inorganic phase was discarded. Xylene was added, and the mixture was shaken. The thorium isotopes were extracted in a total of 45 mL 1.5 M HCl, divided into three extractions of 15 mL each. Then, the uranium fraction was extracted in 45 mL DI H<sub>2</sub>O, also divided into three extractions of 15 mL each.

The thorium fraction was purified again using two anion exchange columns (Dowex 1 × 8 chloride form, 100–200 mesh) sequentially, using a flow rate of around 2 mL per minute. The 1.5 M HCl solution was dried, dissolved in 40 mL 8 M HCl and added to the first column. The residual uranium fraction was eluted with 40 mL 7.2 M HNO<sub>3</sub>, then added to the fraction obtained previously in DI H<sub>2</sub>O, and dried. The 8 M HCl solution eluted from the first column with the thorium fraction was dried, dissolved in 40 mL 8 M HNO<sub>3</sub>, and passed through the second column. The acid is discarded, and the thorium fraction is extracted with 60 mL 10 M HCl. The procedure followed was based on that proposed by Alcaraz-Pelegriña and Martínez-Aguirre [6].

Finally, the sources for the measurement of U and Th isotopes by alpha-particle spectrometry were prepared by the electrodeposition method proposed by Hallstadius [16]. The resulting aliquots with uranium and thorium isotopes were dried, and 1 mL Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was added, and the aliquots were dried again. The dry residue was dissolved with 0.3 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 4 mL DI H<sub>2</sub>O, and the solution was transferred to an electrodeposition cell. Actinides were electrodeposited onto a stainless steel disc at pH 2.3–2.5 for 60 min using a 1.24 A current. Alpha-particle spectra were acquired by measuring the sources for 7 to 10 days, using implanted silicon detectors of 450 mm<sup>2</sup> active area manufactured by CANBERRA. A source-to-detector distance of 12 mm was used for all the measurements, using a range of 6–8 keV per channel that depend the amplifier setup. The total activity of a radionuclide is calculated using Eq. (1)

$$A_i = \frac{C_i}{C_t * w} A_t \quad (1)$$

where  $A_i$  represent the activity of the isotope  $i$ ,  $C_i$  is the number of counts of isotope  $i$  detected,  $C_t$  is the number of counts of tracer detected,  $A_t$  is the activity of tracer added

to the sample and  $w$  is the weight of the aliquot of sample analysed.

#### Results and discussion

Table 2 lists the certified values of the activity concentration of the uranium and thorium isotopes in the reference materials, the ranges of the activity concentrations for those materials obtained in this work using the acid leaching and acid digestion methods, the mean activity concentrations obtained from the analysis of independent aliquots, and the deviation of the mean value for each method. Finally, the chemical recovery ranges obtained by the two methods are listed.

The activity concentrations obtained in this work agree with the reference values to within  $3\sigma$ . The wide range of activity concentrations associated with the results obtained in the microwave digestion of the IAEA-2008-03 material could be related to the homogenization of the sample. The acid digestion technique may be more sensitive to this factor due to the small amount of sample analysed (0.5 g) compared with the amount analysed in the acid leaching method (2 g). The acid digestion technique gave greater chemical recoveries than the acid leaching. The mean values of the activity concentrations deviate from the reference value around 10 % for both materials.

The greatest deviation is 14 %, corresponding to the determination of the <sup>238</sup>U activity concentration by acid leaching in the SRM1632d matrix. This means that the uranium extraction was less effective with the acid leaching than with the acid digestion for which the deviation of the mean value from the reference value was 0 %. The effectiveness of the thorium extraction was similar for the two methods.

The influence of the content of silicon on the determination of uranium activity in soil samples may be crucial, and has been investigated by Jurecic et al. [17]. They analysed soil samples with various silicon content using an acid leaching and a microwave digestion method, with mixtures of acids that included HF. In the case of the soil samples in which the silicon content represented more than 25 % of the composition of the soil, the microwave digestions were incomplete and the residues contained high quantities of the uranium present in the matrix (up to 60 %). In the analysis of a sediment sample in which the silicon content was found to be around 15 % of the sample by microwave digestion, the uranium retained in the residue of the digestion was less than 0.2 % of the total uranium of the sample. Better results were achieved by wet dissolution.

In the case of coal and charcoal samples, the most frequent occurrence is the absence of quantifiable levels of

J Radioanal Nucl Chem

**Table 2** Uranium and thorium isotopes activity concentrations (Bq Kg<sup>-1</sup>) measured in the analysis of the reference materials

Reference materials			Hot-plate acid leaching				Microwave acid digestion			
Code	Nuclide	RAC	AC range	Average	D (%)	Recovery	AC range	Average	D (%)	Recovery
IAEA-2008-03	<sup>238</sup> U	120.0 (45)	[107.7–115.5]	111.6 (26)	7	[51–52]	[103.9–109.8]	106.9 (21)	11	[65–68]
	<sup>234</sup> U	120.0 (55)	[109.8–110.9]	110.4 (26)	8	[51–52]	[106.3–115.8]	111.1 (21)	7	[65–68]
	<sup>230</sup> Th	211.0 (45)	[211.2–216.8]	214.0 (68)	1	[33–42]	[200.2–227.8]	214.0 (57)	1	[43–45]
SRM1632d	<sup>238</sup> U	6.4 (3)*	[5.2–5.7]	5.5 (3)	14	[43–54]	[6.1–6.7]	6.4 (6)	0	[44–52]
	<sup>232</sup> Th	5.8 (3)*	[5.0–5.4]	5.2 (3)	10	[43–66]	[5.0–5.3]	5.2 (5)	10	[67–71]

RAC reference activity concentration (Bq Kg<sup>-1</sup>), AC activity concentration (Bq Kg<sup>-1</sup>), D (%) deviation from the reference value of the mean value of the activity concentrations estimated in this work

\* Activity concentration (Bq Kg<sup>-1</sup>) calculated from the NIST certified mass concentration

silica in coals and charcoals, except in charcoal manufactured from rice husk or by contamination during manufacturing. In the case of the reference material that was analysed—the bituminous coal referred as SRM1632d—presented a low mass fraction of Si of 1.65 %. As it is shown in Table 2, more than 85 % of the uranium present in the reference sample SRM1632d was recovered using the leaching method without adding HF acid. The incomplete extraction of uranium from the sample SRM1632d by acid leaching could be related to the presence of Si. Uranium isotopes form stable compounds with Si which are usually dissolved by the addition of HF. Two disadvantages of the use of HF is that sample handling is tedious, and the subsequent addition of boric acid to dissolve the fluorides formed.

The microwave digestion method was highly effective for the extraction of uranium, around 100 %, with no addition of HF acid to the acid mixture used in the digestion process. The factors that presented a relevant influence on the dissolution of coals using the acid digestion method were investigated in this work. They were the grain size of the sample and the amount of sample per vessel. Concerning the grain size, it was necessary to work with samples with grain sizes less than 250 µm to ensure a complete digestion of coals, avoiding any residue left at the end of the digestion. Concerning the amount of sample digested in each vessel, amounts between 0.05 and 0.2 g of coal and charcoal were tested. The limit for coal samples was 0.05 g per vessel to obtain a clear and fully dissolved solution at the end of the digestion. For greater amounts, the final solution was not clear, with their remaining a whitish, very fine residue at the bottom of the vessel at the end of the digestion. For charcoal samples, even 0.2 g per vessel yielded a clear and completely dissolved solution. This means that up to 2 g of sample can be digested in a single run, with ten vessels in the rotor. This is the same as the amount of sample analysed in the leaching method (2 g).

We compared the results of the present work for the activity concentrations of <sup>234</sup>U, <sup>238</sup>U and <sup>230</sup>Th from the IAEA-2008-03 matrix with those reported by [9]. They

compared two procedures, one based on acid leaching of the sample, and the other on acid digestion using microwave heating, with aqua regia being used for the acid attack in both cases. No information was reported about chemical recoveries. For the uranium activity concentrations, the acid leaching methods exhibit similar deviations from the reference values in both works, but the acid digestion results reported by [9] have deviations slightly smaller than those of the present work. However, the thorium extraction effectiveness of the acid digestion was very low for the acid digestion with aqua regia, giving deviations from the reference value of between 20 and 40 %, much greater than 1 % of the present work.

Coals of different ranks were analysed, using several aliquots of each sample to check the reproducibility of the proposed methods. There were no reference values with which to compare, but the results of the two methods were compared with each other (Fig. 3). The activity concentrations of the uranium and thorium isotopes determined by the two methods agreed within 1σ, except for the <sup>238</sup>U activity concentration in the anthracite for which the range was 3σ. The chemical recoveries in the uranium determinations varied in the ranges 37–63 % for the acid leaching, and 39–59 % in the acid digestion method. In the thorium determinations, the chemical recoveries with acid leaching and acid digestion varied in the ranges 42–70 and 39–72 %, respectively.

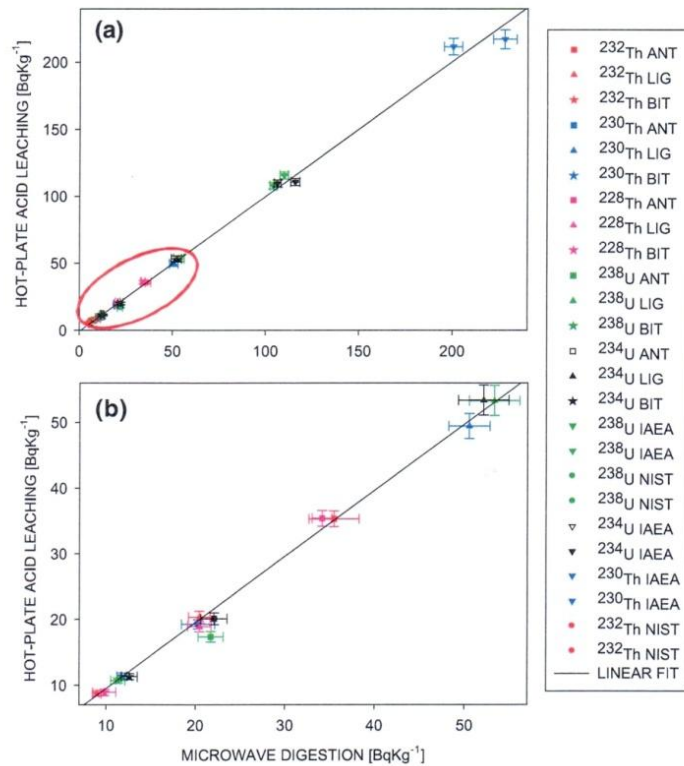
Figure 3 shows the results of the analysis of the coals and reference materials, together with a least-square linear regression fit between the two methods. The activity concentrations are presented with 1σ error bars. The linear regression equation obtained was the Eq. (2)

$$[\text{Acid leaching}] = 1.006[\text{Microwave digestion}] - 0.563, \quad (2)$$

where  $r^2 = 0.996$ .

The two data sets are strongly correlated, and the results given by the two methods can be considered equivalent for the material analysed in this work.

**Fig. 3** Comparison of the results obtained with hot-plate acid leaching and with acid digestion in a closed vessel using microwave irradiation. The reference materials and coal samples analysed are as follows: *ANT* anthracite, *LIG* lignite, *BIT* bituminous coal, *IAEA* IAEA-2008-03; *NIST* SRM1632d. The area bounded by a red ellipse in the upper plot (a) include only the results associated to coal samples, and is shown in the bottom graph (b) in detail. The regression line is included in both graphs. The color code associated with each radionuclide is displayed in the right side of the figure



**Conclusions**

Two radiochemical procedures, one based on acid leaching on a hot plate, and the other on acid digestion in a closed vessel using microwave irradiation, were applied to the sequential determination of U and Th isotopes in coals by alpha-particle spectrometry. The effectiveness of the uranium and thorium isotope extraction was evaluated by comparing the activity concentration obtained in the analysis of two reference materials with certified activity concentrations.

In the analysis of reference materials, acid digestion gave greater chemical recoveries than acid leaching. In the analysis of IAEA-2008-03 phosphogypsum, the two methods had a similar effectiveness in extracting uranium and thorium isotopes from the matrix.

In the case of SRM1632d, it can be concluded that acid digestion with microwave heating was more effective than acid leaching on a hot plate in extracting uranium from the bituminous coal. The effectiveness of the thorium extraction was similar with both methods.

The results of the analysis of the reference materials and coals of different ranks were strongly correlated between the two methods. It can thus be concluded that both procedures—acid leaching and microwave digestion—are suitable for the analysis of the coals studied.

**Acknowledgments** Financial support for this work was provided by the Government of Spain (Project CTM2010-17776). The authors are indebted to Dr Arenillas of INCAR-CSIC (Spain) for providing the coal samples. They would also like to thank A. Botet and D. Omenat of the ICMC (Spain) for the pre-treatment of the coal.

**References**

- Flues M, Camargo IMC, Figueiredo Filho PM, Silva PCS, Mazzilli BP (2007) Evaluation of radionuclides concentration in Brazilian coals. *Fuel* 86:807–812
- Eskenezay GM, Velichkov D (2012) Radium in Bulgarian coals. *Int J Coal Geol* 94:296–301
- Arbuzov SI, Volostnov AV, Rikhvanov LP, Mezhibor AM, Ilenok SS (2011) Geochemistry of radioactive elements (U, Th) in

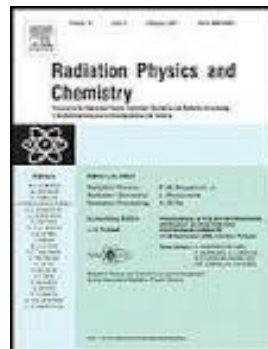
- coal and peat of northern Asia (Siberia, Russian Far East, Kazakhstan, and Mongolia). *Int J Coal Geol* 86:318–328
4. Tsikritzis LI, Fotakis M, Tzimkas N, Kolovos N, Tsikritzi R (2008) Distribution and correlation of the natural radionuclides in a coal mine of the West Macedonia Lignite Center (Greece). *J Environ Radioact* 99:230–237
  5. Papastefanou C (2010) Escaping radioactivity from coal-fired power plants (CPPs) due to coal burning and the associated hazards: a review. *J Environ Radioact* 101:191–200
  6. Alcaraz-Pelegrina JM, Martínez-Aguirre A (2007) U/Th dating of carbonate deposits from Constantina (Sevilla), Spain. *Appl Radiat Isot* 65:798–804
  7. Rubio Montero MP, Martín Sánchez A, Crespo Vázquez MT, Gascón Murillo JL (2000) Analysis of plutonium in soil samples. *Appl Radiat Isot* 53:259–264
  8. Hill C, Bickel M, Holmes L, Bohnstedt A, Sibbens G, Altizoglou T (2004) Aspects of sample preparation for the determination of actinoids in soil. *Appl Radiat Isot* 61:283–286
  9. De la Torre Pérez J, Jurado Vargas M, Martín Sánchez A, Rubio Montero MP, Ruano Sánchez AB (2013) Determination of alpha activity in solid samples by leaching or digestion. *Appl Radiat Isot* 81:49–52
  10. NORM (2005) Naturally occurring radioactive materials (NORM IV). IAEA-TECDOC-1472. IAEA, Vienna
  11. Wang J, Nakazato T, Sakanishi K, Yamada O, Tao H, Saito I (2004) Microwave digestion with  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  mixture at high temperatures for determination of trace elements in coal by ICP-OES and ICP-MS. *Anal Chim Acta* 514:115–124
  12. Salmon L, Toureau AER, Lally AE (1984) The radioactivity content of United Kingdom coal. *Sci Total Environ* 35:403–415
  13. Zivotic D, Grzetic I, Lorenz H, Simic V (2008) U and Th in some brown coals of Serbia and Montenegro and their environmental impact. *Environ Sci Pollut Res* 15(2):155–161
  14. Wang J, Nakazato T, Sakanishi K, Yamada O, Tao H, Saito I (2006) Single-step microwave digestion with  $\text{HNO}_3$  alone for determination of trace elements in coal by ICP spectrometry. *Talanta* 68:1584–1590
  15. Ethos TC User Manual-Rev.5/2005
  16. Hallstadius L (1984) A method for the electrodeposition of actinides. *Nucl Instrum Methods Phys Res* 223:266–267
  17. Jurecic S, Benedik L, Planinsek P, Necemer M, Kump P, Pihlar B (2014) Analysis of uranium in the insoluble residues after decomposition of soil samples by various techniques. *Appl Radiat Isot* 87:61–65





## ARTÍCULO

Characterization of coal and charcoal by alpha-particle and gamma-ray spectrometry





ARTICLE IN PRESS

Radiation Physics and Chemistry ■ (■■■■) ■■■-■■■

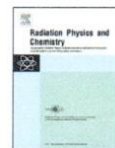


ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Radiation Physics and Chemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/radphyschem](http://www.elsevier.com/locate/radphyschem)



## Characterization of coal and charcoal by alpha-particle and gamma-ray spectrometry

A.M. Carrasco Lourtau<sup>a</sup>, M.P. Rubio Montero<sup>a,\*</sup>, M. Jurado Vargas<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Física Aplicada, Universidad de Extremadura, 06800 Mérida, Spain  
<sup>b</sup> Departamento de Física, Universidad de Extremadura, 06006 Badajoz, Spain

### HIGHLIGHTS

- Determination of activity concentrations of radionuclides in coals and charcoals.
- Efficiency transfer method for calibration of an HPGe detector to study extended samples with wide ranges of densities.
- Leaching the carbon samples for the radiochemical procedure prior to alpha-particle spectrometry.

### ARTICLE INFO

*Article history:*  
Received 22 September 2014  
Accepted 23 December 2014

*Keywords:*  
Coal  
Charcoal  
Alpha-Particle Spectrometry  
Gamma-Ray Spectrometry

### ABSTRACT

Although coal and charcoal have similar physical and chemical characteristics, there are several crystallographic procedures used to distinguish and characterize them. But if the matrix is crushed, there is no standard procedure to distinguish coal from charcoal. In this work, a procedure to characterize coal and charcoal samples based on the radioactive content is proposed. The first assay is by gamma-ray spectrometry, which allows a part of the radioactive content to be determined rapidly and non-destructively. Then, alpha-particle spectrometry is applied to assay the content of those radionuclides which are difficult to determine precisely by gamma-ray spectrometry. This second technique requires prior chemical purification of the carbon sample in order to separate the corresponding radionuclides of interest.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Coal is a sedimentary rock formed by a geological process called carbonization in which organic materials are gradually transformed into materials with increased carbon content. The process of formation of coal needs to occur in wetlands for the organic matter to be degraded by bacteria. There are different types of coal according to the degree of coalification which they have undergone, depending on the age and depth of the deposit, and the pressure and temperature conditions it has been subjected to (Thomas, 2013). Trace elements, including radioactive isotopes, are incorporated into coal by water leaching them from surrounding rocks (Finkelman, 1999).

Charcoal is the result of the slow pyrolysis of organic material under air-limited conditions in a closed space. The material obtained is enriched in carbon. The raw materials used to make charcoal are usually wood chips, branches, sawdust, agricultural waste, forestry residues, or prunings. The properties of

manufactured charcoal depend as much on the seasonal raw material used as on the production process conditions (Rubio Montero et al., 2009). Any radioactive content of charcoal comes from the incorporation of radionuclides in aqueous solution taken up by the roots of the plants that were subsequently used as the raw material in the pyrolysis process.

Coal and charcoal are formed under very different conditions of time, pressure, and temperature, but these processes result in carbon-enriched materials with similar physical and chemical properties. Traditionally, proximate and elemental analysis are two of the procedures used to classify coal and charcoal. The most important differences, however, are that carbonization is a much longer process than charcoal formation, and that the trace elements are incorporated through very different pathways. Significant differences in radioactive content between coal and charcoal can help differentiate them.

The radioactive content of coal is extensively studied in several industries, especially those related to power generation, to ensure radiological safety. <sup>40</sup>K and isotopes from natural series <sup>238</sup>U, <sup>232</sup>Th are frequently present in coals (Lu et al., 2006). Secular equilibrium is sometimes assumed, but various processes may disturb it

\* Corresponding author. Fax: +34 924289651.  
E-mail address: pilar@unex.es (M.P. Rubio Montero).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2014.12.013>  
0969-806X/© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Please cite this article as: Carrasco Lourtau, A.M., et al., Characterization of coal and charcoal by alpha-particle and gamma-ray spectrometry. Radiat. Phys. Chem. (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2014.12.013>

(Tadmor, 1986) including natural processes involved in the coal's formation (Arbuzov et al., 2011) and isotopic partitioning in combustion processes (Karangelos et al., 2004). Anthropogenic isotopes, such as  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{134}\text{Cs}$ , are often investigated in process of co-firing biomass with coal (Grammelis et al., 2006). The radioactive content of charcoal has been far less studied, and indeed one can find hardly any data in the literature (Rubio Montero et al., 2009).

The commonest technique used to determine the concentration of radioactive isotopes in coal and its derivatives is gamma-ray spectrometry using NaI or HPGe detectors. This non-destructive technique requires minimal manipulation of the sample, and is therefore clean and obviates the tedious laboratory work needed for other techniques such as alpha-particle spectrometry. Another of its advantages is that it can be applied *in situ* using portable equipment. However, the determination of uranium isotope concentrations by gamma-ray spectrometry is only possible if secular equilibrium can be assumed. If this is not the case, alpha-particle spectrometry must be used (Salmon et al., 1984). In the present work, we shall describe procedures based on both gamma-ray and alpha-particle spectrometry, and analyze several coal and charcoal samples.

## 2. Experimental procedures

In this section, we shall describe the procedures used for the gamma-ray and alpha-particle spectrometric assays. All the samples were first pre-processed in a jaw crusher to a grain size of less than 1 mm, followed by crushing in an ultra-centrifugal mill which includes sieves of different mesh sizes to obtain a grain size of less than 0.50 mm for the gamma-ray spectrometry and 0.25 mm for the alpha-particle spectrometry. They were then homogenized, and finally dried in a forced convection oven at 105 °C.

### 2.1. Gamma-ray spectrometry

Gamma-ray spectrometry has the advantages of not requiring laborious sample preparation and that several nuclides can be evaluated from a single measurement. In particular, the use of high-resolution germanium detectors allows the precise determination of the activity concentrations of several nuclides in any type of sample. For these reasons, gamma-ray spectrometry was used in the present work to analyze the radioactive content of carbon samples. With this technique, one can investigate the uranium and thorium series together with the activity concentrations of other radionuclides, such as  $^{40}\text{K}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ , and  $^{134}\text{Cs}$ .

An aliquot of each sample was put into a Marinelli beaker of 1200 cm<sup>3</sup> or 320 cm<sup>3</sup>, depending on the amount of sample available. The beakers were then perfectly sealed to avoid the escape of radon, and left for 40 days before measurement, in order to ensure radioactive equilibrium. Spectra were measured for 72,000 s using a coaxial p-type HPGe detector with 20% relative efficiency for the 1.332 MeV  $^{60}\text{Co}$  peak. Dead-time corrections were taken into consideration, while losses due to random pile-up were usually negligible because of the low activity concentrations of the samples.

The determination of the activity for each radionuclide requires prior knowledge of the peak efficiency at each photon energy for a given geometry. An efficiency calibration must then be performed using known standard sources of geometrical dimensions, density, and chemical composition very similar to those of the sample under study. It is not difficult to reproduce the sample geometry, but the photon attenuation in the samples of interest (carbon samples with very different densities) is usually not at all close to that in the calibration source (with a given fixed value of density)

(Jurado Vargas et al., 2002). We have proposed an efficiency transfer method to surmount this problem (Jurado Vargas et al., 2003). In a first step, we carry out an experimental efficiency calibration by measuring a water sample spiked with a reference multi-gamma solution in both Marinelli beakers. In a second step, we use Monte Carlo simulation to evaluate, for any photon energy, the ratio of the efficiencies for the sample of interest and for the calibration sample. Finally, this ratio is multiplied by the experimental efficiency given by the measurement of the calibration source. This procedure saves both time and resources since no sample-specific experimental calibration is needed. Moreover, it has the advantage that many potential inaccuracies in the detector model cancel out to a large degree in the calculated ratio obtained by Monte Carlo simulation, making it possible to work directly with the non-optimized detector data supplied by the manufacturer (Vidmar et al., 2010). For this calculation, we used the well-known Monte Carlo simulation code DETEFF (Cornejo Diaz and Jurado Vargas, 2010) which has been widely used for the evaluation of coaxial gamma-ray detector efficiencies. A detailed description of the efficiency transfer method followed in the present work is given in Jurado Vargas et al. (2003). Corrections for coincidence-summing effects were applied for the gamma-ray lines exhibiting cascades, following the procedure described by Quintana & Fernández (1995).

In order to investigate the natural  $^{232}\text{Th}$  series, the  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Th}$  activity concentrations were determined. The emissions of  $^{228}\text{Ac}$  (338.3 and 911.2 keV) were used to determine their  $^{228}\text{Ra}$  progenitor, and the emissions of  $^{212}\text{Pb}$  (238.6 keV) and  $^{208}\text{Tl}$  (583.2 keV) were considered to determine their  $^{228}\text{Th}$  progenitor. To study the  $^{238}\text{U}$  series, the activity concentration of  $^{226}\text{Ra}$  was determined from the emissions of its daughters  $^{214}\text{Pb}$  (352 keV) and  $^{214}\text{Bi}$  (609.3 keV and 1120.3 keV). The activity concentrations of the nuclides  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ , and  $^{40}\text{K}$  were calculated from their emissions at 661.7, 795.9, and 1460.8 keV, respectively.

### 2.2. Alpha-particle spectrometry

Alpha-particle spectrometry must be applied to assay those radionuclides which are difficult to determine precisely by gamma-ray spectrometry. The technique requires prior chemical purification of the carbon sample in order to separate the corresponding radionuclides of interest from others that would interfere. The procedure followed to perform the extraction and subsequent analysis of the different isotopes of uranium and thorium had three well-defined stages.

The first stage (Fig. 1) consisted of an acid leaching process applied to 2 g of sample in concentrated nitric acid, stirring for over one hour for complete homogenization. Then the mixture was dried, and the residue calcined in a muffle furnace at 450 °C for 12 h. The ashes were dissolved in concentrated hydrochloric acid. Then  $^{236}\text{U}$  and  $^{229}\text{Th}$  yield tracers were added, and the solution was dried. This procedure is based on the work of Salmon et al. (1984).

The purification stage is illustrated in Fig. 2. Uranium and thorium isotopes were separated from the bulk of the matrix with  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$  (tributyl phosphate, TBP). First, the actinides (uranium and thorium) were extracted in the organic phase (TBP) from the inorganic phase 8 M  $\text{HNO}_3$  (40 mL) in which remain other elements that would interfere in the quality of the source. Then xylene was added, and the mixture of TBP and xylene shaken to break the links of the TBP with the actinides and allow their subsequent extraction in an inorganic phase. The thorium isotopes were extracted in 45 mL of HCl 1 M, and the uranium isotopes in 45 mL of DI  $\text{H}_2\text{O}$ . The thorium fraction has to be re-purified using two ion-exchange columns (Dowex 1 × 8 chloride form, 100–200 mesh) sequentially to eliminate trace amounts of uranium.

Please cite this article as: Carrasco Lourtau, A.M., et al., Characterization of coal and charcoal by alpha-particle and gamma-ray spectrometry. Radiat. Phys. Chem. (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2014.12.013>



Fig. 1. Acid leaching procedure for carbon samples.

The residual uranium fraction was joined to the fraction obtained previously in the DI H<sub>2</sub>O (Alcaraz-Pelegrina & Martínez-Aguirre, 2007).

Finally, the resulting aliquots with the uranium and thorium isotopes were electro-deposited onto a stainless steel disc from a sulfuric acid electrolyte at pH 2.1–2.4 for 60 min (Hallstadius, 1984). Alpha-particle spectra were acquired measuring the sources for 7 to 10 days, using implanted silicon detectors of 450 mm<sup>2</sup> active area manufactured by CANBERRA, using a 12 mm source-to-detector distance.

### 3. Application to coal and charcoal samples

Various coal and charcoal samples were analyzed, following the experimental procedure described in Section 2. The main characteristics of these samples are summarized in Table 1. The two coal samples (ANT and BIT) were provided by the INCAR (Instituto Nacional del Carbón, Spain) and corresponded to anthracite and a bituminous coal, respectively. The charcoal samples were from two sources. Two were commercialized charcoals purchased from national supermarkets (samples CH1 and CH2), and the rest were manufactured for the present work in the laboratory of the ICMC (Instituto del Corcho, la Madera y el Carbón) in Extremadura (Spain), under controlled conditions from woods coming from different countries. For the manufacture of these last charcoals, the wood was placed in a closed reactor with a gas output connected to a tar collection system. The temperature of the muffle should

Table 1  
 Characteristics of the coal and charcoal samples analyzed.

Sample	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Species	Provenance
<b>COALS</b>			
ANT <sup>a</sup>	1.18	Anthracite	Asturias (Spain)
BIT <sup>a</sup>	0.77	Bituminous coal	Asturias (Spain)
<b>CHARCOALS</b>			
CH1 <sup>b</sup>	0.50	<i>Aspidosperma quebracho-blanco</i> ; <i>Bulnesia sarmientoi</i>	Paraguay
CH2 <sup>b</sup>	0.39	Not specified on the label	Not specified on the label
PTF <sup>c</sup>	0.31	Loblolly pine wood ( <i>Pinus taeda</i> )	Florida (US)
PRL <sup>c</sup>	0.14	Scots pine wood ( <i>Pinus sylvestris</i> )	Latvia
PIN <sup>c</sup>	0.28	Stone pine wood ( <i>Pinus pinea</i> )	Extremadura (Spain)
ENC <sup>c</sup>	0.62	Holm oak wood ( <i>Quercus ilex</i> )	Extremadura (Spain)

<sup>a</sup> Provided by INCAR (Instituto Nacional del Carbón), Spain.

<sup>b</sup> Commercialized charcoals.

<sup>c</sup> Manufactured at ICMC (Instituto del Corcho, la Madera y el Carbón), Spain.

rise by 10 °C every minute up to 500 °C, maintaining that plateau for 3 h to complete the pyrolysis. The samples PTF and PRL corresponded to raw materials from the felling of trees, and the samples PIN and ENC to raw materials from annual pruning.

For all the samples under study, the activity concentrations of the nuclides <sup>228</sup>Th, <sup>228</sup>Ra, <sup>226</sup>Ra, and <sup>40</sup>K, together with the

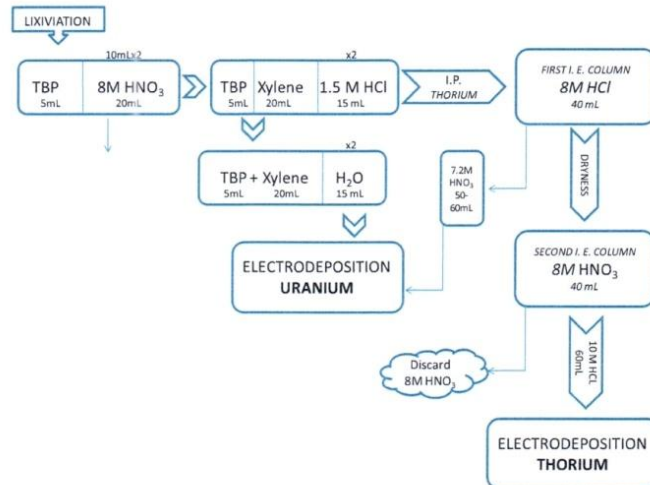


Fig. 2. Purification of uranium and thorium in carbon samples for alpha-particle spectrometry (I.E.: ion exchange. TBP: tributyl phosphate).

Please cite this article as: Carrasco Lourtau, A.M., et al., Characterization of coal and charcoal by alpha-particle and gamma-ray spectrometry. Radiat. Phys. Chem. (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2014.12.013>

**Table 2**  
Activity concentrations (Bq kg<sup>-1</sup>) measured in the coal and charcoal samples studied by gamma-ray spectrometry.

SAMPLE	<sup>134</sup> Cs	MDA	<sup>137</sup> Cs	MDA	<sup>40</sup> K	MDA	<sup>226</sup> Ra	MDA	<sup>226</sup> Ra	MDA	<sup>228</sup> Th	MDA
<b>COALS</b>												
ANT	< MDA	0.48	< MDA	0.38	506.9(4.9)	5.83	38.1(1.0)	1.60	26.9(5)	0.77	34.2(5)	0.67
BIT	< MDA	0.35	< MDA	0.26	21.7(2.4)	6.46	10.0(8)	1.41	12.9(5)	0.78	8.1(4)	0.49
<b>CHARCOALS</b>												
CH1	< MDA	0.48	< MDA	0.33	258.8(5.6)	8.90	< MDA	1.94	< MDA	1.09	< MDA	0.54
CH2	< MDA	0.42	< MDA	0.45	113.8(5.3)	11.25	< MDA	2.32	< MDA	1.17	< MDA	0.67
PTF	< MDA	0.63	< MDA	0.76	40.9(5.9)	14.62	< MDA	3.01	3.9(1.0)	1.65	< MDA	0.9
PRL	< MDA	1.37	< MDA	1.42	< MDA	31	< MDA	5.39	< MDA	2.76	< MDA	1.3
ENC	< MDA	0.78	< MDA	0.82	196.4(10.1)	18.89	5.7(1.7)	3.33	5.1(9)	2.00	4.9(6)	1.10
PIN	< MDA	0.57	< MDA	0.66	66.7(6.2)	15.35	< MDA	2.95	< MDA	1.73	< MDA	0.77

anthropogenic nuclides <sup>137</sup>Cs and <sup>134</sup>Cs were determined by gamma-ray spectrometry (Table 2), and those of <sup>232</sup>Th, <sup>230</sup>Th, <sup>228</sup>Th, <sup>238</sup>U, and <sup>234</sup>U by alpha-particle spectrometry (Table 3). The minimum detectable activity (MDA) for each radionuclide was determined from the expressions given in [Debertin and Helmer \(1988\)](#).

As seen in Table 2, the <sup>134</sup>Cs and <sup>137</sup>Cs activity concentrations for all the coal and charcoal samples analyzed were below the MDA, less than 1 Bq kg<sup>-1</sup> for most of the samples. Although these two nuclides could provide some information about the nature of the carbon sample, their low content does not allow them to be used as indicators to differentiate between coal and charcoal. The <sup>40</sup>K activity concentrations in the analyzed samples were in the range 21.7–506.9 Bq kg<sup>-1</sup>, coherent with the ranges reported for Spanish coals by [Álvarez Álvarez and Dopico Vivero \(1998\)](#) (7.5–800 Bq kg<sup>-1</sup>) and by [UNSCEAR \(2000\)](#) (25–1650 Bq kg<sup>-1</sup>). No differences were found in the <sup>40</sup>K activity concentrations between the coal and charcoal samples.

One observes in Table 3, however, that there were evident differences between coal and charcoal samples for the alpha-particle spectrometry measurements. For the coal samples, the activity concentrations for <sup>238</sup>U, <sup>234</sup>U, <sup>232</sup>Th, and <sup>230</sup>Th were much greater than the corresponding MDA values, with activities greater than 8 Bq kg<sup>-1</sup>, while these same concentrations were extremely low for all the charcoal samples (even below the MDA value in most cases). The behavior of <sup>228</sup>Th, <sup>228</sup>Ra, and <sup>226</sup>Ra is similar (Table 2), although the activity concentrations for these nuclides in the ENC sample were above the corresponding MDA values. One can state, therefore, that in general the activity concentrations for the radionuclides of the uranium and thorium series are much higher in coals than in charcoals.

In order to compare the activity concentrations obtained for the two coal samples in this work, Table 4 includes some data corresponding to the ranges of activity concentrations for several nuclides in coal samples from Spain and other countries. One observes that, in general, the ranges found in the present work for

**Table 3**  
Activity concentrations (Bq kg<sup>-1</sup>) measured in the coal and charcoal samples studied by alpha-particle spectrometry.

Sample	<sup>238</sup> U	MDA	<sup>234</sup> U	MDA	<sup>232</sup> Th	MDA	<sup>230</sup> Th	MDA	<sup>228</sup> Th	MDA
<b>COALS</b>										
ANT	17.3(8)	0.24	20.1(9)	0.26	35.2(1.2)	0.14	19.2(7)	0.16	35.3(1.2)	0.24
BIT	10.7(4)	0.22	11.3(5)	0.23	8.6(4)	0.06	11.3(5)	0.21	8.8(5)	0.21
<b>CHARCOALS</b>										
CH1	< MDA	0.12	< MDA	0.16	0.11(3)	0.04	0.20(4)	0.10	0.6(1)	0.14
CH2	< MDA	0.14	< MDA	0.14	< MDA	0.26	< MDA	0.65	< MDA	1.07
PTF	< MDA	0.49	< MDA	0.74	< MDA	0.27	< MDA	0.62	< MDA	0.59
PRL	< MDA	0.50	< MDA	0.75	< MDA	0.57	< MDA	1.29	< MDA	1.00
ENC	< MDA	0.23	< MDA	0.32	< MDA	0.43	< MDA	0.34	5.1(3)	0.21
PIN	< MDA	0.52	< MDA	0.78	< MDA	0.43	< MDA	0.95	< MDA	0.83

**Table 4**  
Comparison of the activity concentrations for coal samples obtained in this work with the values reported by other authors.

Sample	Range of activity concentrations (Bq Kg <sup>-1</sup> )			
<sup>40</sup> K	[21.7–506.9] <sup>a</sup>	[7.5–800] <sup>b</sup>	[25–1650] <sup>c</sup>	[89.5–314] <sup>f</sup>
<sup>226</sup> Ra	[10.0–38.1] <sup>a</sup>	[15–100] <sup>d</sup>	[3–58] <sup>e</sup>	
<sup>226</sup> Ra	[12.9–26.9] <sup>a</sup>	[6–250] <sup>b</sup>	[27–698] <sup>c</sup>	[25–239] <sup>e</sup> [7.8–25.5] <sup>f</sup>
<sup>238</sup> U	[10.7–17.3] <sup>a</sup>	[7.5–800] <sup>b</sup>	[26–82] <sup>c</sup>	[18–807] <sup>d</sup> [29–196] <sup>e</sup> [7.8–30] <sup>f</sup>
<sup>234</sup> U	[11.3–20.1] <sup>a</sup>	[8.5–28.5] <sup>b</sup>		
<sup>232</sup> Th	[8.6–35.2] <sup>a</sup>	[0.4–5935] <sup>b</sup>	[2–210] <sup>c</sup>	[3.1–129] <sup>d</sup> [7.0–19.2] <sup>f</sup>
<sup>230</sup> Th	[11.3–19.2] <sup>a</sup>	[8.5–25.5] <sup>b</sup>		

- <sup>a</sup> This work;
- <sup>b</sup> Álvarez Álvarez and Dopico Vivero, 1998;
- <sup>c</sup> UNSCEAR, 2000;
- <sup>d</sup> Flues et al., 2007;
- <sup>e</sup> Tsikritzis et al., 2008;
- <sup>f</sup> Salmon et al., 1984.

the activity concentrations of <sup>238</sup>U, <sup>232</sup>Th, <sup>228</sup>Ra, <sup>226</sup>Ra, and <sup>40</sup>K in the two coal samples are within the literature ranges. The values listed as reported by other authors for the <sup>238</sup>U and <sup>232</sup>Th series isotopes were obtained by gamma-ray spectrometry, except for [Salmon et al. \(1984\)](#) who determined their <sup>238</sup>U, <sup>234</sup>U, <sup>232</sup>Th, and <sup>230</sup>Th activity concentrations by alpha-particle spectrometry.

Finally, as a check of the experimental procedures proposed in the present work, one notes the coincidence in value of the <sup>228</sup>Th activity concentrations determined by alpha-particle and gamma-ray spectrometry, considering a 2σ uncertainty interval, for the samples with concentrations above the corresponding MDA.

#### 4. Conclusions

In this work, a procedure is proposed to characterize coal and charcoal samples based on their radioactive content. The first assay to use is gamma-ray spectrometry with HPGe detectors,

Please cite this article as: Carrasco Lourtau, A.M., et al., Characterization of coal and charcoal by alpha-particle and gamma-ray spectrometry. Radiat. Phys. Chem. (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2014.12.013>

because it is a non-destructive and high-resolution technique that provides a rapid determination for many radionuclides. The second technique is alpha-particle spectrometry to assay the content of those radionuclides which either cannot be detected or are difficult to determine precisely by gamma-ray spectrometry. However, this second technique requires prior chemical purification of the carbon samples in order to separate the corresponding nuclides of interest.

The  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  activity concentrations were below the MDA for all the samples analyzed, so that they could not be used to differentiate between the coal and charcoal samples. On the contrary, the uranium and thorium series activity concentrations were generally much greater in the coals than in the charcoals. In general, the activity concentrations found for the two coal samples analyzed were within the ranges reported for coals in other works in the literature.

#### Acknowledgments

The authors are indebted to Dr Arenillas of INCAR-CSIC (Spain) for providing the coal samples. They would also like to thank A. Botet and D. Omenat of the ICMC (Spain) for the pre-treatment of the charcoal samples. Financial support for this work was provided by the Government of Spain (projects CTM2010-17776 and UNEX10-1E-418) and the Government of Extremadura (project GRU10160), partially funded by ERDF.

#### References

- Álvarez Álvarez, M.C., Dopico Vivero, M.T., 1998. Natural radionuclide contents in Spanish coals of different rank. *Fuel* 77 (13), 1427–1430.
- Alcaraz-Pelegrina, J.M., Martínez-Aguirre, A., 2007. U/Th dating of carbonate deposits from Constantina (Sevilla), Spain. *Appl. Radiat. Isot.* 65, 798–804.
- Arbuzov, S.I., Volostnov, A.V., Rikhvanov, L.P., Mezhibor, A.M., Ilenok, S.S., 2011. Geochemistry of radioactive elements (U, Th) in coal and peat of northern Asia (Siberia, Russian Far East, Kazakhstan, and Mongolia). *Int. J. Coal Geol.* 86, 318–328.
- Cornejo Díaz, N., Jurado Vargas, M., 2010. Improving the trade-off between simulation time and accuracy in efficiency calibrations with the code DETEFF. *Appl. Radiat. Isot.* 68, 1413–1417.
- Debertin, K., Helmer, R.G., 1988. *Gamma and X-ray Spectrometry with Semiconductor Detectors*. Elsevier Science, Amsterdam.
- Finkelmann, R.B., 1999. Trace elements in coal. *Biol. Trace Element Res.* 67, 197–204.
- Flues, M., Camargo, I.M.C., Figueiredo Filho, P.M., Silva, P.C.S., Mazzilli, B.P., 2007. Evaluation of radionuclides concentration in Brazilian coals. *Fuel* 86, 807–812.
- Grammelis, P., Skogras, G., Kakaras, E., Karangelos, D.J., Petropoulos, N.P., Anagnostakis, M.J., Hinis, E.P., Simopoulos, S.E., 2006. Effects of biomass co-firing with coal on ash properties. Part II: leaching, toxicity and radiological behavior. *Fuel* 85, 2316–2322.
- Hallstadius, L., 1984. A method for the electrodeposition of actinides. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 223, 266–267.
- Jurado Vargas, M., Cornejo Díaz, N., Pérez Sánchez, D., 2003. Efficiency transfer in the calibration of a coaxial p-type HPGe detector using the Monte-Carlo method. *Appl. Radiat. Isot.* 58, 707–712.
- Jurado Vargas, M., Fernández Timón, A., Cornejo Díaz, N., Pérez Sánchez, D., 2002. Monte Carlo simulation of the self-absorption corrections for natural samples in gamma-ray spectrometry. *Appl. Radiat. Isot.* 57, 893–898.
- Karangelos, D.J., Petropoulos, N.P., Anagnostakis, M.J., Hinis, E.P., Simopoulos, S.E., 2004. Radiological characteristics and investigation of the radioactive equilibrium in the ashes produced in lignite-fired power plants. *J. Environ. Radioact.* 77, 233–246.
- Lu, X., Jia, X., Wang, F., 2006. *Curr. Sci.* 91 (11), 1508–1511.
- Quintana, B., Fernández, F., 1995. An empirical method to determine coincidence-summing corrections in gamma spectrometry. *Appl. Radiat. Isot.* 46, 961–968.
- Rubio Montero, M.P., Durán Valle, C.J., Jurado Vargas, M., Botet Jiménez, A., 2009. Radioactive content of charcoal. *Appl. Radiat. Isot.* 67, 953–956.
- Salmon, L., Toureau, A.E.R., Lally, A.E., 1984. The radioactivity content of United Kingdom coal. *Sci. Total Environ.* 35, 403–415.
- Tadmor, J., 1986. Radioactivity from coal-fired power plants: a review. *J. Environ. Radioact.* 4, 177–204.
- Tsikritzis, L.I., Fotakis, M., Tzimkas, N., Kolovos, N., Tsikritzis, R., 2008. Distribution and correlation of the natural radionuclides in a coal mine of the West Macedonia Lignite Center (Greece). *J. Environ. Radioact.* 99, 230–237.
- Thomas, L., 2013. *Coal Geology*, 2nd Ed. John Wiley and Sons, United Kingdom.
- UNSCEAR, 2000. *Sources and Effects of Ionizing Radiation*. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, United Nations, New York.
- Vidmar, T., Celik, N., Cornejo Díaz, N., Dablac, A., Ewa, I.O.B., Carrazana González, J. A., Hult, M., Jovánovic, S., Lepj, M.C., Mihálhevic, N., Sima, O., Tzika, F., Jurado Vargas, M., Vasilopoulou, T., Vidmar, G., 2010. Testing efficiency transfer codes for equivalence. *Appl. Radiat. Isot.* 68, 355–359.

Please cite this article as: Carrasco Lourtau, A.M., et al., Characterization of coal and charcoal by alpha-particle and gamma-ray spectrometry. *Radiat. Phys. Chem.* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2014.12.013>





ARTÍCULO

Isotopic uranium and plutonium analysis by alpha-particle spectrometry







Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 213 (2004) 429–433



[www.elsevier.com/locate/nimb](http://www.elsevier.com/locate/nimb)

## Isotopic uranium and plutonium analysis by alpha-particle spectrometry

M.P. Rubio Montero, A. Martín Sánchez \*, A.M. Carrasco Lourtau

*Departamento de Física, Universidad de Extremadura, Avda. de Elvas S/N, E-06071 Badajoz, Spain*

### Abstract

An isotopic uranium analysis of environmental and man-made samples was performed by alpha-particle spectrometry. A fitting technique using blocks of peaks in the spectra measured with silicon detectors was developed. Samples of natural uranium from conventional mines and from the Bangombé natural nuclear reactor were analysed. The isotope composition of depleted and enriched uranium samples was also determined. The technique was applied to determining the isotope composition of plutonium samples, identifying whether the samples were reactor-grade or weapons-grade plutonium. Spectra of soil samples from Palomares and others from an inter-laboratory comparison exercise were analysed, yielding very good results.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

*PACS:* 29.30.Ep; 92.20.Td; 02.70.Hm; 29.85.+c

*Keywords:* Alpha-particle spectrometry; Uranium; Plutonium

### 1. Introduction

Measurements of the isotopic alpha-activity ratios of uranium or plutonium samples are very interesting for determining the composition of environmental and non-environmental materials. The isotopic abundance of natural uranium in rocks can reveal disequilibrium processes in the natural series, so that uranium can be used as a tracer in long-term migration processes from the source [1,2]. In samples containing  $^{236}\text{U}$ , isotopic analysis gives clues to the origin of the enriched or depleted uranium. Plutonium and other transur-

anic elements are excellent tracers to follow certain geochemical or geophysical processes taking place in situ, due to their high reactivity with particulate matter. Isotopic ratios of plutonium are signatures of the origin of discharges of actinides into the environment [3].

Isotopic uranium and plutonium analysis can be performed using mass spectrometry, but this technique is not available in many laboratories. However, alpha-particle spectrometry with silicon solid-state detectors is an inexpensive technique within the reach of most experimental groups. The methods and algorithms developed in our laboratory for analysing alpha-particle spectra have now been applied to the determination of the isotopic abundance of actinides in a wide variety of sources. We have developed fitting procedure codes for the analysis of uranium or plutonium spectra,

\* Corresponding author. Tel.: +34-924-289-526; fax: +34-924-289-651.

*E-mail address:* [ams@unex.es](mailto:ams@unex.es) (A. Martín Sánchez).

calculating the area corresponding to the emissions of each isotope and taking into consideration low-energy and branching-ratio corrections [4] or even constraints from known data [5]. In this present work, the complete procedure of fitting alpha-particle spectra was applied to the study of several uranium and plutonium sources with different enrichment grades, including natural and man-made (enriched or depleted) uranium and environmental and high-activity plutonium samples.

## 2. Experimental

Alpha-particle spectra corresponding to several activity ratios from different uranium sources were chosen for this study. They are summarized in the following:

*NAT*: Alpha-particle spectrum from a natural uranium source obtained from an environmental water sample taken from a river passing close to a uranium mine [5].

*BANG*: Spectrum from the uranium ore from the Bangombé natural nuclear reactor, in the framework of the “Oklo – Natural Analogue Phase II” Project [6].

*U1*: The source giving this spectrum was prepared from a sample containing depleted uranium, by leaching with nitric acid a piece of a calorimeter used to detect high-energy particles at CERN [7].

*U2*: Enriched uranium (3% of  $^{235}\text{U}$ ) spectrum from a sample of the nuclear fuel used in a conventional type PWR electricity generator [7].

All the uranium alpha spectra were obtained by measurements with ion-implanted silicon detectors, active area  $450\text{ mm}^2$  and a source-to-detector distance ranging from 15 to 25 mm.

For the plutonium alpha spectra, two types of sources (environmental and from standard solutions) were used to determine the  $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$  activity ratios:

*PAL*: Alpha-particle spectrum from an environmental sample of soil collected at Palomares (Spain), where aerosols contaminated with plutonium isotopes were distributed as the consequence of a bomber crash in 1966 [8]. This source was measured using a passivated ion-implanted silicon detector of  $450\text{ mm}^2$  active area.

*PU1 and PU2*: These are spectra obtained from sources prepared with highly enriched  $^{239}\text{Pu}$  and  $^{240}\text{Pu}$  solutions used to prepare samples with different values of the  $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$  activity ratio. The sources were made by vacuum evaporation and measured with a  $50\text{ mm}^2$  ion-implanted silicon detector, equipped with a 6 mm diameter diaphragm and a small magnetic filter to reduce conversion electrons. All the manipulations and measurements were performed at IRMM (Belgium) for an inter-laboratory exercise [9].

*PU3*: Similar to PU1 and PU2, but in this case the technique used for the preparation was drop deposition onto stainless steel with tetraethylene-glycol as a spreading agent. The same experimental device was used for the measurement as for PU1 and PU2 [9].

## 3. Spectral analysis

The quality of high-resolution alpha-particle spectra exhibits a critical dependence on the experimental setup used in the fabrication of the source and in the measurement processes. These factors may combine to produce broader peaks with tails at lower energies in the pulse-height spectrum. Thus, counts from one nuclide at a given energy may fall within the region of interest of another nuclide at a lower energy. Several unfolding procedures for the analysis of complex alpha-particle spectra have been developed [4,10,11], but in general they fail when the number of fitting parameters (multiple interfering emissions registered in an alpha-particle spectrum) increases. Fitting the data by the convolution of two left-handed exponentials with a Gaussian using the Levenberg–Marquardt method gives very good results and performs the spectral unfolding very accurately, however [4]. In this way, the contributions of individual peaks can be evaluated with the restriction of the same peak-shape being applied over the whole spectrum when the number of peaks is not very large.

In the case of many interfering emissions (e.g. uranium and plutonium alpha-particle spectra), other strategies must be used. Emissions of the same isotope can be grouped together with a single

line-shape and the evaluation of the activity ratio of each radionuclide present in the spectrum can be simplified by including the energies and emission probabilities as constraints in the fitting procedure [5,11]. For this, a computer code called FITBLO (fitting to blocks of peaks), in FORTRAN 77, was developed and has been described in detail elsewhere [5]. It was applied in the present work to the study of the isotopic ratios of uranium and plutonium in several spectra of general interest. Emission energies and branching-ratio values for the uranium and plutonium isotopes were obtained from IAEA [12]. The results of some characteristic examples were compared with the results from alternative methods used in the analysis of alpha spectra or by mass spectrometry.

#### 4. Results and discussion

Fig. 1 shows as an example the fit to the BANG spectrum and the weighted residuals from the fit in

terms of standard deviations at the bottom. Table 1 gives some of the results for the best fit of the uranium alpha-particle spectra. They are compared with some reference value in each case. For the NAT sample, the comparison is made with the natural isotopic abundance given by the IUPAC as standard values [13]. For the BANG sample the reference value is the result of several measurements including alpha spectrometry and thermal ionisation and inductively coupled plasma mass spectrometries [6]. The other results were compared with those obtained by the computer code ENURA [7], a specific program for the analysis of uranium spectra, which takes into consideration low-energy tails and branching-ratio corrections without fitting to calculate first the area corresponding to each uranium isotope and then the isotopic composition of the sample. In all cases, agreement was very good. The percentages of different isotopes in each sample can be calculated from the values of the isotopic composition [7]. Thus, the percentage of  $^{235}\text{U}$  found in the NAT

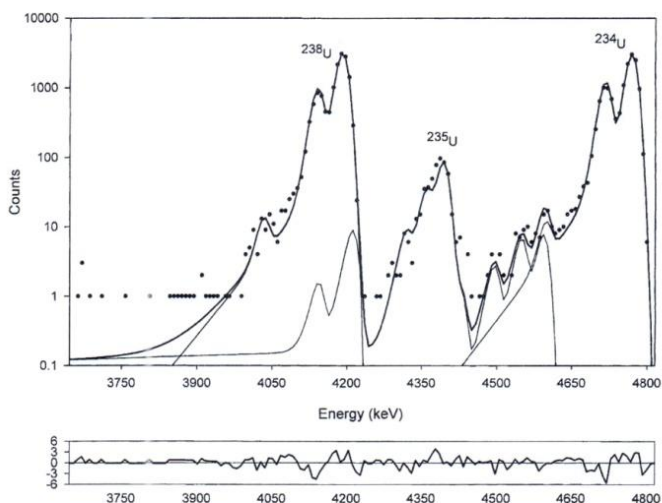


Fig. 1. Fitted alpha-particle spectrum of the BANG uranium sample (semilogarithmic plot). Light lines correspond to each block of peaks defined for the separate isotopes. The whole spectrum (dark line) is the sum of the values obtained for each block. The residuals, in terms of the Poisson uncertainty of the fit, are shown at the bottom.

Table 1  
 Uranium activity ratios found in the spectra fitted with the proposed code, compared with reference values

Sample	Activity ratios			Notes
	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$	
NAT	$0.987 \pm 0.017$	$0.0457 \pm 0.0026$	–	This work [12]
	1.00	0.046	–	
BANG	$1.004 \pm 0.012$	$0.0419 \pm 0.0017$	–	This work [6]
	$1.0065 \pm 0.0065$	$0.0427 \pm 0.0013$	–	
U1	$0.1374 \pm 0.0025$	$0.0133 \pm 0.0007$	$0.00516 \pm 0.00045$	This work [7]
	$0.1332 \pm 0.0036$	$0.0140 \pm 0.0006$	$0.00516 \pm 0.00057$	
U2	$5.27 \pm 0.09$	$0.197 \pm 0.007$	$0.014 \pm 0.002$	This work [7]
	$5.02 \pm 0.10$	$0.202 \pm 0.007$	$0.014 \pm 0.002$	

Table 2  
 Activity ratios found in this work for several plutonium spectra compared with reference values

Sample	$^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ activity ratio	
	This work	Reference value
PAL	$4.64 \pm 0.64$	$4.23 \pm 0.34\text{--}5.00 \pm 0.35^a$
PU1	$0.689 \pm 0.002$	$0.6974 \pm 0.0013^b$
PU2	$1.048 \pm 0.003$	$1.045 \pm 0.002^b$
PU3	$1.480 \pm 0.003$	$1.479 \pm 0.003^b$

<sup>a</sup> Values taken from [14].

<sup>b</sup> Values taken from [9].

sample is  $0.714 \pm 0.041\%$  (0.72% being the reference value), whereas the BANG sample gave a slightly depleted  $^{235}\text{U}$ ,  $0.66 \pm 0.03\%$ , without  $^{236}\text{U}$  emissions in the spectrum. Nevertheless, notice the detection of  $^{236}\text{U}$  emissions in the depleted uranium sample, which we determined to be  $0.21 \pm 0.01\%$  of  $^{235}\text{U}$ , or in the  $^{235}\text{U}$  enriched sample from the nuclear fuel,  $3.00 \pm 0.11\%$  of  $^{235}\text{U}$ .

Results for the  $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$  activity ratios (Table 2) were obtained, as for uranium, from the analysis of several alpha-particle plutonium spectra using the FITBLO code [5]. Fig. 2 shows the fitted PU2 spectrum and the weighted residuals. Good agreement is found between the value obtained for the PAL sample and the values given by other authors for other samples from the same zone [14]. A comparison with values obtained by mass spectrometry is also given in Table 2 for the PU1, PU2 and PU3 spectra. These experimental data were used as reference data in an exercise to compare several spectral deconvolution methods [9]. The isotopic ratio of the PAL sample is char-

acteristic of weapons-grade plutonium, whereas the PU1 to PU3 values correspond to reactor-grade plutonium [8].

## 5. Conclusions

Alpha-particle spectrometry is a very suitable technique for the study of this type of alpha-emitting nuclides. When several emissions interfere in the spectrum of a sample, deconvolution techniques can be used. These methods become difficult to apply, or even give erroneous results, when there are many interfering emissions, such as in the case of uranium or plutonium spectra. The isotopic determination of very complex uranium or plutonium samples can be achieved by applying the spectral unfolding method, fitting the experimental data with the use of blocks of peaks (one block for each isotope of the sample). The results are very reliable. The proposed method avoids the use of more sophisticated or expensive techniques,

M.P. Rubio Montero et al. / Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 213 (2004) 429–433

433

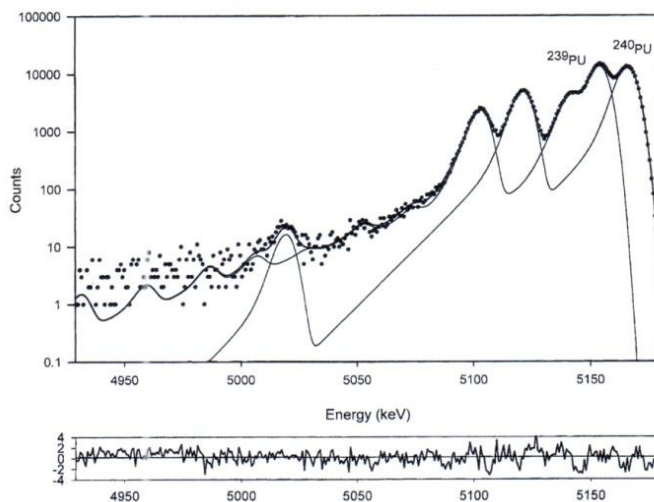


Fig. 2. The same as Fig. 1 but for the PU2 plutonium sample.

such as mass spectrometry, and represents an alternative technique to determine the composition of samples containing alpha-particle emitting nuclides even in the case of very complex spectra such as those of uranium or plutonium samples.

#### Acknowledgements

Work supported by the Ministerio de Ciencia y Tecnología (Project no. BFM2000-0811-002-01). Thanks are due to Dr. M.T. Crespo Vázquez of CIEMAT for facilitating the BANG spectrum.

#### References

- [1] J.K. Osmond, J.B. Cowart, *At. Energy Rev.* 144 (1976) 621.
- [2] M. Jurado Vargas, F. Vera Tomé, A. Martín Sánchez, *Nucl. Geophys.* 9 (1995) 567.
- [3] D. Albright, F. Berkhout, W. Walker, *Plutonium and Highly Enriched Uranium 1996. World Inventories. Capabilities and Policies*, Oxford University Press, New York, 1997.

- [4] A. Martín Sánchez, P. Rubio Montero, F. Vera Tomé, *Nucl. Instr. and Meth. A* 369 (1996) 593.
- [5] A. Martín Sánchez, P. Rubio Montero, *Nucl. Instr. and Meth. A* 420 (1999) 481.
- [6] M. Fernández-Díaz, A.J. Quejido, M.T. Crespo, L. Pérez del Villar, A. Martín Sánchez, J.C. Lozano, *Appl. Radiat. Isot.* 53 (2000) 91.
- [7] A. Martín Sánchez, F. Vera Tomé, J. Díaz Bejarano, M. Jurado Vargas, *Nucl. Instr. and Meth. A* 313 (1992) 219.
- [8] P. Rubio Montero, A. Martín Sánchez, *J. Environ. Radioact.* 55 (2001) 157.
- [9] G. Bortels, A. Verbruggen, G. Sibbens, T. Altizoglou, *EUROMET 325 on the Analysis of Plutonium Alpha-Particle Spectra, 1996*, Institute for Reference Materials and Measurements, Belgium, GE/R/RN/01/96.
- [10] G. Bortels, P. Collaers, *Appl. Radiat. Isot.* 38 (1987) 357.
- [11] J.C. Lozano, F. Fernández, *Nucl. Instr. and Meth. A* 413 (1998) 357.
- [12] I.A.E.A., *Decay data of the transactinium nuclides*, Technical Report Series no. 261, IAEA, Vienna, 1986.
- [13] P. De Bièvre, P.D.P. Taylor, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 123 (1993) 149.
- [14] C. Gascó, M.P. Antón, A. Espinosa, A. Aragón, A. Alvarez, N. Navarro, E. García-Torano, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 222 (1997) 81.