



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO DE Pt, Pd, Ir E Au EM MATERIAIS
GEOLÓGICOS DE REFERÊNCIA POR ANÁLISE POR
ATIVACÃO COM NÊUTRONS: UMA COMPARAÇÃO
ENTRE DOIS MÉTODOS**

CLÁUDIO AILTON NOGUEIRA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na
Área de Tecnologia Nuclear.

Orientadora: Dra. Ana Maria Graciano Figueiredo

São Paulo

1994

*A meus pais, pelo apoio, incentivo e carinho, e
a meu irmão pela grande amizade.*

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**DETERMINAÇÃO DE Pt, Pd, Ir E Au EM MATERIAIS
GEOLÓGICOS DE REFERÊNCIA POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO
COM NÊUTRONS: UMA COMPARAÇÃO ENTRE DOIS MÉTODOS**

CLÁUDIO AILTON NOGUEIRA

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do grau de
Mestre em Tecnologia Nuclear

Orientadora: Dra. Ana Maria Graciano Figueiredo

São Paulo
1994

AGRADECIMENTOS

Em especial, à Dra. Ana Maria Graciano Figueiredo, pela sua constante orientação, confiança e, sobretudo, grande amizade, demonstrados nestes sete anos de convivência e, em particular, durante a realização desta dissertação.

À Dra. Jacinta Enzweiler cuja contínua ajuda foi fundamental para a realização deste trabalho.

À Dra. Marina Beatriz Agostini Vasconcellos por ter apoiado e autorizado a execução desta dissertação.

Ao Dr. Hardy Jost, pelo incentivo, e por ter cedido o material geológico de referência SARM-7.

A todos os amigos e companheiros da Supervisão de Radioquímica, meu muito obrigado pelas proveitosas discussões e sugestões, em especial às grandes amigas Maria José Aguirre Armelin, Rosemeire Petrauskas Paiva, Vera Akiko Maihara e Mitiko Saiki.

A Rubens Cesar Lopes Figueira, pela grande amizade, apoio e incentivo, desde a época da graduação na Universidade Mackenzie.

À Sandra Muntz Vaz e Elaine de Souza Faquim Monteiro, pela amizade e companheirismo durante toda a pós-graduação.

Ao grande amigo Fábio Mariano Borges pela amizade e colaboração na elaboração desta dissertação.

À FAPESP pelo apoio financeiro.

DETERMINAÇÃO DE Pt, Pd, Ir E Au EM MATERIAIS GEOLÓGICOS DE REFERÊNCIA POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS: UMA COMPARAÇÃO ENTRE DOIS MÉTODOS.

Cláudio Ailton Nogueira

Resumo

Neste trabalho é proposto um método rápido e sensível, para a determinação de platina, paládio, irídio e ouro em rochas por ativação neutrônica. O procedimento consistiu na irradiação de cerca de 250 mg de amostra com nêutrons térmicos, seguida de um tratamento químico da rocha, precipitação de Au e dos elementos do grupo da platina com telúrio, e espectrometria gama de alta resolução com um detector de Ge hiperpuro. Foram utilizados dois métodos diferentes para o tratamento químico da rocha: uma lixiviação com água régia e sinterização com peróxido de sódio. A exatidão e precisão dos procedimentos propostos foram avaliadas por meio da análise dos materiais geológicos de referência SARM-7 e CHR-Pt+. A sinterização com peróxido de sódio, seguida da precipitação com telúrio, mostrou-se mais apropriada para a determinação de Pd, Pt e Ir, dando resultados concordantes com os valores da literatura (erros relativos inferiores a 10%). Para o ouro, a lixiviação com água régia apresentou resultados mais exatos (erros relativos menores que 6%). Os limites de detecção, nas condições analíticas utilizadas, para a análise do SARM-7, foram de 0,1 ppb para o Au, 10 ppb para o Pd, 20 ppb para a Pt e 0,2 ppb para o Ir. O procedimento baseado na sinterização com peróxido de sódio foi aplicado à análise do material de referência CHR-Bkg, e apresentam-se os valores das concentrações do Au, Pt, Pd e Ir.

**DETERMINATION OF Pt, Pd, Ir AND Au IN GEOLOGICAL
REFERENCE MATERIALS BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS: A
COMPARISON BETWEEN TWO METHODS.**

Claudio Ailton Nogueira

Abstract

A rapid and sensitive neutron activation method for the determination of platinum, palladium, iridium and gold in rocks is described. The procedure consists of thermal neutron irradiation of about 250 mg of the sample, followed by a chemical treatment of the rock, precipitation of gold and the platinum group elements with tellurium, and high resolution gamma ray spectrometry with an hyperpure Ge detector. Two different methods were used for the chemical treatment of the rock: an aqua regia leach and sinter with sodium peroxide. The procedures were evaluated by analysis of the certified reference material SARM-7 and the reference material CHR-Pt+. Sinter with sodium peroxide and precipitation with tellurium were more appropriate for the determination of Pd, Pt and Ir, giving results in good agreement with literature values (average to recommended and proposed values within $\pm 10\%$). For gold, aqua regia leach gave more accurate results (relative errors from 0% to 6%). The detection limits for the analytical conditions used, in the analysis of SARM-7, were 0.1 ppb Au, 10 ppb Pd, 20 ppb Pt and 0.2 ppb Ir. The procedure using fusion with sodium peroxide was applied to the analysis of the reference material CHR-Bkg, and concentration values of Au, Pt, Pd and Ir are presented.

ÍNDICE

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO.....	1
I.1 Principais usos.....	1
I.2 Aspectos geoquímicos.....	4
I.3 Métodos analíticos.....	7
I.3.1 Espectrometria de emissão atômica e de massa com fonte de plasma.....	8
I.3.2 Espectrometria de absorção atômica.....	11
I.3.3 Análise por ativação com nêutrons.....	12
I.3.4 Processamento químico das amostras.....	19
I.4 Objetivos do trabalho.....	20

CAPÍTULO II

DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS GEOLÓGICAS E TÉCNICAS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE OURO E DOS ELEMENTOS DO GRUPO DA PLATINA.....	22
II.1 Decomposição de amostras geológicas.....	23

II.1.1	Decomposição por digestão ácida.....	25
II.1.1.1	Ácido fluorídrico (HF).....	25
II.1.1.2	Ácido clorídrico (HCl).....	27
II.1.1.3	Ácido bromídrico (HBr).....	27
II.1.1.4	Ácido nítrico (HNO ₃).....	27
II.1.1.5	Água régia.....	28
II.1.1.6	Ácido perclórico (HClO ₄).....	29
II.1.1.7	Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄).....	29
II.1.1.8	Ácido fosfórico (H ₃ PO ₄).....	29
II.1.2	Decomposição por fusão.....	30
II.1.2.1	Carbonato e hidróxido de sódio.....	31
II.1.2.2	Metaborato e tetraborato de lítio.....	32
II.1.2.3	Peróxido de sódio.....	33
III.2	Técnicas de pré-concentração do Au e dos EGP.....	34
III.2.1	"Fire assay".....	34
III.2.1.1	"Fire assay" com chumbo.....	35
III.2.1.2	"Fire assay" com sulfeto de níquel.....	36
III.2.2	Outras técnicas para pré-concentração de Au e EGP.....	37

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL.....	41
III.1 Equipamentos utilizados nas medidas da radiação gama.....	41
III.1.1 Sistema A.....	41

III.1.2 Sistema B.....	42
III.1.3 Sistema C.....	42
III.2 Reagentes utilizados.....	43
III.3 Ensaio Preliminares: Determinação de ouro no material de referência GXR-1.....	43
III.3.1 Preparação do padrão de ouro.....	45
III.3.2 Preparação da solução de carregador de ouro.....	45
III.3.3 Preparação da amostra para irradiação.....	46
III.3.4 Irradiação.....	46
III.3.5 Preparação da solução de telúrio.....	46
III.3.6 Preparação da solução de cloreto de estanho (II).....	46
III.3.7 Lixiviação com água régia.....	47
III.3.8 Coprecipitação com telúrio metálico.....	47
III.3.9 Resultados e conclusões dos ensaios preliminares.....	48
III.4 Estudo da separação radioquímica com traçadores radioativos.....	48
III.4.1 Preparação dos traçadores radioativos.....	49
III.4.2 Dissolução das amostras.....	49
III.4.2.1 Lixiviação com água régia.....	50
III.4.2.2 Sinterização com Na_2O_2	50
III.4.3 Coprecipitação dos EGP com telúrio.....	51
III.4.4 Medida da radiação gama.....	51
III.4.5 Resultados e conclusões para o trabalho com traçadores.....	53
III.5 Determinação de Au, Pd, Pt e Ir nos materiais certificados SARM-7, CHR-Pt+ e CHR-Bkg.....	55
III.5.1 Preparação dos padrões de Ir, Au, Pd e Pt.....	55

III.5.2 Preparação das soluções de carregadores de Ir, Au, Pd e Pt.....	57
III.5.3 Procedimento experimental.....	58

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
IV.1 Tratamento dos dados.....	60
IV.2 Interferências nas medidas dos EGP e Au.....	62
IV.3 Cálculo da concentração dos elementos analisados.....	64
IV.4 Limites de detecção.....	65
IV.5 Resultados.....	66

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES.....	72
-----------------	----

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76
---------------------------------	----

CAPÍTULO I

Introdução

Os elementos do grupo da platina (EGP) se encontram em dois períodos da tabela periódica e são os seguintes: rutênio, ródio, paládio, ósmio, irídio e platina. Quando a estes elementos somam-se o ouro e a prata, o grupo passa a ser chamado de metais nobres.

I.1 Principais usos

O ouro, a prata e os EGP sempre apresentaram uma considerável importância econômica e social. Vários países tiveram, durante períodos de sua história, toda a sua economia baseada na exploração destes elementos. No caso do Brasil, apesar de as primeiras informações sobre a extração do ouro se referirem a 1552, na capitania de São Vicente, a garimpagem do ouro emergiu com mais força em Minas Gerais ainda no período colonial (Rodrigues et al., 1994).

Atualmente, o interesse na determinação dos EGP e do ouro tem sido muito grande devido à sua crescente utilização industrial. Os usos mais comuns dos EGP se referem à produção de jóias, como catalisadores, na indústria de produtos elétricos e eletrônicos e na fabricação de vidro (Sen Gupta e Gregoire, 1989). Cerca de 40% de toda a platina produzida em 1993 foi utilizada na fabricação de jóias, tendo o Japão como principal consumidor. O uso como catalisadores nas indústrias de amônia, de ácidos sulfúrico e nítrico, no

fracionamento do petróleo e no sistema de emissão de gases dos automóveis, consumiu 35% da produção de platina e cerca de 90% da produção mundial de ródio.

Na biomedicina, a platina e suas ligas têm utilização garantida em várias áreas, como em tratamentos cardíacos, na fabricação de marcapassos e catéteres, na ortopedia, com a produção de próteses, e no tratamento do câncer com a produção de quimioterápicos (Espósito et al., 1987). Os EGP também apresentam usos como reagentes ou catalisadores na síntese de compostos orgânicos, como por exemplo o processo Warcker, que produz o acetaldeído a partir do etileno, usando o cloreto de paládio como catalisador (Trost e Verhoeven, 1978).

Estes usos industriais dos EGP estão ligados a características físicas e químicas destes elementos: alta estabilidade química, resistência à abrasão, alta densidade, altos pontos de fusão, os maiores da tabela periódica, e boa condutividade elétrica, que caracterizam, sem dúvida, um comportamento químico muito diferente dos outros elementos que compõem o grupo 8B da tabela periódica: ferro, cobalto e níquel. Algumas destas propriedades físicas dos EGP são apresentadas na tabela I.1.

Segundo suas propriedades metálicas, os EGP podem ser agrupados aos pares: Ru e Os, Rh e Ir e Pd e Pt. O primeiro par, Ru e Os, é o que apresenta a maior dureza e menor elasticidade, ou seja, são pouco maleáveis. No caso do Ir e Rh, esta dureza diminui mas ainda são pouco dúcteis à temperatura ambiente. Já o Pd e a Pt, apresentam as menores durezas do grupo, sendo mais maleáveis. A liga destes dois últimos, com o Rh e Ir, faz com que se consiga um aumento de dureza, tornando estas ligas de grande interesse na indústria do vidro (Potts, 1987).

Tabela I.1. Propriedades físicas e químicas dos EGP e Au (Westland, 1989)

Elemento	Ponto de fusão, °C	Ponto de ebulição, °C	Dureza VHN	Resistividade, $\mu\Omega\text{cm}$ (a 0°C)	Densidade, $\text{kg m}^{-3} \times 10^{-3}$ (a 20°C)
Au	1064	2807	28-32	2,44	19,32
Pd	1555	3140	40-42	9,93	12,0
Pt	1768,4	3827	40-42	9,85	21,45
Ir	2454	4130	200-240	4,71	22,4
Ru	2334	3900	200-350	6,80	12,2
Rh	1967	3727	100-102	4,33	12,4
Os	3050	5027	300-670	8,12	22,5

I.2 Aspectos geoquímicos

Os EGP, por serem elementos fortemente siderófilos e menos intensamente calcófilos, são importantes indicadores de processos geológicos de diferenciação. O conhecimento da abundância destes elementos em alguns meteoritos é bastante útil, pois fornece informações sobre mecanismos e taxas de agregação de material cósmico na Terra e na Lua (Oddone et al., 1990). Os valores da concentração dos EGP nos condritos são apresentados na tabela I.2.

Tabela I.2. Concentração de Au e EGP em condritos (ppb)
(Naldrett et al., 1979).

Elementos	Au	Pd	Pt	Ir	Ru	Rh	Os
Condrito	152	545	1020	540	690	200	540

A característica siderófila dos elementos do grupo da platina pode ser exemplificada por algumas de suas tendências geoquímicas: altas concentrações dos EGP em meteoritos ferrosos, forte partição do grupo na fase metálica destes meteoritos, ocorrência de várias ligas metálicas naturais dos EGP dentre os minerais do grupo da platina. Como uma significativa parcela dos elementos do grupo da platina em depósitos magmáticos ocorre em diferentes minerais, muitos dos quais com ligações metálicas típicas, as propriedades siderófilas dos EGP se tornam de direta importância econômica.

Naldrett et al. (1979) observaram que, quando os EGP e o Au são colocados em gráficos, em cujo eixo das abcissas aparecem os EGP, ordenados segundo seus pontos de fusão decrescentes (Os, Ir, Ru, Rh, Pt, Pd e Au), e no eixo das ordenadas os teores observados em rochas ou minerais, normalizados pelos teores dos condritos, são obtidas curvas que encerram argumentos petrogenéticos similares aos diagramas de elementos terras raras (ETR). A analogia termina, entretanto, quando se considera também a ordem de fracionamento dos EGP. Isto porque os ETR são litófilos e sua ordem de fracionamento é relacionada com a habilidade de substituir elementos maiores em minerais comuns, e está relacionada com a posição dos ETR na tabela periódica. Em contraste, a ordem de fracionamento dos EGP é: Os<Ir<Ru<Rh<Pt<Pd, diferindo de suas posições na tabela periódica.

Os elementos do grupo da platina podem ser reunidos em dois grupos: o do irídio, formado por Ru, Os e Ir, e o do paládio, formado por Rh, Pt e Pd, onde inclui-se o Au. Esta divisão não é similar à apresentada pelas terras raras em leves e pesadas, já que o Ru é um EGP leve e está associado a dois EGP pesados, Os e Ir, e o inverso ocorre com a Pt que é considerada pesada e está agrupada com Rh e Pd, que são leves. O critério para a divisão dos EGP é a diferença de ponto de fusão entre esses dois grupos.

Vários trabalhos demonstram que nas últimas décadas o avanço nos estudos da geoquímica dos depósitos de EGP tem sido bastante intenso. Entretanto, estes mesmos trabalhos deixam claro que algumas etapas dos processos de gênese de minérios dos EGP são incertas (Crocket, 1989).

Naldrett e Duke (1980) mostraram que as concentrações dos EGP em materiais magmáticos sulfetados estão relacionados ao grau de fusão parcial de peridotitos mantélicos e aos processos subseqüentes de fracionamento dos EGP.

A afinidade geoquímica dos elementos do grupo da platina para a formação de minerais em rochas máficas e ultramáficas, em depósitos de minérios de EGP, é razoavelmente estabelecida. Em termos gerais, ligas metálicas, sulfoarsenitos-arsenitos, sulfetos, óxidos e silicatos representam a sequência decrescente em concentrações de EGP.

A associação de EGP com sulfetos, particularmente em pirrotita, pentlandita e calcopirita, é a mais comum e importante associação economicamente explorável (Sudbury, Kambalda e "Meresky Reef", todos essencialmente depósitos de sulfetos de cobre e níquel).

Dentre os óxidos minerais, o de maior interesse é a cromitita. O papel da cromititos como concentradores de EGP depende fortemente da quantidade de enxofre que contém o magma a partir do qual ocorre a sua cristalização. No caso de magmas empobrecidos em enxofre, o cromitito funciona como um importante concentrador de EGP, e no caso de magmas enriquecidos, o sulfeto exerce o controle sobre o processo de partição dos elementos do grupo da platina.

Já o papel dos silicatos na geoquímica dos EGP, particularmente os silicatos ferromagnesianos, parece importante no que se refere a magmas máficos cristalizados fracionadamente. Por exemplo, os elementos Ir, Ru e Os têm a tendência de se fracionar em magmas mais primitivos (ricos em MgO).

Segundo Barnes et al. (1985), nas rochas ígneas a diferenciação dos EGP dependem de alterações, fusão parcial e cristalização fracionada. No processo de alteração, os elementos mais afetados são o Au e a Pt por alterações carbonáticas e o Pd por alterações hidrotermais. Já na cristalização fracionada ou fusão parcial, o principal fator de fracionamento em magmas silicáticos é a diferença de solubilidade entre os EGP.

A determinação de irídio tem despertado particular interesse depois que estudos nas camadas sedimentárias marcando a interface Cretáceo-Terciário revelaram concentrações anômalas de irídio, que foram interpretadas como resultantes de uma causa externa, isto é, um impacto meteorítico (Alvarez et al., 1980). Observou-se que aerossóis vulcânicos emitidos durante as erupções de Kilauea, Hawaii, eram altamente enriquecidos em irídio (Zoller et al., 1983; Olmez et al., 1986). Dados geoquímicos e termodinâmicos sugerem que o irídio pode ser liberado pelos vulcões como fluoretos voláteis ou compostos oxi-fluoretos. A partir dessas considerações, surgiu a hipótese de que a anomalia de irídio na interface Cretáceo-Terciário possa ser relacionada a uma causa interna, isto é, a atividade de vulcões associados a "hot-spots" que produzam magma com um alto teor de flúor (Toutain e Meyer, 1989).

I.3 Métodos analíticos

Quando da proposição de métodos analíticos para a determinação dos EGP, deve-se considerar o fato de estes elementos se caracterizarem por uma abundância crustal extremamente baixa, distribuição heterogênea, além de uma alta resistência destes metais, e de alguns de seus minerais, ao ataque por reagentes químicos, o que dificulta a sua determinação com a exatidão exigida.

Devido a estas características é necessário que se tenha disponível uma técnica de medida suficientemente sensível que possa medir com exatidão as concentrações elementares. Entretanto, antes da utilização de uma técnica analítica, mesmo muito sensível, sempre será necessária uma metodologia especial para a decomposição da amostra seguida de uma etapa de pré-concentração dos EGP.

O sucesso na determinação quantitativa dos EGP depende diretamente de uma eficaz combinação destas três etapas.

Nos últimos anos, tem havido considerável desenvolvimento de técnicas analíticas para a determinação de ouro e de EGP em amostras geológicas, devido também ao desenvolvimento de instrumentação de alta sensibilidade.

As técnicas analíticas usualmente empregadas para as medidas dos teores de EGP são a espectrometria de absorção atômica (AAS), a análise por ativação com nêutrons (AAN), a espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido (ICP-AES) e, mais recentemente, a espectrometria de massa com fonte de plasma induzido (ICP-MS). Estas técnicas são bastante sensíveis para a determinação de ouro e dos EGP, e uma comparação entre seus respectivos limites de detecção para esses elementos esta na tabela I.3.

I.3.1 Espectrometria de emissão atômica e de massa com fonte de plasma

A espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido foi por vários anos a responsável por um grande número de análises em laboratórios que realizam análises geoquímicas. Nesta técnica, os átomos de interesse durante a sua transição de um estado excitado (resultante de uma excitação térmica no plasma) para o seu estado fundamental, emitem uma quantidade de energia luminosa que é proporcional à concentração do elemento presente na solução amostra que está sendo aspirada ao plasma. Então, a medida da quantidade de luz em um determinado comprimento de onda característico, possibilita a determinação quantitativa elementar. Watson et al. (1983) realizaram um estudo para verificar a aplicabilidade do ICP-AES na determinação dos EGP e Au. Para tanto, aplicaram esta técnica a uma série de diferentes tipos de amostras (concentrados e resíduos), determinando todos os EGP.

Tabela I.3 Limites de detecção (ppb) para Au e EGP (Asif, 1991)

Elemento	AAS	ICP-AES	GF-AAS	AAN	ICP-MS
Pt	1000	40	25	5	≤0,01
Pd	100	30	5	5	≤0,01
Rh	50	30	5	1	≤0,01
Ru	1000	20	10	3	≤0,01
Ir	5000	15	10	0,1	≤0,01
Os	1000	0,4	-	2	≤0,01
Au	100	10	2	0,1	≤0,05

Na espectrometria de massa com fonte de plasma induzido, a função do plasma também é de excitar o átomo de interesse, levando-o a um estado de oxidação +1. Cada elemento com um único isótopo, ou cada isótopo de um elemento multi-isotópico, quando ionizado no plasma, apresenta uma única e distinta relação massa/carga. Nesta porção do plasma, onde ocorre a ionização, os íons produzidos são extraídos e forçados eletronicamente a prosseguir até o sistema de detecção. Variando-se as condições elétricas do caminho percorrido pelos isótopos, é que se faz a opção da relação massa/carga de interesse e, por consequência, se pode definir os elementos a serem quantificados.

Nos últimos anos a espectrometria de massa com fonte de plasma induzido tem substituído outras técnicas na determinação dos EGP. Isto pode ser explicado por algumas características desta técnica: alta sensibilidade, determinação de níveis de sub-ppb para alguns elementos, diminuição na quantidade de interferentes quando comparada com ICP-AES e com a absorção atômica, capacidade de determinar-se isótopos específicos rotineiramente, alta exatidão e capacidade de determinação de vários elementos simultaneamente. Sen Gupta e Gregoire (1989) determinaram Ru, Pd e Ir em 27 materiais geológicos de referência. Já Juvonen et al. (1994), utilizaram esta técnica, após uma etapa de pré-concentração, para a determinação dos seis EGP e o ouro nos materiais de referência SARM-7, CHR-Pt+ e CHR-Bkg.

Estas técnicas, ICP-MS e ICP-AES, apresentam algumas limitações importantes para a determinação dos EGP. A análise por ICP-AES oferece sensibilidade relativamente pobre para os elementos pesados e, portanto, requer uma alta relação amostra/volume para alcançar limites de detecção razoáveis, fazendo com que o conteúdo de sólidos em solução seja mais alto que o desejado. No caso do ICP-MS, sem dúvida nenhuma, os limites de detecção são bastante interessantes, mas o alto custo da instrumentação torna a possibilidade de aplicação desta técnica mais difícil (Parry, 1992).

I.3.2 Espectrometria de absorção atômica

A absorção atômica é outra técnica bastante utilizada na determinação de Au e dos EGP. A interação dos átomos com diferentes tipos de energia, luminosa ou térmica por exemplo, resultam em fenômenos espectroscópicos que são largamente utilizados em química analítica. Dentre estes fenômenos, podemos citar a emissão, já discutida, e a absorção atômica.

Na espectrometria de absorção atômica, uma lâmpada, denominada de catodo oco, gera uma linha espectral característica, relativa ao elemento a ser determinado, que atravessa a chama onde a solução amostra é nebulizada numa mistura com os gases que formam esta chama. A região do espectro imediatamente vizinha a esta linha de ressonância, que deve ser mensurada, é selecionada em um monocromador que a isola do restante do espectro. Em seguida este sinal é levado a um detector, normalmente uma fotomultiplicadora. Depois de detectado e amplificado, o sinal é levado a um dispositivo de leitura. A intensidade da linha de ressonância é medida com e sem a amostra passando pela chama. A diferença entre estas duas leituras é a medida da absorção e representa a quantidade do elemento presente na amostra. Para evitar-se a emissão proveniente de átomos excitados pela chama no mesmo comprimento de onda, a intensidade da lâmpada fonte é modulada, usualmente, ou a 50 Hz ou a 400 Hz, e o amplificador é sintonizado na mesma frequência. Consequentemente, o sinal que é produzido na chama não será medido.

Apesar de muito utilizada, a AAS apresenta limites de detecção maiores que o desejado para o trabalho de exploração, e muitos tipos de materiais apresentam uma dependência química da matriz. Quando se acopla a espectrometria de absorção atômica com um forno de grafite (GF-AAS), os

limites de detecção são significativamente melhores, mas a quantidade de amostra para o procedimento permanece pequena. Vários pesquisadores determinaram Au, Ag, Pd, Pt, e por vezes Rh, utilizando esta técnica (Amossé et al., 1986; Kontas et al., 1990).

I.3.3 Análise por ativação com nêutrons

A análise por ativação com nêutrons, que é objeto de estudo deste trabalho, é, sem dúvida, uma das técnicas mais utilizadas para a determinação do Au e dos EGP. O uso da análise por ativação consolidou-se com o melhor conhecimento das propriedades nucleares dos elementos químicos, e com o avanço da qualidade dos sistemas de detecção de radiação com detectores semicondutores de alta resolução.

Esta técnica consiste em submeter-se a amostra a um fluxo de nêutrons provenientes de um reator nuclear, normalmente neutrons térmicos. Os elementos presentes na amostra interagem com esses nêutrons por meio de reações nucleares. A reação nuclear de maior interesse para a análise por ativação é o processo de captura de nêutrons (n,γ), na qual a energia de excitação do núcleo composto é perdida por emissão de radiação eletromagnética.

A atividade induzida, ou o número de desintegrações por unidade de tempo, é diretamente proporcional à quantidade do isótopo de interesse presente na amostra. Isso possibilita que as medidas das radiações gama com uma energia característica de um nuclídeo específico, forneçam as concentrações deste elemento.

Quando uma amostra é irradiada sob um fluxo de nêutrons a atividade induzida em um elemento pode ser expressa pela equação geral da AAN:

$$A_{\text{tirr}} = \frac{z \phi \sigma N_{\text{av}} m f (1 - e^{-0,693 t_{\text{irr}} / t_{1/2}})}{M} \quad (\text{Equação I.1})$$

onde:

z = coeficiente de detecção (depende da natureza do instrumento de detecção, eficiência, geometria de contagem)

ϕ = fluxo de nêutrons

σ = secção de choque

N_{av} = número de avogrado

m = massa do elemento

f = abundância isotópica

$t_{1/2}$ = meia vida do isótopo

t_{irr} = tempo de irradiação

M = massa atômica do elemento

A sensibilidade da análise por ativação depende fundamentalmente do fluxo de nêutrons a que a amostra está submetida, a abundância isotópica do nuclídeo alvo, e da secção de choque, que representa a probabilidade de um nêutron interagir com o núcleo do elemento de interesse. Quanto maiores esses valores, maior será a atividade do radioisótopo produzido. Outros parâmetros, como a meia-vida do nuclídeo formado, as energias e o tipo das radiações emitidas por esses nuclídeos, interferem na sensibilidade das análises.

A determinação qualitativa e quantitativa dos nuclídeos formados é feita por meio da espectrometria de raios gama, pois cada nuclídeo radioativo tem

características particulares para estas emissões (meia vida e energia), o que permite que se realize análises multielementares.

Os impulsos gerados da interação da radiação incidente com o cristal de detectores semicondutores de alta resolução (germânio hiperpuro), são amplificados e coletados na memória de analisadores de altura de pulsos, na forma de um espectro de energias. O espectro é interpretado por programas desenvolvidos exclusivamente para este fim. Estes programas têm por finalidade localizar os picos de absorção total, determinar suas energias e calcular suas áreas.

A relação entre a radiação emitida e aquela realmente detectada dependerá de algumas características dos instrumentos disponíveis para a realização das medidas. Estas características se referem à eficiência para medida de radiações particulares, arranjo geométrico para a contagem, efeitos de espalhamento e absorção da radiação.

Todos os parâmetros envolvidos na equação geral da AAN podem ser medidos ou calculados, para a utilização do método absoluto. Na prática, alguns parâmetros são difíceis de serem conhecidos com a exatidão necessária. O fluxo de nêutrons de um reator, por exemplo, apresenta algumas dificuldades para a sua determinação. Este pode variar conforme a distância do núcleo de forma não uniforme, a sua intensidade pode variar de acordo com a potência do reator, com o grau de queima do combustível e com a posição onde ocorre a irradiação (Bowen e Giblons, 1963).

Além do fluxo, as grandezas físicas relacionadas aos isótopos, como secção de choque e abundância isotópica, apresentam valores tabelados com seus respectivos desvios, o que implica numa redução da exatidão na análise absoluta.

Para eliminar-se as incertezas referentes ao método absoluto, utiliza-se na prática o método comparativo, que consiste na irradiação simultânea de padrões e amostras. Logo após, medem-se as atividades induzidas de ambos nas mesmas condições, para evitar-se erros ocasionados por diferentes geometrias de medida.

A concentração de um elemento pode ser obtida pelo cálculo da área do pico associado ao radioisótopo formado na ativação da amostra e do padrão. Padrões elementares são preparados a partir de óxidos, elementos puros (compostos gerais) de alta pureza. Em determinações multielementares o método comparativo requer o uso de vários padrões individuais, ou de soluções mistas.

Para nêutrons térmicos, fluxos da ordem de 10^{12} n cm⁻² s⁻¹ são suficientes para se determinar a maior parte dos elementos na faixa de ppm, e vários na faixa de ppb. É possível utilizar-se fluxos maiores ou aumentar-se o tempo de irradiação, quando se pretende aumentar a sensibilidade do método. No caso de radioisótopos de meia-vida curta, o ganho na sensibilidade não é tão acentuado com o aumento do tempo de irradiação. Sabe-se que metade da atividade de saturação, ou máxima, é garantida com um tempo de irradiação equivalente ao período de uma meia-vida do elemento que se pretende determinar e que, após três períodos de meia-vida a atividade já é de 87,5% da máxima. Para radioisótopos de meia-vida longa pode-se utilizar esta estratégia, mas fatores como custo da irradiação, estabilidade dos invólucros para a irradiação, segurança para o manuseio da amostra e dificuldades na realização das medidas devidas à alta atividade da matriz, devem ser considerados.

A análise por ativação com nêutrons é reconhecidamente um método que apresenta alta sensibilidade e resultados muito confiáveis. No caso específico dos EGP, os radionuclídeos importantes do ponto de vista analítico produzidos por reações (n, γ), estão na tabela I.4, assim como os fatores de produção, que permitem fazer uma comparação das sensibilidades relativas.

O fator de produção, F.P., é definido por:

$$FP = \sigma / W (1 - e^{-\lambda t_{irr}}) \quad (\text{Equação I.2})$$

para reações (n,γ) , com os símbolos definidos na equação I.1, onde W é a massa isotópica. O fator de produção é diretamente proporcional à atividade induzida, já definida na equação I.1, e compara as atividades relativas por unidade de massa do elemento alvo para tempos de irradiação e fluxos iguais.

Para 7 dias de irradiação, as atividades relativas dos EGP são Ir>Rh>Pd>Os>Ru≈Pt. Normalmente deve-se esperar alguns dias para o manuseio seguro da amostra, então os radioisótopos de meia-vida mais longa são favorecidos, sendo as atividades principais devidas ao ^{192}Ir , ^{191}Os , ^{103}Ru e ^{199}Au . A meia-vida de 4,4 minutos do ^{104}Rh torna impraticável a determinação de ródio, se não for empregada uma pré-concentração. Pode-se utilizar também tempos de irradiação menores, por exemplo 1 dia, e as sensibilidades relativas permanecem aproximadamente as mesmas: Ir>Rh>Pd>Os>Ru>Pt.

Novamente não é possível a determinação do ródio devido à meia-vida curta do ^{104}Rh . As sensibilidades absolutas são menores para 1 dia de irradiação, e é necessário realizar a separação química, após a irradiação, o mais rápido possível.

O irídio e o ouro são os elementos mais favoráveis para a ativação com nêutrons, pois possuem altas secções de choque para nêutrons térmicos, meias-vidas da ordem de horas e dias e emissões de raios gama com energias acima de 100 keV, que facilitam a realização das medidas. Os outros elementos do grupo, apesar de não possuírem características tão favoráveis como o ouro e o irídio, são viáveis de serem determinados por essa técnica.

Tabela I.4 Fatores de produção dos radionuclídeos dos EGP (Crocket e Cabri, 1989)

Elemento	Isótopo alvo	Abundância isotópica (%)	Secção de choque (barns)	Meia-vida	Radio-nuclídeo	F.P.	
						tirr=1dia	tirr=7dias
Ru	^{102}Ru	31,6	1,4	39,4 d	^{103}Ru	0,0076	0,05
	^{104}Ru	18,7	0,5	4,4 h	^{105}Ru	0,088	0,090
Rh	^{103}Rh	100,0	11	4,4 min	^{104}Rh	10,7	10,7
Pd	^{102}Pd	0,96	5	17 d	^{103}Pd	0,0019	0,012
	^{108}Pd	26,71	12,2	13,4 h	^{109}Pd	2,15	3,0
Os	^{190}Os	26,4	13	15 d	^{191}Os	0,08	0,50
	^{192}Os	41,0	2,0	30,5 h	^{193}Os	0,18	0,42
Ir	^{191}Ir	37,3	920	74 d	^{192}Ir	1,7	11,4
	^{193}Ir	62,7	110	19,2 h	^{194}Ir	20,0	36,0
Pt	^{196}Pt	25,3	0,75	18,3 h	^{197}Pt	0,06	0,10
	^{197}Pt	7,2	3,7	3,14 d	^{199}Au	0,03	0,11
Au	^{197}Au	100	98,8	2,7 d	^{198}Au	4,11	41,82

Os limites de detecção apresentados pela ativação neutrônica, são menores que os apresentados pelas outras técnicas citadas, com exceção do ICP-MS, sendo adequados à análise de ouro e EGP em rochas (Tabela I.3)

A análise por ativação com nêutrons pode ser dividida em destrutiva ou não destrutiva, ou análise por ativação com nêutrons instrumental (AANI) e análise com separação química, pré ou pós irradiação (AANR). Para os EGP, em particular, separações radioquímicas ou químicas são utilizadas para que os elementos do grupo possam ser determinados simultaneamente, com a sensibilidade desejada.

A análise por ativação com nêutrons com separação radioquímica (AANR) consiste em aplicar-se um procedimento de separação química dos elementos de interesse a amostras radioativas. São três os estágios básicos da AANR: irradiação, processamento químico e medida da radiação, sendo que tanto a irradiação quanto a medida da radiação são iguais à análise por ativação instrumental. Na etapa da separação química tem-se algumas vantagens adicionais pelo fato de se trabalhar com amostras já irradiadas: eliminação da prova em "branco" dos reagentes, e a possibilidade de adição de "carregadores" dos próprios elementos a serem analisados (quantidades da ordem de miligramas dos elementos não radioativos) que tem a finalidade de evitar perdas durante o processamento químico, e que não interferem nas medidas da radiação. Com o uso de carregadores também são evitadas perdas por adsorção devido à baixa concentração dos elementos de interesse.

Hoffman et al.(1978) e Asif et al.(1992), optaram por fazer a irradiação após a separação química dos EGP, utilizando o "fire assay" com sulfeto de níquel. Neste caso, não é possível utilizar-se carregadores e o cuidado com a pureza dos reagentes utilizados deve ser retomado, pois qualquer traço destes metais que esteja presente, será determinado. Como vantagens deste tipo de

procedimento, temos a possibilidade de determinação do ^{104}Rh que, como discutido, apresenta uma meia-vida muito curta (4,4 minutos), e se pode trabalhar com uma quantidade maior de amostra (20-50g).

Um grande número de trabalhos utiliza a ativação neutrônica com separações radioquímicas dos EGP (após irradiação da amostra). Parry (1980); analisando amostras ricas em cromo e cobre, determinou Au, Pt, Pd e Ir, irradiando cerca de 0.2 g de amostra com nêutrons, e separando os EGP com a resina SRAFION-NMRR, após fusão alcalina com hidróxido e peróxido de sódio. Evans e Crocket (1992) determinaram os elementos Pd, Pt, Au e Ir em materiais de referência, utilizando dois métodos de separação dos EGP após a irradiação, a saber, precipitação com telúrio para todo o grupo, e resina de troca iônica e extração com solventes para cada elemento isoladamente. Stockman (1983) analisou vários tipos de rocha e os materiais de referência PCC-1 e W-1 (USGS), irradiando cerca de 0,5 g de amostra, realizando o ataque químico por meio de uma fusão com hidróxido e peróxido de sódio, e separando Au, Pt, Pd e Ir, com uma precipitação com telúrio metálico.

1.3.4 Processamento químico das amostras

Apesar dos avanços na instrumentação das técnicas analíticas anteriormente descritas, ICP-MS e AES, AAS e AAN, as etapas do processamento da amostra que envolvem a sua dissolução e a pré-concentração dos EGP são críticas para que o nível de partes por bilhão, essencial em aplicações geológicas, possa ser alcançado.

Muitos procedimentos usuais são baseados no "fire assay", que consiste em uma fusão da amostra em presença de um coletor para os EGP. O coletor

mais tradicional é o chumbo, mas na última década, tem-se utilizado o sulfeto de níquel como substituto.

Alguns pesquisadores têm utilizado uma fusão oxidante com uma mistura de $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ para um ataque total da rocha, seguida de precipitação dos EGP com telúrio ou selênio (Cocherie et al., 1987; Stockman, 1983).

O ataque ácido total da rocha, com ácido fluorídrico (Amossé et al., 1986), ou o ataque parcial com água régia, seguido da precipitação dos EGP com telúrio, também têm sido utilizados. Este último se apresenta como uma alternativa mais simples quando comparado aos demais (Fryer e Kerrich, 1978).

Por se tratarem de dois tópicos de muito interesse na determinação dos EGP, o capítulo II será dedicado a uma discussão sobre a dissolução de materiais geológicos, visando a análise química, e as metodologias disponíveis para a pré-concentração dos EGP para a sua determinação quantitativa.

1.4 Objetivos do trabalho

No presente trabalho, é apresentado um método de separação radioquímica, que consiste no ataque químico da rocha irradiada, seguido de uma precipitação dos EGP com telúrio metálico em presença de cloreto de estanho (II) e espectrometria gama de alta resolução, baseado no trabalho proposto por Stockman (1983).

A amostra é irradiada por um período de oito horas, e após um período de decaimento de aproximadamente 24 horas inicia-se o seu ataque químico. Para a dissolução da amostra foram utilizadas duas metodologias: um ataque parcial por

lixiviação com água régia, e um ataque total da amostra, que consistiu em uma sinterização com peróxido de sódio, conforme o proposto por Enzweiler (1990).

A lixiviação com água régia, além de mais rápida, requer apenas materiais usuais de laboratório, e expõe menos o operador à radiação, uma vez que a parte da rocha que não é atacada é separada logo no início do processo, diminuindo significativamente a atividade da amostra manuseada. Já a sinterização com peróxido de sódio se mostra mais eficaz para alguns tipos de minerais mais refratários (em ambos os casos segue-se a precipitação dos EGP e ouro com telúrio metálico).

Os precipitados são separados por filtração e suas atividades medidas em um detetor de Ge, para a obtenção dos espectros de raios gama. Nestas condições de trabalho, determinou-se o ouro, o paládio, a platina e o irídio.

As melhores condições de trabalho foram primeiramente definidas com a utilização de traçadores radioativos e pela análise do material de referência GXR-1 (United States Geological Survey). O método foi aplicado aos materiais geológicos de referência SARM-7 (South Africa Bureau of Standards), CHR-Pt+ e CHR-Bkg (Centre de Recherches Petrographiques et Geochimiques). O material SARM-7, preparado a partir de 7500 kg de rocha do Complexo de Bushveld na África do Sul, apresenta uma matriz rica em óxidos de silício (52%) e de magnésio (20%), e valores certificados para o ouro e os EGP. Já os cromititos CHR-Pt+ e CHR-Bkg, preparados a partir de 200 kg de amostra do complexo ofiolítico da ilha de Shetland no norte na Escócia, apresentam altas concentrações de óxido de crômio (20,33% e 29,05%, respectivamente) e baixos teores de sílica (21,75% e 15,27%, respectivamente). O cromitito CHR-Pt+ apresenta valores recomendados para as concentrações de Au e EGP, e o CHR-Bkg, apresenta valores apenas propostos. Deve-se ressaltar que estes dois últimos materiais ainda se encontram em fase de certificação.

Com o uso de diferentes tipos de materiais, pode-se verificar a exatidão e precisão do método proposto, segundo o tipo de matriz e segundo o tipo de dissolução da amostra adotada.

Desta forma, os objetivos do trabalho são:

1) Estabelecer um método de determinação de ouro, paládio, platina e irídio, por ativação neutrônica, relativamente simples, que atinja concentrações a nível de ppb ou sub-ppb em rochas, usando a precipitação com telúrio como técnica de pré-concentração;

2) Verificar dois tipos de dissolução de amostras geológicas, a sinterização com Na_2O_2 e a lixiviação com água régia, comparando-os na análise de dois tipos de matrizes importantes no estudo de EGP;

3) Propor resultados para os elementos estudados nos novos materiais de referência CHR-Pt+, e principalmente, CHR-Bkg.

CAPÍTULO II

Dissolução de Amostras Geológicas e Técnicas de Pré-Concentração de Ouro e EGP

Neste capítulo é feita uma discussão sobre as principais opções para a dissolução de materiais geológicos e os critérios para a opção do procedimento químico mais compatível com o objetivo específico da análise.

Numa segunda parte, são estudados os procedimentos analíticos para a separação ou pré-concentração do ouro e dos elementos do grupo da platina em amostras geológicas para a sua posterior determinação.

II.1 Decomposição de amostras geológicas

A decomposição da amostra é a primeira etapa, após o procedimento de pulverização, em análises geoquímicas. Este procedimento visa converter a amostra, que se encontra em estado sólido, para uma solução onde seja possível realizar análises elementares ou a separação dos elementos de interesse. Em todos estes procedimentos químicos, a estrutura original dos minerais da amostra é destruída e a forma química dos compostos é trocada no processo. A composição química, o grau de cristalização das fases minerais e a complexidade dos materiais geológicos, fazem com que a escolha da técnica de decomposição da amostra tenha sempre em vista o objetivo específico da análise.

Sabe-se que não há uma técnica de abertura de amostra que, sozinha, seja capaz de dissolver todos os elementos químicos em todos os tipos de amostras. Entretanto, pode-se esquematizar um processamento, satisfatório e confiável, para elementos de interesse em um determinado tipo de amostra, ou seja, a escolha da técnica de decomposição deve ser compatível com as características químicas e mineralógicas da amostra e elementos a serem determinados, a precisão e exatidão desejadas, instrumentação e infraestrutura disponíveis, e treinamento técnico pessoal.

As técnicas de decomposição de amostras mais comuns, digestão ácida e fusão, ou outros procedimentos menos comuns, não conseguem acompanhar, em termos de velocidade, os novos métodos e sistemas de medidas. Muitos pesquisadores têm-se dedicado a aumentar a produtividade destas técnicas de dissolução de amostras e minimizar a diferença com as técnicas de medidas em geoanálises (Chao e Sanzalone, 1992).

Existem dois tipos de análises geoquímicas. Uma visa determinar a concentração total de um elemento e outra a concentração parcial. Resultados da análise da concentração total dos elementos são usadas para determinar a composição química de materiais geológicos ou teores em minérios. A análise parcial se refere a estudos do grau de mineralização ou contrastes geoquímicos para exploração mineral, e é feita extraindo-se uma parte da quantidade total do elemento de interesse na amostra. Oddone e Vannucci (1986), por exemplo, determinaram os teores dos EGP em resíduos insolúveis de carbonatos, após ataque com HCl 1M.

II.1.1 Decomposição por digestão ácida

A digestão ácida se é um procedimento muito conveniente para a análise de materiais geológicos, devido à sua grande flexibilidade. Pode-se utilizar um ácido ou uma mistura de vários, o tempo e a temperatura de aquecimento podem ser selecionados pelo operador, e sistemas abertos ou fechados estão disponíveis para a dissolução da amostra, além do fato de ácidos de alta pureza estarem disponíveis comercialmente.

O uso de ácidos na digestão de amostras não adiciona sais em solução, como no caso das fusões. Estes sais podem causar problemas em determinações de elementos traços devido a impurezas ou por obstruir o sistema de sucção da amostras de alguns métodos espectrométricos (AAS, ICP-MS e ICP-AES).

Os ácidos, além de classificados em fortes e fracos, segundo a sua concentração e grau de dissociação, também podem ser classificados em oxidantes (HNO_3 , HClO_4 , e H_2SO_4 quando concentrado e aquecido) e não oxidantes (HCl , HF , H_3PO_4 , HBr , H_2SO_4 diluído e HClO_4 diluído) (Johnson e Maxwell, 1981).

II.1.1.1 Ácido fluorídrico (HF):

O ácido fluorídrico apresenta um baixo grau de dissociação, mas devido à sua alta capacidade de formar complexos, é um agente de decomposição de muita importância. Dentre os ácidos minerais, o ácido fluorídrico é o mais efetivo para romper a ligação Si-O, formando SiF_4 que se volatiliza com aquecimento em sistemas abertos. Quando essas estruturas são rompidas, vários metais que estão ligados a elas são liberados em solução. Fluoretos de As, B, Ta, Ge, Sb e Si presentes em vários minerais são totalmente ou parcialmente perdidos por

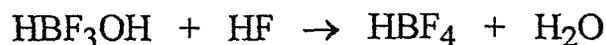
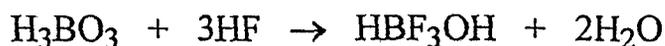
volatilização. Do ponto de vista analítico, algumas vantagens são indicadas por Potts (1987) sobre a eliminação destes fluoretos voláteis: a solução fica mais estável, pois o Si em solução tende a hidrolizar e precipitar, as interferências causadas pelo Si e F em algumas determinações fotométricas são eliminadas e a ação corrosiva do íons fluoreto sobre a vidraria de laboratório é minimizada.

Quando se pretende determinar alguns destes fluoretos voláteis, deve-se utilizar um sistema fechado para dissolução da amostra. Deve-se considerar também que a decomposição de amostras em recipientes fechados é mais eficiente que em abertos, devido ao aumento da eficácia dos ácidos com altas temperaturas e pressões.

Na determinação dos EGP, o HF é muito utilizado para a dissolução total da amostra, em muitos casos acompanhado pela água régia (Sen Gupta e Gregoire, 1989) ou associado a um grupo de ácidos (Armelin et al., 1989).

Stone e Crocket (1993), que determinaram Pd, Pt, Ir, Ag, Se, As e Sb em rochas máficas e ultramáficas, por meio de uma precipitação com telúrio, utilizaram o ácido fluorídrico para inibir a precipitação de interferentes como Th, terras raras leves, Ta, Hf e Sc.

Quando se utiliza o HF para a decomposição de uma amostra, pode ocorrer a formação de fluoretos insolúveis. Uma prática muito comum para a dissolução destes fluoretos é a adição de uma quantidade suficiente de ácido bórico (Bernas, 1968). Outra função interessante do ácido bórico é de complexar o HF livre em solução impedindo que ocorra o ataque da vidraria de laboratório. Esta complexação ocorre segundo as reações:



II.1.1.2 Ácido clorídrico (HCl)

Dos ácidos formados com elementos do grupo dos halogênios, o ácido clorídrico é o mais utilizado em materiais geológicos. Isso pode ser explicado pelo fato de dissolver carbonatos, fosfatos, boratos e sulfatos (exceto a barita). O ácido clorídrico é melhor solvente para óxidos de ferro e de manganês que o ácido nítrico, isto devido ao poder complexante do íon Cl^- . Raramente ele é utilizado sozinho para atacar silicatos, apesar de alguns minerais silicáticos básicos poderem ser dissolvidos. Normalmente é utilizado para dissolver resíduos de fusão alcalina ou de digestão ácida, quando se pretende determinar os EGP (Fryer e Kerrich, 1978; Brugmann et al., 1990).

II.1.1.3 Ácido bromídrico (HBr)

O ácido bromídrico é menos comumente utilizado que o HCl para a decomposição de amostras, isto porque ele é instável quando exposto a luz. Para acentuar a ação decompositora do HBr, deve-se utilizar um forte agente oxidante em conjunto (bromato de sódio e HNO_3), que libera bromo. Os efeitos da mistura HBr com o agente oxidante tem efeito similar ao da água régia (Sulcek et al., 1977) e o Br^- é um forte ligante para complexação com metais, incluindo o Au (Lakin, 1985). A mistura de ácido bromídrico com bromo livre (Br_2) tem sido empregado para extrair Au (Meier, 1980), Pt (Stanton e Ramankutti, 1977), Pt e Pd (Thompson, 1967), e Te (Chao et al., 1978) de materiais geológicos.

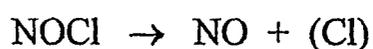
II.1.1.4 Ácido nítrico (HNO_3)

A quente e concentrado, o ácido nítrico é um forte agente oxidante. Pode dissolver carbonatos rapidamente, e é usualmente utilizado na decomposição de

sulfetos, selenetos, teluretos, arsenetos e sulfoarsenetos, por meio de uma degradação oxidativa (Sulcek et al., 1977).

II.1.1.5 Água régia

A mistura de HNO₃ com HCl, ambos concentrados, numa razão em volumes de 1:3 é chamada de água régia, que tem um poder de oxidação e de dissolução muito maior que os dois ácidos isoladamente, em virtude da formação de cloro nascente quando se mistura os dois ácidos:



A água régia deve ser utilizada assim que preparada, já que o sucesso do uso deste solvente é devido à reatividade do cloreto de nitrosila (NOCl) e do cloro livre que se decompõem com o passar do tempo. A ação oxidante da água régia pode ser acentuada com a adição de Br₂.

Palmer et al.(1971) e Bowditch (1973) verificaram que, em muitos casos, Au, Pt, Rh e Pd podem ser quantitativamente recuperados com o uso da água régia. Segundo Sighinolfi et al. (1984), isto pode ser explicado pelo fato de estes elementos estarem presentes nas rochas como metais ou em fases minerais, sulfetos e teluretos por exemplo, que são facilmente solubilizadas por este reagente. Para o irídio, o ródio e o rutênio a extração é pequena, já o ósmio é volatilizado em meios oxidantes. Gowing e Potts (1991) concluíram que a eficácia da água régia depende do tipo de matriz da amostra e da mineralogia dos EGP nesta amostra.

II.1.1.6 Ácido perclórico (HClO_4)

O ácido perclórico é um dos mais fortes ácidos minerais, tem um grande poder de oxidação e de desidratação quando aquecido e concentrado, por isso é muito utilizado na dissolução de sulfetos de material orgânico (Smith, 1968). Todos os percloratos formados após as dissoluções com HClO_4 são solúveis facilmente em água, com exceção dos formados com K, Rb e Cs. Normalmente utilizado em conjunto com HF na dissolução de materiais geológicos, os sais formados a partir deste ácido, quando anidros, são espontaneamente inflamáveis e podem causar explosões em contato com materiais orgânicos.

II.1.1.7 Ácido sulfúrico (H_2SO_4)

Entre os ácidos minerais, o H_2SO_4 é o que apresenta o maior ponto de ebulição, 338°C para o ácido a 98,3%. Quando aquecido ele possui um brando poder oxidativo e desidratante. Apesar destas características, este ácido, sozinho ou em conjunto com outros ácidos, não apresenta muitas aplicações, o que pode ser explicado pelo seu baixo poder de solubilização de elementos alcalino-terrosos e sulfatos de chumbo. Algumas utilizações se referem à quebra de monazitas (Hughes e Carsweel, 1970), sulfetos de As, Sb, Se e Te (Dolezal et al., 1969) e à dissolução de minerais onde ocorre a presença de fluoretos.

II.1.1.8 Ácido fosfórico (H_3PO_4)

Devido a seu alto ponto de ebulição e sua baixa volatilidade, o ácido fosfórico é muito menos utilizado na análise de materiais geológicos que os ácidos minerais monovalentes. Ele ainda pode causar interferências devido à complexação ou precipitação de elementos a serem determinados. Quando

aquecido, sozinho ou com HClO_4 , pode dissolver cerca de 70 minerais, alguns sulfetos, óxidos, silicatos e carbonatos. Vermeulen (1989) desenvolveu um método para a determinação de ouro em materiais geológicos, baseado na dissolução da amostra com uma mistura de $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HClO}_4$, onde sulfetos e materiais orgânicos são oxidados e eliminados da amostra. O potencial do ácido fosfórico como agente de decomposição ainda não foi completamente explorado.

II.1.2 Decomposição por fusão

A decomposição de uma amostra por fusão utiliza a energia térmica e a química do fluxo para transformar as fases minerais e convertê-las a outras formas sólidas que são mais facilmente dissolvidas por ácidos ou por água. Nas fusões pode-se trabalhar com altas temperaturas (500-1000°C), o que não ocorre com ácidos, já que estas temperaturas são muito maiores que os pontos de ebulição dos mesmos.

As fusões apresentam algumas desvantagens:

- não se pode analisar elementos que façam parte dos fluxos (Li, B, Na, K e S) ou dos recipientes onde as fusões são realizadas (Pt, Zr, Ni, grafite, porcelana, Au e Ag);

- a alta quantidade de reagentes utilizada nos fluxos pode trazer problemas de contaminação;

- a alta concentração de sais pode causar interferências espectrais e problemas na nebulização das soluções amostra;

- a operacionalidade na decomposição de um grande número de amostras é mais difícil que na digestão ácida.

No caso da análise por ativação com nêutrons com separação radioquímica, problemas de contaminações devidas ao fluxo, não são

consideradas devido ao fato de a amostra já se encontrar irradiada antes do processamento químico. Entretanto, altas concentrações de sais podem interferir em algumas separações radioquímicas exigindo, desta forma, cuidados especiais.

Os tipos de fluxo mais utilizados para a decomposição de amostras são aqueles formados por sais de metais alcalinos. Os fluxos podem ser de naturezas oxidantes ou redutoras:

II.1.2.1 Carbonato e hidróxido de sódio

Carbonato de sódio (Na_2CO_3) e hidróxido de sódio (NaOH) têm sido, desde há muito tempo, utilizados na fusão de rochas e amostras minerais (Riley, 1958 e Corey e Jackson, 1953). Os elementos da amostra são convertidos durante o processo de fusão a silicatos ou aluminatos solúveis ou a precipitados que são mais facilmente solúveis que os minerais orginais. A capacidade de oxidação deste tipo de fluxo pode ser acentuado com a adição de KNO_3 ou NaNO_3 , para facilitar a decomposição de sulfetos, arsenetos e outros materiais passíveis de redução.

Em alguns casos, este tipo de fluxo tem sido substituído por fusões com boratos de lítio ou digestão ácida, devido a impurezas e algumas características destes compostos, tal como o fato de o NaOH ser bastante higroscópico e com umidade tender a "espumar" e espirrar fora do cadinho de fusão.

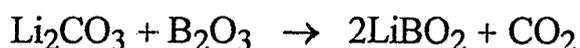
Muitos trabalhos para a determinação de EGP baseiam-se na abertura da amostra com a utilização do hidróxido de sódio em conjunto com o peróxido de sódio (Stone e Crocket, 1993, Millard, 1987, Cocherie et al., 1987, Stockman, 1983).

Asif e Parry (1989) propuseram uma composição de fluxo baseada no tetraborato de lítio e no carbonato de sódio para a determinação de EGP no padrão SARM-7, que é um silicato, obtendo bons resultados. Em 1990, estes mesmos pesquisadores propuseram uma alteração deste fluxo, com a adição de 25 g de NaOH, para a dissolução de cromititos que são minerais mais refratários.

II.1.2.2 Metaborato e tetraborato de lítio

Tanto o metaborato de lítio ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ou LiBO_2) quanto o tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ou $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) são fluxos não oxidantes que são cada vez mais utilizados no ataque de materiais geológicos. A diferença básica na utilização destes dois tipos de fluxos está relacionada à sua acidez, já que o $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, devido ao alto conteúdo de B_2O_3 , é muito mais ácido que o primeiro. Wang (1961) utilizou a fusão com metaborato de lítio para homogeneizar materiais como solos, silicatos e resíduos, que apresentavam diferentes tamanhos de partículas, antes de análises por espectrografia de emissão ótica e fluorescência de raios X.

O metaborato é muito mais ativo como fluxo do que o tetraborato e é utilizado para rochas ácidas (com altos teores de silício) e o tetraborato é melhor para rochas básicas (com baixos teores de silício). O metaborato de lítio pode ser substituído por uma mistura de Li_2CO_3 e B_2O_3 , porque na fusão ocorre a seguinte reação química:



Uma mistura de 2 + 1 de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e Li_2SO_4 tem sido utilizada com muito sucesso na decomposição e dissolução de amostras de rochas silicáticas (Yoshikuni, 1989). Um grama da mistura pode decompor 0,1 g da rocha a

1000°C em um cadinho de platina em 15 min e o fundido, depois de frio, pode ser completamente dissolvido por 20 mL de HCl 1,2 M a 90-100°C em 5 minutos.

II.1.2.3 Peróxido de sódio

O peróxido de sódio (Na_2O_2) é um poderoso fluxo oxidante alcalino para as análises de rochas. Ele libera oxigênio quando acima de sua temperatura de fusão (480° C). Diferentemente de outros agentes alcalinos, na fusão com Na_2O_2 não se utiliza necessariamente altas temperaturas. O Na_2CO_3 , por exemplo, é utilizado normalmente a temperaturas de 800-1000°C. Muitos minerais refratários são efetivamente decompostos com temperaturas próximas a 500°C. Entre estes minerais temos: cromititos, bauxita, titanita, e a cassiterotantalita (Corbett et al., 1974). A fusão com peróxido de sódio também é efetiva na decomposição de sulfetos, arsenetos, fosfatos de terras raras, minerais de W, Nb e Ta, óxidos de zircônio e vanadatos (Johnson e Maxwell, 1981).

A relação entre as quantidades de fluxo e amostra são normalmente da ordem de 5 a 10. Esta relação pode ser reduzida para 1 ou 2, e desta forma a solução amostra final conterà uma quantidade menor de sais. Esta baixa relação fluxo/amostra, associada a baixas temperaturas de fusão, é chamada de sinterização (Sulcek et al., 1977). O peróxido de sódio é particularmente indicado para a sinterização, devido ao fato de a amostra ser decomposta a temperaturas próximas ou levemente maiores que o baixo ponto de fusão do peróxido de sódio (Potts, 1987).

No caso dos cromititos, o uso do peróxido de sódio, tanto em fusões como em sinterizações, é bastante indicado (Enzweiler, 1990). A sinterização é mais indicada que a fusão devido às menores quantidades de reagentes e temperaturas

empregadas no processo, ocasionando desta forma um menor desgaste do cadinho durante o ataque da amostra.

II.2 Técnicas de pré-concentração do Au e dos EGP

Como foi observado outras vezes neste trabalho, a etapa de pré-concentração é de importância fundamental na determinação quantitativa dos EGP. Entende-se como pré-concentração o isolamento dos EGP do restante de sua matriz.

A literatura relata uma série de esquemas de abertura e separação para os EGP, entretanto, nenhum deles é completamente satisfatório por apresentar uma série de etapas, tornando-os lentos e trabalhosos (Cocherie et al., 1987). Portanto é de grande interesse o desenvolvimento de um processamento químico que seja rápido, simples, aplicável ao maior número de matrizes e que separe completamente o ouro e os EGP de seus interferentes.

Tradicionalmente o "fire assay" é a técnica mais clássica para esta finalidade (Haffy et al., 1977; Robert et al., 1971), já que, em um único processamento, consegue associar as etapas de dissolução da amostra e separação dos elementos do grupo da platina e ouro. Apesar de largamente empregado, o "fire assay" apresenta algumas limitações quanto à sua utilização, que serão discutidas a seguir. Assim, outras possibilidades estão sendo estudadas como alternativas ao "fire assay".

II.2.1 "Fire assay"

No "fire assay" a amostra já pulverizada (5 a 100 g) é misturada com um fluxo apropriado e fundida. Durante a fusão a matriz é dissolvida e os metais

nobres são completamente fracionados para um coletor insolúvel. O coletor mais clássico para o "fire assay" é o chumbo que ultimamente tem sido substituído pelo sulfeto de níquel.

Uma importante limitação em ambos os procedimentos é a eficiência com a qual estes elementos são recuperados. Existem evidências de que raramente ocorre a recuperação total dos EGP e uma nova fusão do resíduo silicático é necessária (Van Loon, 1977).

II.2.1.1 "Fire assay" com chumbo

O clássico "fire assay" com chumbo é um método de análise para o ouro e para alguns outros EGP, como platina, paládio e ródio. Os outros EGP, irídio, ósmio e rutênio, têm uma solubilidade parcial no chumbo fundido. Além disto, durante a cupelação, que consiste na eliminação de chumbo por aquecimento a 900°-1300°C, parte do irídio, além de rutênio e ósmio, são perdidos como tetraóxidos.

O fluxo para a realização do "fire assay" consiste normalmente de borato e carbonato de sódio, monóxido de chumbo e flúor como um agente redutor. O óxido de chumbo quando fundido tem uma grande afinidade por sílica, então se a amostra possui uma baixa concentração de SiO_2 , ocorrerá um ataque intenso das paredes da cadinho onde ocorre a fusão. Desta forma, em amostras com baixo teor de silício, deve-se adicionar sílica ao fluxo para que ocorra uma compensação.

Algumas amostras, quando fundidas, formam um líquido tão viscoso que impede a precipitação do chumbo. Neste caso deve-se adicionar fluoreto de cálcio para fluidificar estes líquidos e permitir que precipitação ocorra. A

presença de alto teor de sulfetos na amostra pode prejudicar a coleção dos EGP pelo chumbo, assim adiciona-se nitrato de potássio para converter o sulfeto a sulfato e desta forma eliminar esta interferência. A quantidade de níquel também deve ser avaliada na amostra que será analisada, pois se esta concentração for maior que 0,5%, o níquel deverá ser eliminado com uma lixiviação com HCl (Hoffman et al, 1978).

Como a composição do fluxo é muito particular para cada tipo de amostra, deve-se realizar uma análise química e mineralógica para que a escolha seja a mais apropriada. Depois da definição do fluxo pelo analista, a fusão é realizada em uma mufla a 1000°-1200°C em cadinho fechado com uma tampa.

Para que ocorra a recuperação do resíduo metálico, onde estão concentrados os metais nobres após a eliminação do chumbo, é necessária a adição de uma quantidade de prata (quando se pretende determinar ouro, platina ou paládio) ou de ouro (quando se pretende determinar ródio e irídio). Na verdade, Grimaldi e Schnepfe (1970) recomendam que sempre seja adicionada uma pequena quantidade de ouro como carga, se se quer determinar o irídio.

II.2.1.2 "Fire assay" com sulfeto de níquel

Este segundo procedimento é baseado no uso de sulfeto de níquel como coletor dos metais nobres. A vantagem deste método é que o ouro e todos os EGP podem ser recuperados somente com duas fusões da amostra (Hoffman et al., 1978).

O fluxo normalmente consiste de carbonato e borato de sódio, óxido de níquel, enxofre e sílica. A amostra e o fluxo são colocados em um cadinho e levados à mufla por um período de 1-1,5 horas. Durante a fusão, o carbonato e o

borato de sódio dissolvem a amostra enquanto o óxido de níquel reage com o enxofre formando o sulfeto de níquel fundido que precipitará e separará os EGP e o ouro.

Também neste procedimento, algumas limitações interessantes devem ser avaliadas. É essencial a pré-análise da amostra para verificar-se as quantidades de níquel e enxofre e assim reduzir a quantidade dos mesmos no fluxo. A pureza dos reagentes é um fator crítico, já que devido à afinidade química, é difícil a eliminação total dos EGP nos reagentes de níquel. Para minimizar este problema são realizados brancos dos reagentes, e botões de níquel de tamanho reduzido são utilizados (Asif e Parry, 1989).

II.2.2 Outras técnicas para pré-concentração de Au e EGP

Dentre as possibilidades estudadas como alternativa ao "fire assay" temos a cromatografia de troca iônica (Nadkarni e Morisson, 1977; Parry 1980), destilação (Van loon, 1980), extração com solventes (Ping e Chifang, 1989) ou precipitação redutora com metais (Stockman, 1983). Isto porque, na dissolução da amostra por meio dos ataques ácidos parciais (com água régia), totais (com HF) ou fusão, além dos metais nobres, outros elementos, que podem funcionar como interferentes, também estarão em solução. Por isto, ao contrário do "fire assay", há a necessidade de separar os EGP por meio de uma técnica apropriada.

Por serem muito voláteis na forma de tetraóxidos, os elementos Os e Ru podem ser separados do restante da amostra por destilação. Crocket et al. (1968) desenvolveram uma metodologia baseada em uma fusão alcalina da amostra, seguida da dissolução do fundido com ácido clorídrico diluído e obtenção dos óxidos voláteis destes elementos. Adicionaram H_2O_2 à solução amostra para a obtenção do óxido volátil de Os, e $NaBrO_3$ para o óxido de Ru, e ambos foram

coletados em uma solução de NaOH 3M. Após a destilação, o Os foi extraído com tetracloreto de carbono da solução de NaOH, e o Ru foi precipitado na forma de óxido, reduzido a metal e separado da solução.

Resinas iônicas ou quelantes têm tido uma grande aplicação na separação dos EGP e Au. Uma das primeiras resinas desenvolvidas especificamente para esta finalidade foi a SRAFION NMRR (Koster e Schmuckler, 1967). Esta resina consiste de um copolímero de estireno com divinilbenzeno como matriz com um grupo funcional guanidina, $N=C(NH_2)$. Esta resina é bastante específica para íons que formam complexos do tipo quadrado planar, como é caso dos EGP quando com a configuração eletrônica d^8 , ela ainda é capaz de reduzir os íons Ir^{+3} e Pt^{+3} para outros estados de oxidação de modo que formem tais complexos e sejam retidos na resina (Nadkarni e Morrison, 1977). Estes mesmos pesquisadores relatam uma recuperação de 97-100% de todos os metais nobres com duas passagens das soluções pela resina, utilizando traçadores radioativos.

Das et al. (1971) utilizaram a nova resina na determinação de traços de irídio em amostras de seis materiais geológicos do U. S. Geological Survey. Mais recentemente Cocherie et al. (1989) determinaram Os com o uso desta resina em amostras de cromititos, após a eliminação de Cr pela precipitação do $BaCrO_4$ usando o $BaCl_2$.

A resina SRAFION NMRR não tem sido muito utilizada para o isolamento do metais nobres, apesar de sua especificidade, devido à dificuldade de remoção destes elementos da resina. Nadkarni e Morrison (1974) eluíram os EGP e o Au da coluna utilizando a uma solução de tiouréia. Estudos subsequentes demonstraram que somente o ouro era totalmente recuperado desta maneira e que os outros elementos permaneciam fixados (Parry, 1980). Stockman (1983) sugeriu que a natureza da resina pode ter sido alterada após o trabalho de Nadkarni e Morrison e relatou a retenção de outros elementos: Cu, Cr, W e Fe,

que interferem na determinação dos EGP. Segundo Parry (1992) a grande afinidade apresentada por ânions, como vanadatos, cromatos e molibidatos, também causam interferências na eluição seletiva dos EGP nestas resinas

Armelin et al.(1989) utilizaram a resina catiônica BIO Rad AG 50W X8 para determinar o Ir em amostras de sedimentos após a dissolução da amostra em uma mistura de HNO₃, HClO₄ e HF. O Ir passa pela resina enquanto que os principais interferentes são retidos na coluna. O rendimento de recuperação do Ir foi de cerca de 76% e o limite de detecção de 0,5 ppb. O Ir também foi determinado por Gijbels (1971) por meio da resina de troca iônica Dowex 1 X8 no residuo da destilação do Ru e Os.

Ayabe et al. (1980), após a destilação do Ru e do Os, extraíram o Au com acetato de etila, e a Pt e o Ir com diaminpirilmetano, obtendo um rendimento químico da ordem de 50 - 80%. Outros trabalhos mais recentes, que utilizam a extração com solventes como técnica para separar os EGP, são o de Oddone et al.(1990) que após o ataque da amostra com Na₂O₂ e NaOH, extraíram Os e Ru com tetracloreto de carbono e o de Terashima (1991) que determinou traços de Pt e Pd em 68 materiais geológicos de referência utilizando o metilisobutilcetona (MIBK) como extrator, após um ataque da amostra com água régia e ácido fluorídrico. Obteve desvios menores que 28% em relação aos valores certificados e um limite de detecção de aproximadamente 0,5 ppb para Pt e de 0,2 ppb para Pd.

Mais utilizada que a extração com solventes, a precipitação redutora com metais é mais simples quando comparada à troca iônica e à extração com solventes. Nesta técnica, soluções de alguns metais específicos são adicionadas à solução amostra e quando reduzidos por um forte agente redutor, normalmente o cloreto estanoso (SnCl₂), precipitam-se carregando os metais nobres devido à sua afinidade química. Os metais mais utilizados são: telúrio (Stockman, 1983; Stone

e Crocket, 1993), o selênio (Amossé et al., 1986) e o mercúrio (Kontas et al., 1990).

Na precipitação com telúrio, com uma quantidade menor de diferentes reagentes, determina-se em um único experimento uma série de elementos pertencentes ao grupo da platina, além do Au e da Ag. Sen Gupta e Gregoire (1989) determinaram Ru, Pd e Ir em 27 padrões geológicos internacionais utilizando a precipitação com telúrio. Fryer e Kerrich (1978) determinaram Au, Ag, Pt, Pd e Rh em amostras de rochas com concentrações da ordem de ppb.

Nesta técnica, durante a redução de telúrio a telúrio metálico, os metais nobres tendem a precipitar quantitativamente, na forma de teluretos. Outras vantagens da precipitação com telúrio sobre técnicas baseadas em outros métodos de pré-concentração anteriormente descritos, além da rapidez, são: a) a precipitação com telúrio, teoricamente, permite uma separação quase completa dos metais nobres da maior parte dos constituintes da rocha (Si, Al, Fe, Ca, etc.); b) o telúrio é muito insolúvel em solução aquosa ou clorídrica, assim podem ser utilizadas pequenas quantidades de telúrio (poucas mg) para a precipitação dos metais nobres com uma eficiência muito boa, sendo quase sempre a recuperação destes elementos acima de 90% (Sighinolfi et al., 1984).

Em vista do exposto, no presente trabalho, adotou-se a precipitação com telúrio metálico como procedimento de pré-concentração dos metais nobres na separação radioquímica. Para a dissolução da amostra utilizou-se a lixiviação com água régia e a sinterização com peróxido de sódio.

CAPÍTULO III

Parte Experimental

Neste capítulo, serão apresentados os procedimentos adotados para a obtenção das melhores condições experimentais para o processamento químico da amostra e determinação dos elementos Pd, Pt, Ir e Au em materiais geológicos.

III.1 Equipamentos utilizados nas medidas da radiação gama

Para as diferentes etapas do trabalho foram utilizados os seguintes sistemas de espectrometria gama de alta resolução:

III.1.1 Sistema A

-Detector de germânio hiperpuro, de 72 cm³, da marca ORTEC, modelo GMX-20195, com uma resolução de 1,76 keV determinada no pico de 1332,49 keV do ⁶⁰Co, e eficiência nominal de 20 %;

-Módulo multicanal ADCAM da marca ORTEC, modelo 918 A.

-Amplificador de pulso marca ORTEC, modelo 572.

-Fonte de alta tensão marca ORTEC, modelo 459, operando a 3000 V negativos;

-Microcomputador do tipo IBM/PC e impressora EPSON LX80.

III.1.2 Sistema B

-Detector de germânio hiperpuro, de 88 cm³, da marca ORTEC, modelo GEM-20190, com uma resolução de 1,74 keV determinada no pico de 1332,49 keV do ⁶⁰Co, e eficiência nominal de 20 %;

-Placa ACE CARD de 8000 canais da marca ORTEC, modelo 916A MCB.

-Amplificador de pulso marca ORTEC, modelo 672.

-Fonte de alta tensão marca ORTEC, modelo 459, operando a 3000 V positivos;

-Microcomputador PS2 modelo 30286 da IBM e impressora Emilia PC da Elebra.

Os detectores de germânio hiperpuro, mantidos à temperatura do nitrogênio líquido (-197 °C) com a utilização de criostatos, operaram dentro de blindagens de chumbo revestidas internamente com folhas de cádmio e cobre que, por possuírem números atômicos inferiores ao do chumbo, reduzem o espalhamento dos raios gama. Para reduzir ainda mais esse efeito, entre o detector e a blindagem há uma distância média de 35 cm.

III.1.3 Sistema C

-Detector de iodeto de sódio ativado com tálio, NaI(Tl), do tipo poço, com 5,1 cm × 4,5 cm, em operação dentro de uma blindagem de chumbo própria para seu uso.

-Sistema eletrônico composto de contador de pulsos/temporizador, amplificador e fonte de alta tensão positiva operando a 1000 V positivos, todos de fabricação IPEN.

III.2 Reagentes utilizados

- Ácido clorídrico (HCl), Merck;
- Ácido nítrico (HNO₃), Merck;
- Peróxido de sódio (Na₂O₂), F.Maia;
- Cloreto de estanho (II) (SnCl₂.2H₂O), Merck;
- Telúrio metálico em pó, GMBH & Co.;
- Ouro metálico em aparas;
- Ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆.6H₂O), Reagen;
- Tetracloro de irídio (IrCl₄), Aldrich Chem.Co.;
- Cloreto de paládio(PdCl₂), Merck.

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico e as soluções preparadas a partir destes compostos, foram feitas com água desionizada ou água destilada em destilador de quartzo.

III.3 Ensaio preliminar: determinação de ouro no material de referência GXR-1

Para dar início ao estudo da separação radioquímica visando a determinação do ouro e dos EGP, realizou-se o ataque parcial da rocha com água régia e precipitação com telúrio, procedimento que foi aplicado ao material de referência GXR-1, um jasperóide fornecido pela USGS, para a determinação de ouro.

Optou-se inicialmente por um ataque parcial da rocha com água régia devido à simplicidade e grande velocidade deste tipo de processamento químico, além da indicação de bons resultados apresentados por trabalhos anteriores, motivos esses que já foram discutidos anteriormente com mais detalhes no capítulo II

Nesta etapa inicial do trabalho, ainda não era possível a determinação de Pd, Pt e Ir, além do ouro, devido a algumas limitações importantes. A primeira limitação se referia à preparação das soluções a serem utilizadas como padrões nas análises. A obtenção de sais solúveis de alta pureza e de composição bem definidas desses elementos é muito difícil, uma vez que não são produzidos no Brasil. Foi possível obter, após várias tentativas, por meio de firmas de representação da Riedel e da Reagen no Brasil, os sais de PdCl₂ e H₂PtCl₆.6H₂O. Por outro lado, o IrCl₄, um dos poucos sais solúveis de Ir, foi obtido somente por importação, o que foi bastante demorado.

Outro fator limitante para a proposição do método para os outros elementos, nesta etapa do trabalho, foi a impossibilidade de se verificar a exatidão do método, já que não se dispunha de materiais com valores certificados para os EGP. O material geológico GXR-1, ao qual o método foi aplicado para verificar a sua exatidão, possui valores certificados somente para o ouro.

Apesar de o ouro ser um elemento bastante favorável para análise por ativação com nêutrons instrumental, devido à sua alta secção de choque, deve-se lembrar que a presença de európio nas amostras pode ser considerada como uma importante interferência na sua determinação. O európio, por ativação com nêutrons térmicos, dá origem ao radioisótopo ¹⁵²Eu, que emite raios gama em 411,0 keV, muito próximo ao pico de 411,8 keV do ¹⁹⁸Au. Em alguns casos, a realização de uma irradiação com nêutrons epitérmicos, envolvendo a amostra com uma folha de 1 mm de cádmio, que funciona como um filtro para nêutrons térmicos, diminui a probabilidade de formação do ¹⁵²Eu e, portanto, a interferência. Como pode-se observar, a determinação de ouro por análise por ativação instrumental deve ser aplicada com cautela, pois, dependendo da concentração de ouro e de európio na amostra pode-se chegar a resultados errôneos na análise.

O procedimento experimental inicial consistiu na irradiação das amostras com nêutrons térmicos, ataque com água régia, precipitação dos metais nobres com telúrio e contagem da radiação gama induzida em um sistema de espectrometria gama.

III.3.1 Preparação do padrão de ouro

Preparou-se uma solução de ouro por dissolução de ouro metálico em água régia. A solução formada foi levada à secura e retomada em HNO_3 1M a fim de eliminar o cloro presente na água régia, que pode causar interferências espectrais na ativação com nêutrons. A solução obtida, de concentração de cerca de $0,2 \text{ mg mL}^{-1}$, foi diluída 100 vezes (1 mL em 100 mL) e pipetou-se 100 μL em papel de filtro Whatman 40 de cerca de 1 cm^2 , sob lâmpada de raios infravermelhos. Observou-se uma deterioração da solução padrão com o passar do tempo, havendo variação na concentração de ouro. Esse problema foi contornado, pipetando-se a solução padrão logo após o seu preparo. Desse modo foram obtidos resultados reprodutíveis. Os papéis de filtro assim preparados foram acondicionados em envelopes de polietileno (previamente lavados com uma solução de ácido nítrico diluído) e envoltos em papel alumínio para a irradiação.

III.3.2 Preparação da solução de carregador de ouro

A partir também do ouro metálico, seguindo o mesmo procedimento utilizado para a preparação do padrão, preparou-se uma solução de concentração da ordem de $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ de Au.

III.3.3 Preparação da amostra para a irradiação

O material geológico utilizado não sofreu nenhum tratamento prévio, pois já se encontrava pulverizado (100-200 mesh). Cerca de 200 mg da rocha pulverizada foram pesados em envelopes de papel alumínio iguais aos utilizados para os padrões. Amostra e padrão foram inseridos em cilindros de alumínio próprios para o uso no reator.

III.3.4 Irradiação

A amostra (no caso o material GXR-1) e o padrão de ouro, foram submetidos a um fluxo de nêutrons térmicos da ordem de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ por um período de 8 horas no reator IEA-R1 do IPEN. Após um período de decaimento de 48 horas, a amostra foi submetida ao processamento químico.

III.3.5 Preparação da solução de telúrio

Foi preparada uma solução contendo 1 mg mL^{-1} de Te, por dissolução de telúrio metálico em água régia. O nitrato foi eliminado por meio de diversas evaporações com HCl concentrado, para assegurar um meio não oxidante, e o cloreto de telúrio formado foi retomado em 10 mL de HCl concentrado e 90 mL de água.

III.3.6 Preparação da solução de cloreto de estanho (II)

Preparou-se uma solução de 1 M de SnCl_2 por dissolução de 22,5 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 16 mL de HCl concentrado e diluição a 100 mL com água destilada. Esta solução foi preparada no instante de sua utilização.

III.3.7 Lixiviação com água régia

Decorrido o período de decaimento, as amostras foram transferidas para béqueres onde foram adicionados 0,25 mL da solução do carregador de ouro e 6 mL de água régia. A solução resultante foi aquecida à fervura, levada até quase a secura e retomada com mais 6 mL de água régia. Esse procedimento foi repetido três vezes. O resíduo sólido resultante foi separado por filtração com papel de filtro Whatman 42. O filtrado foi levado à secura e retomado com HCl concentrado repetidas vezes, para a eliminação do nitrato. A solução final foi preparada com 10 mL de HCl diluído (2:1).

III.3.8 Precipitação com telúrio metálico

O procedimento utilizado para a separação do ouro do restante da solução foi a precipitação com telúrio, que se baseou no método descrito por Stockman (1983).

A solução obtida conforme o item anterior, foi levada à fervura e adicionaram-se 2 mL da solução de telúrio e 15 mL da solução de SnCl_2 1 M para a precipitação de um pó fino de telúrio metálico. A solução foi levada à fervura por 5 minutos para coagular o precipitado. Após este período, adicionou-se mais 1 mL da solução de telúrio e retomou-se a fervura por mais 5 minutos. O precipitado foi separado da solução por meio de uma filtração em um funil de Büchner de 4,0 cm de diâmetro em um papel Millipore tipo RA, a vácuo. O precipitado foi lavado com HCl 1M. O papel de filtro foi seco sob lâmpada de raios infravermelhos e levado para a contagem no sistema de espectrometria gama descrito no item III.1.2.

III.3.9 Resultados e conclusões dos ensaios preliminares

O resultado obtido para a concentração de ouro no material geológico GXR-1, correspondente a média de uma série de cinco determinações, foi de 3262 ± 243 ppb. O valor certificado para esse material é de 3300 ppb (Govindaraju, 1989). Vê-se que o resultado obtido apresentou boa precisão e exatidão (erro relativo 1%).

O que se pode observar é que o rendimento da separação do ouro pelo método proposto foi satisfatório. Isso indicou ser promissora a possibilidade de utilização do método para a determinação dos elementos do grupo da platina.

III.4 Estudo da separação radioquímica com traçadores radioativos

Para se verificar o comportamento dos elementos Au, Pt, Pd e Ir na separação radioquímica em estudo, utilizaram-se traçadores radioativos desses elementos, adicionados a 250 mg de amostras de rochas, cedidas pelo Instituto Astronômico e Geofísico da USP, originárias de Ouro Preto, que já haviam sido analisadas instrumentalmente para o ouro. Isto foi feito visando reproduzir as mesmas condições encontradas na análise de uma amostra irradiada, pois os resultados obtidos usando somente soluções dos traçadores radioativos poderiam não ser representativos, pois não levariam em conta a presença de elementos interferentes na matriz.

Deve-se ressaltar que nesta etapa do trabalho já haviam sido adquiridos os compostos necessários para a preparação dos padrões e traçadores de Pd, Pt e Ir. Também havia sido obtida amostra do material de referência SARM-7, cedida pelo Prof. Hardy Jost da Universidade de Brasília.

III.4.1 Preparação dos traçadores radioativos

Cerca de 5 mg de PdCl_2 , 7,5 mg de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 4 mg de IrCl_4 e 5 mg de ouro metálico, foram acondicionados em cápsulas de polietileno de alta pureza e irradiados sob um fluxo de nêutrons térmicos de $10^{12} \text{ n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, por um período de 8 horas, no caso da platina, do ouro e do irídio, e por 30 minutos no caso do paládio.

Prepararam-se soluções individuais dos elementos irradiados, por dissolução em HCl a quente, com exceção do ouro metálico, que foi dissolvido em água régia, também a quente. Obtiveram-se, assim, soluções da ordem de $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ de Pd, $70 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ de Pt, $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ de Au e $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ de Ir. As concentrações foram escolhidas de modo que a atividade de $100 \text{ } \mu\text{L}$ da solução de Au, Ir e $1,0 \text{ mL}$ da solução de Pd produzissem uma contagem da ordem de 100 contagens por segundo em um detector de germânio hiperpuro ou 50000 em um detector de NaI(Tl). Essa atividade foi suficiente para acompanhar as diversas etapas do procedimento.

III.4.2 Dissolução das amostras

Visando a determinação de outros elementos além do ouro, optou-se por utilizar, nesta etapa do trabalho, dois tipos de dissolução da amostra: o ataque parcial com água régia, que já havia apresentado bons resultados para o ouro no GXR-1, e um ataque total da amostra com uma sinterização com peróxido de sódio. Desta forma foi possível avaliar o rendimento da separação do Au, Pd, Pt e Ir, segundo o tipo de dissolução da amostra.

III.4.2.1 Lixiviação com água régia

As amostras de rocha, contendo os traçadores radioativos, foram submetidas a um ataque ácido com água régia idêntico ao descrito para a extração do ouro no item III.3.7.

III.4.2.2 Sinterização com Na_2O_2

A amostra e os traçadores radioativos foram colocados em cadinhos de níquel, onde foram misturados e secos por um período de 3 horas em estufa. Em seguida adicionou-se 1 g de Na_2O_2 , fez-se a mistura da amostra com o peróxido e logo após adicionou-se mais 0,5 g de peróxido de sódio:

O cadinho foi tampado e colocado na mufla ainda fria. A mufla foi aquecida até 200°C e permaneceu nesta temperatura durante trinta minutos. Após este período elevou-se novamente a temperatura até 500°C e esta foi mantida assim por 1,5 horas.

Ao término da sinterização, retirou-se o cadinho da mufla e aguardou-se cerca de 2 minutos para o seu resfriamento ao ar. Decorrido este período, levou-se o cadinho a um béquer de 500 mL de capacidade e adicionou-se cerca de 60 mL de água destilada aquecida a 50°C . Em seguida, duas alíquotas de HCl 5M foram adicionadas ao mesmo béquer.

O cadinho de níquel e sua tampa foram lavados com água destilada e retirados do béquer, que foi levado a uma chapa de aquecimento para a realização da precipitação dos EGP com telúrio. Este procedimento foi baseado no proposto por Enzweiler (1990).

III.4.3 Precipitação dos EGP com telúrio

Tanto a solução obtida na lixiviação com a água régia, como na sinterização com Na_2O_2 , foram submetidas à precipitação com telúrio metálico em meio redutor já descrito em detalhes no item III.3.8.

III.4.4 Medida da radiação gama

No caso do trabalho com traçadores radioativos é possível fazer-se a medida dos produtos de cada etapa da separação, assim pode-se avaliar as perdas ocorridas nas diferentes etapas envolvidas no processamento químico da amostra. No caso da lixiviação com água régia, fez-se as medidas nos produtos das 3 etapas:

- filtro 1: onde é retida a parte da amostra que não é atacada pela água régia;
- filtro 2: precipitado de telúrio onde se encontram os EGP;
- solução final: elementos que foram extraídos da amostra pelo ataque ácido mas não coprecipitaram com o telúrio.

No caso da sinterização com Na_2O_2 , por se tratar de uma dissolução total da amostra, não existe o equivalente ao filtro 1 da lixiviação. Desta forma avalia-se a eficácia do processo com a medida do precipitado de telúrio e da solução residual resultante.

As medidas foram realizadas no sistema de espectrometria gama B, no caso de trabalhos com traçadores em conjunto, e no sistema C, para os trabalhos com cada traçador separadamente, ambos descritos no item III.1. Os isótopos utilizados nas medidas, e suas principais características nucleares estão na tabela III.1.

Tabela III.1 Características nucleares dos radisótopos utilizados nas análises (IEA-TECDOC-564, 1990)

Elementos	Radiosótomo	Reação de formação	Energias (keV)	Meia-vida
Au	^{198}Au	$^{197}\text{Au}(n,\gamma)^{198}\text{Au}$	411,80	2,70 d
Pd	^{109}Pd	$^{108}\text{Pd}(n,\gamma)^{109}\text{Pd}$	88,03	13,7 h
Pt	^{199}Au	$^{198}\text{Pt}(n,\gamma,\beta^-)^{199}\text{Au}$	158,38	3,14 d
Ir	^{192}Ir	$^{191}\text{Ir}(n,\gamma)^{192}\text{Ir}$	316,51	73,83 d
	^{194}Ir	$^{193}\text{Ir}(n,\gamma)^{194}\text{Ir}$	328,46	19,15 h

III.4.5 Resultados e conclusões para o trabalho com traçadores

Na tabela III.2 são apresentados os rendimentos das 3 etapas da lixiviação com água régia. Estes resultados foram obtidos por uma série de 3 determinações. Pode-se observar que para o ouro e o paládio o rendimento da precipitação com telúrio foi bastante satisfatório. A retenção no filtro 1 e na solução residual foram quase desprezíveis. No caso da platina houve um pequeno aumento na retenção no filtro 1, cerca de 5%, mas em compensação ela não foi detectada na solução residual. O irídio foi o elemento que apresentou o menor rendimento, pois a sua precipitação foi menor que a dos outros EGP, além de ter sido determinado na solução residual.

Na tabela III.3 são apresentados os rendimentos para a separação radioquímica utilizando a sinterização para a dissolução da amostra. Observa-se, neste caso, que os rendimentos das separações, em média, foram todos superiores ou iguais a 90%, demonstrando novamente a alta eficiência do telúrio para separar os EGP e ouro.

Comparando-se as duas tabelas podemos concluir que, independentemente do tipo de abertura adotada, a precipitação com telúrio foi bastante eficaz, e que para os elementos Ir e Pt, houve uma melhora no rendimento quando se utiliza a sinterização, enquanto que para o ouro e o paládio não ocorreram mudanças significativas.

Esta etapa do trabalho com traçadores radioativos foi bastante conclusiva no estudo da precipitação dos EGP e Au com telúrio, e serviu como um indicativo de boas possibilidades no estudo da dissolução das amostras, isto porque os elementos Au, Pd, Pt e Ir radioativos, já se encontravam dissolvidos nas soluções de traçadores, não reproduzindo as condições reais que esses elementos se encontram nas amostras.

Tabela III.2 Rendimento da separação empregando lixiviação com água régia (%).

Elementos	Filtro 1	Filtro 2	Solução final
Au	$0,5 \pm 0,1$	94 ± 3	3 ± 1
Pd	$0,5 \pm 0,1$	95 ± 2	2 ± 1
Pt	$5,0 \pm 0,5$	85 ± 4	Não Determinado
Ir	$2,2 \pm 0,2$	80 ± 7	17 ± 4

Tabela III.3 Rendimento das separação empregando a sinterização com peróxido de sódio (%).

Elementos	Precipitado de Te	Solução final
Au	93 ± 2	3 ± 1
Pd	93 ± 3	5 ± 2
Pt	90 ± 4	6 ± 3
Ir	90 ± 2	5 ± 2

III.5 Determinação de Au, Pd, Pt e Ir nos materiais certificados SARM-7, CHR Pt+ e CHR Bkg

Em vista dos bons resultados obtidos no trabalho com traçadores, considerou-se promissor o método desenvolvido para a separação dos EGP e ouro e passou-se à sua aplicação a materiais de referência que, por terem os elementos estudados como parte constituinte da rocha, poderiam demonstrar melhor a viabilidade do método para amostras reais.

Nesta etapa do trabalho, além do material SARM-7, obteve-se também amostras dos cromititos CHR-Pt+ e CHR-Bkg junto ao Dr. Govindaraju do CRPG na França. Estes materiais foram descritos mais detalhadamente no capítulo I.

III.5.1 Preparação dos padrões de Ir, Au, Pd e Pt

Encontraram-se algumas dificuldades na preparação das soluções de Ir, Au, Pd e Pt a serem utilizadas como padrões nas análises. Como já discutido anteriormente, a obtenção de sais desses elementos com composição bem definida, alta pureza e boa solubilidade, foi um tanto difícil.

No trabalho com traçadores radioativos, a preocupação com a exatidão na concentração das soluções é menos acentuada, pois o que interessa é a atividade adicionada inicialmente e a atividade medida ao final do procedimento. No caso dos padrões a serem utilizados na análise de uma amostra real, esse ponto é crítico, uma vez que é realizada uma análise comparativa, e da qualidade dos padrões depende a confiabilidade dos resultados.

Os padrões foram preparados como descrito a seguir:

a) Padrão de irídio

Preparou-se uma solução de concentração $8,376 \mu\text{g mL}^{-1}$, da qual tomou-se uma alíquota de $50 \mu\text{L}$, que representa uma massa de $0,418 \mu\text{g}$ de irídio. Esta solução foi preparada a partir da dissolução do IrCl_4 em HNO_3 1 M, e foram pipetados em papel de filtro Whatman 40 de cerca de 1 cm^2 sob lâmpada de raios infravermelhos. Depois de secos foram empacotados em envelopes de polietileno e envoltos em papel alumínio para posterior irradiação

b) Padrão de ouro

A solução padrão de ouro utilizada no trabalho com o material GXR-1, também foi utilizada na análise desses outros materiais. Deve-se considerar que a solução já havia sido pipetada em tiras de papel de filtro Whatman 40 na época de sua preparação, de modo a evitar que a solução já estivesse deteriorada quando de uma nova utilização.

c) Padrão de paládio

Preparou-se uma solução de paládio de concentração $0,292 \text{ mg mL}^{-1}$, a partir da dissolução do cloreto de paládio em HNO_3 1 M, a quente. Desta solução foram tomados $50 \mu\text{L}$ ($14,6 \mu\text{g}$), que também foram pipetados em papel de filtro como descrito para o irídio.

d) Padrão de platina

Uma solução de platina de concentração $6,804 \mu\text{g mL}^{-1}$ foi preparada pela dissolução do ácido $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água e HNO_3 1 M e pipetou-se $50 \mu\text{L}$ ($0,34 \mu\text{g}$) em papel de filtro. A obtenção de uma solução de concentração bem definida de Pt foi difícil com a utilização do ácido hexacloroplátinico, devido ao fato de este composto ser muito higroscópico e isso causar erros nas pesagens.

Assim, tentou-se padronizar a solução por meio da irradiação de um pedaço de fio de platina. Entretanto, não foi possível obter bons resultados, por não se conseguir obter uma massa da mesma ordem de grandeza da solução, sem se cometer erros significativos na pesagem. Tentou-se, também, dissolver o fio de platina com água régia a quente, mas não se obteve sucesso.

Finalmente, para se testar a concentração da solução, foi feita uma comparação, por meio de análise por ativação, com uma solução padrão da Merck, obtida no IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas), de concentração $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$, também preparada a partir do ácido hexacloroplátinico. Desse modo, foi possível obter uma solução padrão de platina confiável para as análises.

III.5.2 Preparação das soluções de carregadores de Pt, Pd, Ir e Au.

A partir dos mesmos compostos utilizados para a preparação dos padrões, foram preparadas soluções de concentração de $0,5 \text{ mg/mL}$ de Au, Pt e Ir e de $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ de Pd.

III.5.3 Procedimento experimental

Tomaram-se cerca de 250 mg da amostra a ser analisada (SARM-7, CHR-Pt+ ou CHR-Bkg), que foram irradiados por um período de 8 horas sob um fluxo de nêutrons térmicos de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, juntamente com os padrões de Au, Pd, Pt e Ir. Cerca de 48 horas após a irradiação, a rocha foi submetida aos processamentos químicos de abertura, ou seja, sinterização ou lixiviação com água régia, que estão descritos no item III.4.2. Foram adicionados 100 μL das soluções de carregadores, para evitar perdas. Na figura III.1 é apresentado um esquema que mostra as diferentes etapas da separação.

Após os diferentes tipos de ataque, foi realizada a precipitação dos elementos Au, Pd, Pt e Ir com telúrio metálico em meio clorídrico. O precipitado, onde foram realizadas as medidas, foi separado por filtração a vácuo em papel Millipore e seco sob lâmpada de raios infravermelhos.

As contagens foram realizadas no sistema de espectrometria gama de alta resolução descrito no item III.1.1. Os radioisótopos utilizados e suas principais características nucleares constam da tabela III.1. O detector utilizado, do tipo GMX, é mais apropriado para a determinação de radioisótopos que emitem raios gama de baixa energia, como no caso do ^{109}Pd , que emite raios X em 22 keV e raios gama 88,0 keV. Os tempos de contagem foram da ordem de 10 horas para a amostra e 1 hora para os padrões.

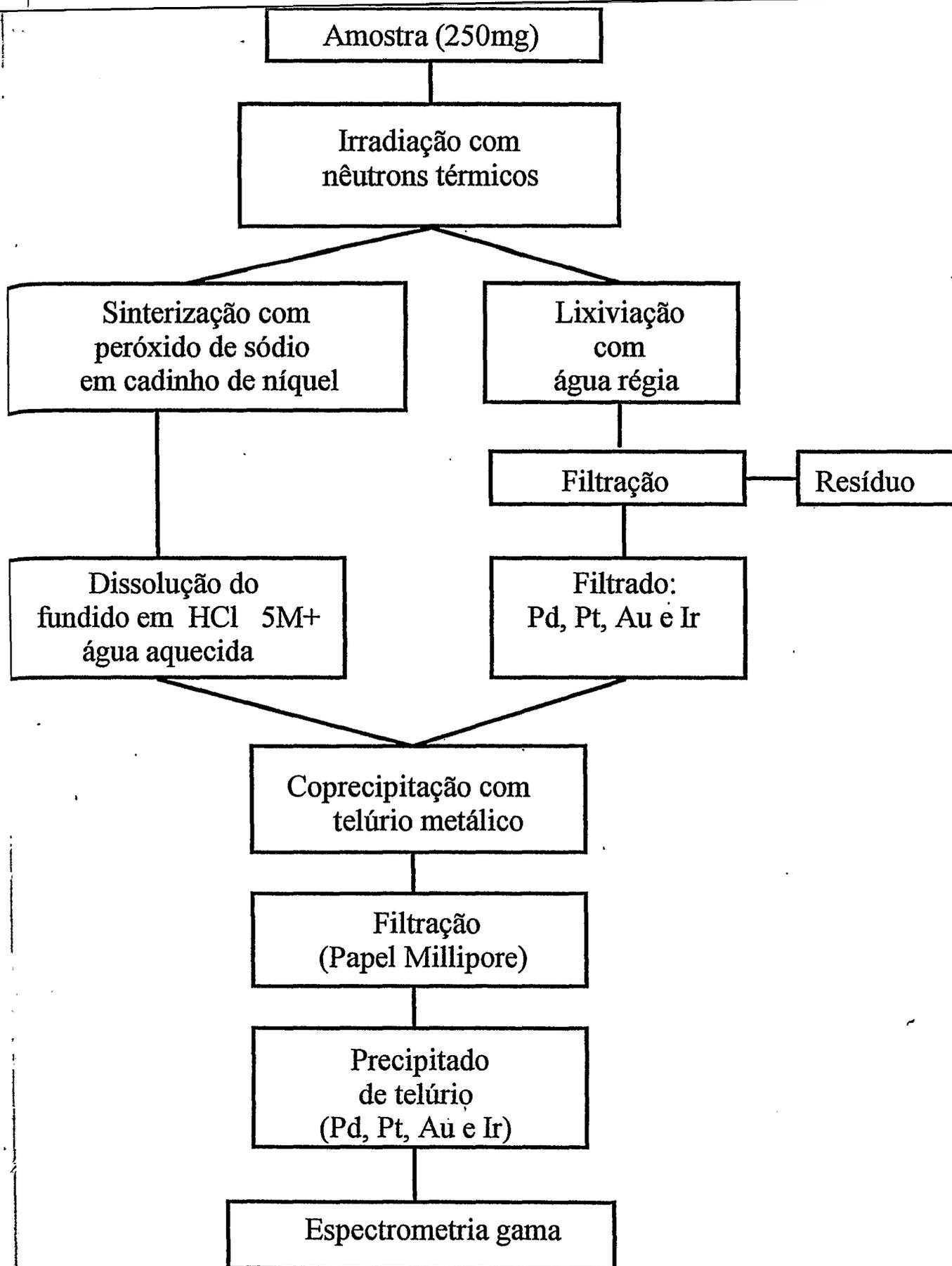


Figura III.1 Diagrama da separação radioquímica desenvolvida

CAPÍTULO IV

Resultados e Discussão

Neste capítulo, apresentam-se os resultados obtidos para as análises dos materiais geológicos de referência SARM-7, CHR-Pt+ e CHR-Bkg. Os valores das concentrações dos EGP e do Au são analisados em termos de precisão e exatidão, comparando-se com valores existentes na literatura e, discutem-se ainda, eventuais discrepâncias.

IV.1 Tratamento de dados

A aquisição de dados dos espectros das amostras e dos padrões, foi feita por meio do programa Maestro II da ORTEC. A análise desses espectros foi realizada por meio de um programa de computação desenvolvido pelo Dr. Denis Piccot, do laboratório Pierre Süe, Saclay, França, em visita científica realizada à Supervisão de Radioquímica. Este programa localiza os picos, determina seus centróides, calcula as energias em keV e a área de cada pico, bem como o desvio padrão a ela associado.

Os valores obtidos para as áreas dos picos são divididos pelo tempo de contagem e os resultados finais expressos em contagens por segundo (cps).

Para que ocorresse uma melhora na estatística das contagens, ou seja, a diminuição do desvio padrão associado a área de cada pico, foram realizadas contagens de cerca de 10 horas para as amostras. Esta estratégia, apesar de bastante eficaz, implica em uma correção para elementos de meia-vida mais curta, caso do ^{109}Pd ($t_{1/2}=13,4\text{h}$), que apresentam um decaimento bastante acentuado durante o período de medida.

Para esta correção, deve-se calcular o fator de correção de decaimento segundo a seguinte equação:

$$DDA = \frac{\ln 2 \times \frac{\text{TRC}}{\text{TMV}}}{1 - e^{-\left(\ln 2 \times \frac{\text{TRC}}{\text{TMV}}\right)}} \quad (\text{Equação IV.1})$$

onde:

DDA = fator de correção de decaimento durante a aquisição;

TRC = tempo real de contagem;

TMV = tempo de meia vida do radioisótopo de interesse.

Para radioisótopos de meia-vida longa, onde o tempo de aquisição dos dados é muito menor que a meia-vida, e a taxa de contagem não muda durante o período de medida, este fator tende a 1.

Na prática, entretanto, para simplificar os cálculos, utiliza-se um artifício na correção das taxas de contagem dos radioisótopos de meia-vida curta, que consiste em se tomar o instante correspondente à metade do tempo da contagem

da amostra como se fosse o seu início. Desta forma, obtém-se um valor para a contagem muito próximo ao calculado pela equação IV.1.

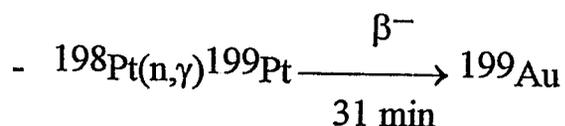
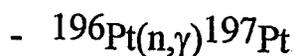
IV.2 Interferências nas medidas dos EGP e Au

Quando se utiliza a análise por ativação com nêutrons, na determinação dos EGP e Au, deve-se avaliar algumas possíveis interferências, principalmente no caso do Pd e da Pt.

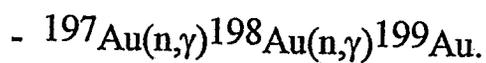
Para o paládio, deve-se considerar a possibilidade de produção do ^{109}Pd a partir da fissão do ^{235}U , segundo a reação $^{235}\text{U}(n,f)^{109}\text{Pd}$. Segundo Nadkarni e Morrison (1977), 1 ppm de urânio natural poderá produzir 0,0025 ppb de ^{109}Pd . Desta forma, deve-se avaliar esta interferência com mais cuidado para as amostras que apresentam altos teores de urânio, que não é o caso das amostras que foram utilizadas neste trabalho.

A determinação do paládio, por meio do radioisótopo ^{109}Pd com raios gama de 88 keV, também pode sofrer interferência dos raios X de 87,3 keV que são gerados pela interação de raios gama emitidos pela amostra, com a blindagem de chumbo que envolve o detector. Para a eliminação desta interferência, a blindagem é revestida internamente com uma folha de cádmio de 2 mm de espessura, a qual reduz os raios X em um fator de 100 (Stockman, 1983).

A platina por ativação com nêutrons dá origem a dois radioisótopos: ^{197}Pt e ^{199}Au , que são produzidos pelas reações:



Normalmente utiliza-se o radioisótopo ^{199}Au para determinação de platina, já que a sua reação de formação é mais favorável (maior secção de choque) e a sua meia vida é maior que a do radioisótopo ^{197}Pt . Entretanto o radioisótopo ^{199}Au também pode ser formado a partir do ouro, segundo a reação:



Nadkarni e Morisson (1977) observaram que a produção de ^{199}Au por meio da reação $(2n,\gamma)$ a partir do ^{197}Au depende diretamente da densidade do fluxo de nêutrons e da razão Pt/Au na amostra, e que cresce com o aumento do tempo de irradiação. A correção desta interferência pode ser feita pela irradiação de uma fonte pura de ouro, a partir da qual se avalia a extensão da produção do ^{199}Au proveniente da reação $(2n,\gamma)$. Para as devidas correções, no caso deste trabalho, utilizou-se o padrão de ouro e aplicou-se a seguinte equação:

$$A_{c158a} = A_{t158a} - A_{t412a} R \quad (\text{Equação IV.2})$$

onde:

A_{t158a} = área corrigida do pico de 158 keV na amostra;

A_{t158a} = área total do pico de 158 keV na amostra;

A_{t412a} = área total do pico de 412 keV na amostra.

R = relação entre as áreas totais dos picos de 158 keV e 412 keV no padrão de ouro, ou seja:

$$R = \frac{A_{t158p}}{A_{t412p}} \quad (\text{Equação IV.3})$$

Segundo Stone e Crocket (1993), esta correção é exata, enquanto a contribuição do ^{199}Au proveniente da reação $^{197}\text{Au}(2n,\gamma)^{199}\text{Au}$ é menor que 80% na área total do pico de 158 keV, e esta condição é encontrada normalmente no espectro de rochas máficas e ultramáficas.

A determinação de platina pode sofrer também a interferência do radioisótopo ^{123m}Te , que emite raios gama com energia de 158 keV. Entretanto, segundo Stockman (1983), em amostras onde a quantidade de Te e Pt são da mesma ordem de grandeza, esta interferência pode ser negligenciada, já que 1 ng de Te produz 100 vezes menos emissões nesta energia que a mesma quantidade de platina.

Os outros dois elementos determinados neste trabalho, Au e Ir, têm suas emissões facilmente medidas, sem problemas de interferentes nessas condições de trabalho.

IV.3 Cálculo da concentração dos elementos analisados

As contagens obtidas para a amostra e padrões foram comparadas para se obter as concentrações dos elementos em análise.

elemento e a sua atividade, corrigida para o tempo de decaimento em que amostra e padrão foram contados, é expressa por:

$$C_{\alpha} = \frac{A_{\alpha} m_p C_p e^{(\lambda t_d)}}{A_p M_{\alpha}} \quad (\text{Equação IV.4})$$

onde:

C_{α} = concentração do elemento na amostra

C_p = concentração do elemento no padrão

A_{α} = atividade do radioisótopo na amostra no tempo $t=t$

A_p = atividade do radioisótopo no padrão no tempo $t=0$

m_{α} = massa da amostra

m_p = massa do padrão

λ = constante de decaimento do radioisótopo formado ($0,693 / t_{1/2}$)

t_d = tempo de decaimento

Para o cálculo das concentrações utilizou-se o programa ESPECTRO, desenvolvido na Supervisão de Radioquímica.

IV.4 Limites de deteção

No caso dos EGP, como discutido anteriormente, a sensibilidade do método de análise é bastante importante, já que estes elementos apresentam uma abundância crustal bastante baixa. Neste trabalho, calcularam-se os limites de deteção (L.D.) segundo a definição da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) apresentada por Long e Winefordner (1993). Este L.D. é um

número expresso em unidades de concentração, que descreve a menor concentração do elemento que pode ser determinada como sendo aquela que difere estatisticamente do branco analítico. No caso de medidas de radioatividade, esse valor corresponde a 3 vezes o desvio padrão da área medida para a radiação de fundo na região de interesse no espectro de raios gama.

Calculando-se os limites de detecção a partir do material SARM-7, obtiveram-se os seguintes resultados: 0,1 ppb para Au, 0,2 ppb para Ir, 10 ppb para Pd e 20 ppb para Pt. Os obtidos por Asif et al.(1992), que determinaram os EGP e Au por ativação neutrônica no mesmo material, o SARM-7, utilizando o "fire assay" com sulfeto de níquel, foram: 2 ppb para Au, 0,2 ppb para o Ir, 25 ppb para Pd e 20 ppb para Pt. Comparado-se os resultados, pode-se observar que apesar da utilização de diferentes métodos para a separação dos EGP, os valores observados são bastante próximos e deve-se considerar que a metodologia apresentada por este trabalho é mais simples e rápida que o "fire assay".

Sabendo-se que os limites de detecção variam com o tipo de matriz com que se trabalha, optou-se por calculá-los para o cromitito CHR-Bkg e os resultados obtidos foram: 0,05 ppb para Au e Ir, 7,0 ppb para Pd e 8,5 ppb para Pt. Pode-se observar neste caso, que os valores obtidos são menores que os observados para o SARM-7.

IV.3 Resultados

A seguir são apresentadas as concentrações para os EGP e Au nas rochas analisadas. Discutem-se a precisão e a exatidão do método pela comparação com os valores da literatura.

Iniciaram-se as análises pelo material SARM-7, que é um material já certificado, e pelo CHR-Pt+, que se encontra em uma fase bem adiantada do

processo de certificação, pois já apresenta valores recomendados, o que não ocorre com o CHR-Bkg que possui apenas valores propostos.

Deve-se avaliar os resultados, para estes dois materiais de referência, levando-se em conta os tipos de dissolução da amostra e com quais matrizes está-se trabalhando.

Na tabela IV.1 são apresentados os resultados obtidos, correspondente a uma série de cinco determinações, assim como os valores da literatura para o material certificado SARM-7. Pode-se observar que ambos os procedimentos de dissolução se mostraram reprodutíveis com um desvio padrão relativo de no máximo 10%.

Para uma avaliação da exatidão do método, deve-se considerar o tipo de ataque utilizado. Comparando-se os resultados obtidos para o ouro nos dois tipos de aberturas, pode-se observar que o ataque parcial com água régia apresentou melhores resultados (erro relativo de 6%). Para o paládio, ambos os procedimentos apresentaram resultados semelhantes (erros relativos menores que 10% e desvios padrões relativos de cerca de 7%). Isso pode ser explicado pelo fato de esses dois elementos serem favoravelmente lixiviados por água régia (Gowing e Potts, 1991).

Já para a platina, houve uma significativa melhora nos resultados, o que mostra que o ataque total da rocha é mais eficiente para esse elemento. O que se deve ressaltar são os bons resultados obtidos para o irídio com a sinterização com peróxido de sódio, que mostram que, para este elemento, o ataque total da rocha é melhor, já que ele não é totalmente lixiviado pela água régia. A boa exatidão (desvio de 3% em relação ao valor certificado) demonstra as boas possibilidades do método para a análise do Ir.

Tabela IV.1 Concentração de Au, Pd, Pt e Ir no material certificado SARM-7
(ppm)

Elemento	Lixiviação com água régia	Sinterização com peróxido de sódio	Steele et al. (1975)
Au	$0,29 \pm 0,01$	$0,26 \pm 0,01$	$0,31 \pm 0,015$
Pd	$1,40 \pm 0,09$	$1,4 \pm 0,1$	$1,53 \pm 0,032$
Pt	$3,21 \pm 0,09$	$3,41 \pm 0,03$	$3,74 \pm 0,045$
Ir	$0,032 \pm 0,003$	$0,076 \pm 0,009$	$0,074 \pm 0,012$

Os resultados obtidos para o padrão CHR-Pt+, correspondente a uma série de cinco determinações, assim como os valores da literatura, são apresentados na tabela IV.2. Pode-se observar que, para o ouro, ambos os tipos de abertura apresentaram bons resultados, mas como já havia ocorrido com o SARM-7, a lixiviação com água régia se mostrou mais eficaz. Já para o Pd e a Pt, a sinterização apresentou erros inferiores a 5% em relação aos valores recomendados, ao passo que, na lixiviação, os erros relativos chegaram a 40% para a platina. Os desvios padrões relativos para estes três elementos foram inferiores a 10% nos dois tipos de abertura, demonstrando a precisão do método.

Novamente deve-se salientar a grande diferença entre os valores obtidos para o irídio na lixiviação com água régia e na sinterização com peróxido de sódio. Quando se observa a tabela IV.2, verifica-se que quase nenhum irídio foi extraído da matriz pela lixiviação (menos que 5%), enquanto que na sinterização esta extração foi de mais de 90%.

Tanto para o SARM-7, como para o CHR-Pt+, os resultados obtidos para Pd, Pt e, principalmente Ir, foram mais concordantes com os apresentados pela literatura, quando se aplicou a sinterização com peróxido de sódio. Já para o Au, foram obtidos os melhores resultados, para ambos os materiais, na lixiviação com água régia. No caso do Au, a diferença entre os dois tipos de processamentos não foi tão pronunciada.

Estes resultados demonstram que, fatores como a solubilidade individual de cada espécie mineral dentro do processamento químico que está sendo utilizado, e a forma como os EGP estão presentes na amostra, em soluções sólidas ou em grãos minerais, por vezes protegidos por fases que compõem a matriz e que são resistentes aos ataques químicos (por exemplo, os cromititos), influenciam o sucesso da extração destes elementos (Gowing e Potts, 1991).

Tabela IV.2 Concentração de Au, Pd, Pt e Ir no material certificado CHR-Pt+
(ppm)

Elemento	Lixiviação com água régia	Sinterização com peróxido de sódio	Potts et al. (1992)
Au	$4,3 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,3$	$4,3 \pm 0,75$
Pd	63 ± 4	84 ± 4	$80,8 \pm 13,15$
Pt	34 ± 3	55 ± 4	$58 \pm 6,69$
Ir	$0,13 \pm 0,07$	$5,6 \pm 0,5$	$6,2 \pm 0,8$

Devido aos bons resultados e a estas conclusões, adotou-se a sinterização com peróxido de sódio seguida da precipitação redutora com telúrio metálico, para a determinação de Au, Pd, Pt e Ir, no material CHR-Bkg.

Os resultados obtidos para o cromitito CHR-Bkg, correspondentes a uma série de quatro determinações, assim como os valores propostos por Potts et al.(1992), são apresentados na tabela IV.3. Pode-se observar que este material apresenta os valores propostos com faixas muito amplas, o que indica possíveis problemas para seu uso como material de referência.

Podemos observar discrepâncias entre as réplicas para Pt e Pd, e resultados pouco concordantes com os propostos por Potts et al. (1992) para Pd, Pt e principalmente o Au. Para o Ir o resultado obtido foi bastante concordante com o proposto (erro relativo de cerca de 10%), e apresentou um desvio padrão relativo menor que 3%. Ainda segundo o mesmo autor, estas diferenças se devem, provavelmente, a efeitos mineralógicos, e recomenda-se a análise de no mínimo 10 g deste material em cada réplica. Entretanto, Juvonen et al.(1994) determinaram Au e EGP em alíquotas de 15 g do cromitito CHR-Bkg, utilizando o "fire assay" com sulfeto de níquel e espectrometria de massa com fonte de plasma induzido, e obtiveram valores muito semelhantes aos obtidos neste trabalho para os elementos Au, Pd e Ir (9 ± 1 ppb para Au, 55 ± 9 ppb para Pd e 29 ± 3 ppb para Ir). Isso mostra que, o fato de se tomar quantidades da ordem de mg de amostra, não causou diferenças significativas nos resultados.

Deve-se ressaltar que o cromitito CHR-Bkg é ainda, por assim dizer, um "candidato" a material de referência, e que os valores apresentados na literatura são apenas valores propostos.

Tabela IV.3 Concentração dos elementos Au, Pd, Pt e Ir no material CHR-Bkg
(ppb)

Elemento	Este trabalho	Potts et al., 1992	
		Faixa de resultados	Valores Propostos (após tratamento estatístico dos resultados)
Au	$7,0 \pm 0,4$	10 - 700	28
Pd	50 ± 9	40 - 500	70
Pt	77 ± 12	29 - 1100	50
Ir	$31,0 \pm 0,9$	13 - 100	28

CAPÍTULO V

Conclusões

Finalizando este trabalho, neste capítulo são revistos, de forma resumida, os principais aspectos apresentados e discutidos anteriormente.

O método de separação radioquímica desenvolvido permitiu a separação e determinação dos elementos ouro, paládio, platina e irídio nas amostras analisadas, mostrando-se muito eficiente para a eliminação de elementos como Na, Fe, Th, Sc, terras raras e outros, que, devido às suas altas atividades, atuam como interferentes na determinação dos EGP e Au.

O procedimento analítico empregando a sinterização com peróxido de sódio apresentou melhores resultados para a análise dos EGP, enquanto que a lixiviação com água régia se mostrou mais apropriada para o ouro. Esse fato foi mais evidente na análise do cromitito CHR-Pt+, demonstrando que o tipo de mineral a que os EGP estão associados influencia de maneira fundamental na escolha do procedimento de dissolução.

O procedimento analítico apresentado, além de evitar problemas de contaminação por meio dos reagentes utilizados, que é sem dúvida uma grande vantagem quando se trabalha com concentrações elementares tão baixas, é relativamente simples e rápido, quando comparado a outros procedimentos que foram propostos para a determinação destes elementos, incluindo-se neste grupo

as técnicas que envolvem o "fire assay". O tempo consumido entre o início do ataque da rocha até a obtenção dos valores das concentrações é de cerca de 24 horas, e várias amostras podem ser tratadas simultaneamente quando existe a disponibilidade de sistemas de espectrometria gama.

Os limites de detecção alcançados são adequados para a determinação de Au e dos EGP em amostras geológicas visando estudos geoquímicos.

Deve-se observar que o fato de se tomar quantidades pequenas de amostra (<500 mg) pode causar erros, principalmente na análise de Au, devido à distribuição heterogênea dos minerais dos elementos do grupo da platina.

O método proposto pode ser usado na determinação de anomalias de irídio, em estudos que associam o impacto de um objeto extra-terrestre a extinções na camada Cretáceo-Terciário, uma vez que anomalias típicas de irídio se encontram na faixa de 1 a 100 ppb.

Para o caso particular do Ir, devido à sua meia-vida relativamente longa, os limites de detecção podem ser melhorados se forem tomadas maiores quantidades de amostra para as análises, realizando-se a separação radioquímica alguns dias após a irradiação, de forma a evitar-se as altas atividades devidas aos radioisótopos de meia-vida curta.

Do que foi exposto, pode-se concluir que o procedimento descrito apresenta-se como um valioso instrumento para a determinação dos elementos Au, Pd, Pt e Ir, em rochas, apresentando resultados bastante exatos e precisos, e podendo ser aplicado a vários tipos de matrizes as quais os EGP e o Au se encontram frequentemente associados.

Deve-se ressaltar, finalmente, que os resultados apresentados para o Au, Pd, Pt e Ir nos materiais CHR-Pt+, e principalmente, CHR-Bkg, são uma contribuição para a sua certificação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVAREZ, I.W.; ALVAREZ, W.; ASARO, F.; MICHEL, H.V. Extraterrestrial cause for the cretaceous-tertiary extinction. *Science*, 208:1095-108, 1980.

AMOSSÉ, J.; FISCHER, W.; ALLIBERT, M.; PIBOULE, M. Méthode de dosage d'ultra-traces de platine, palladium, rhodium et or dans les roches silicatés par spectrophotometrie d'absorption atomique éleetrothermique. *Analusis*; 14(1): 26-31, 1986.

ARMELIN, M.J.A.; VASCONCELLOS, M.B.A.; PEREIRA, E.B.; SIRCILLI NETO, F. Determination of iridium concentration in sedimentary rocks and in the geochemical standard PCC-1 by radiochemical neutron activation analysis. *J. Radional. Nucl. Chem., Articles*, 132(2): 261-7, 1989.

ASIF, M. *Modern analytical methodos*. In: NALDRETT, A.J. Apostila do curso: 'Geologia, economia e prospecção de metais do grupo da platina, cap. 8, p.1-15, 1991.

ASIF, M. & PARRY, S.J. Elimination of reagent blank problem in the fire-assay pre-concentration of the platinum group elements and gold with a nickel sulfide bead of less than one gram mass. *Analyst*, 114: 1057-9, 1989.

ASIF, M. & PARRY, S.J. Nickel sulphide fire assay for the collection of the platinum group elements and gold from chromites using reduced bead size. *Miner. Petrol.*, 42: 321-6, 1990.

ASIF, M.; PARRY, S.J.; MALIK, H. Instrumental neutron activation analysis of a nickel sulfide fire assay button to determine the platinum group elements and gold. *Analyst*, 117: 1351-3, 1992.

AYABE, M.; HIRAO, Y.; KIMURA, K. Determination of seven noble metals in standard rock samples by means of thermal neutron activation analysis. *Radioisotopes*, 29: 474-8, 1980

BARNES, S.J.; NALDRETT, A.J.; GORTON, M.P. The origin of the fractionation of platinum-group elements in terrestrial magmas. *Chem. Geol.*, 53: 303-23, 1985.

BERNAS, B. A new method for decomposition and comprehensive analysis of silicates by atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 40: 1682-6, 1968.

BOWDITCH, D.C. *Bull. Austral. Mining. Develop. Labs.*, 15: 71-87, 1973 apud: POTTS, J. *A handbook of silicate rock analysis*, London, Blackie & Son, 1987.

BOWEN, H.J.M. & GIBLONS, D. *Radioactivation analysis*. London, Oxford University, 1963.

BRUGMANN, G.E.; GORTON, M.P.; HANCOCK, R.G.V. Simultaneous determination of noble metals, Re, Se, As, and Sb by radiochemical neutron activation analysis. *J. Geochem. Explor.*, 37: 25-36, 1990.

CHAO, T.T. & SANZOLONE, R.F. Decomposition techniques. *J. Geochem. Explor.*, 44: 65-106, 1992.

CHAO, T.T.; SANZOLONE, R.F.; HUBERT, A.E. Flame and flameless atomic absorption determination of tellurium in geological materials. *Anal. Chim. Acta*, 96: 251-7, 1978.

COCHERIE, A.; AUGÉ, T.; MEYER, G. Geochemistry of the platinum-group elements in various types of spinels from the Vourinos ophiolitic complex, Greece. *Chem. Geol.*, 77: 27-39, 1989.

COCHERIE, A.; VOLFINGER, M.; MEYER, G. Determination of the noble metals in chromites and other geological materials by radiochemical neutron activation analysis. *J. Radional. Nucl. Chem., Articles*, 113 (1): 133-43, 1987.

CORBETT, J.A.; GODBERG, W.C.; WATSON, N.C. The application of sodium peroxide sintering techniques to the analysis of minerals and rocks by atomic absorption spectrometry. *Proc. Aust. Int. Min. Metall.*, 250: 51-4, 1974.

COREY, R.B. & JACKSON, M.L. Silicate analysis by a rapid semi microchemical system. *Anal. Chem.*, 25: 624-8, 1953.

CROCKET, J.H. Geochemistry of the platinum-group elements. In: CABRI, J.C. ed., *Platinum-group elements: mineralogy, geology, recovery*. Montreal, Quebec, Harpell's, 1989, cap.4, p.47-64.

CROCKET, J.H. & CABRI, L.J. Analytical methods for the platinum group elements. In: CABRI, J.C. ed., *Platinum-group elements: mineralogy, geology, recovery*. Montreal, Quebec, Harpell's, 1989, cap.6, p.71-81.

CROCKET, J.H.; KEAYS, R.R.; HISIEH, S. Determination of some precious metals by neutron activation analysis. *J. Radional. Chem.*, 1: 487-507, 1968.

- DAS, H.A.; JANSEN R.; ZONDERHUIS J. Determination of iridium in rocks. *Radiochem. Radional. Letters*, 8 (4): 257-65, 1971.
- DOLEZAL, J.; LENZ, J.; SULCEK, Z. Decomposition by pressure in inorganic analysis. *Anal. Chim. Acta*, 47: 517-27, 1969.
- ENZWEILER, J. Análise de cromititos: determinação de Ti por colorimetria e de Cr, Al, Fe, e Mg por AAS. *Geochim. Brasil.*, 4(2): 119-24, 1990.
- ESPOSITO, M.; COLLECCHI, P.; ODDONE, M.; MELONI, S. Platinum assay by neutron activation analysis and atomic absorption spectroscopy in cisplatin treated pregnant mice. *J. Radional. Nucl. Chem., Articles*, 113(2): 437-43, 1987.
- EVANS, N.J. & CROCKET, J.H. Gold, iridium, palladium and platinum in reference standard PCC-1 and a komatiitic peridotite: implications for selection of igneous rock reference materials for ppb-level noble metal analysis. *Geostand. Newsl.*, 16(1): 71-9, 1992.
- FRYER, B.J. & KERRICH, R. Determination of precious metals at ppb levels in rocks by a combined wet chemical and flameless atomic absorption method. *At. Absorpt. Newsl.*, 17(1): 4-6, 1978.
- GIJBELS, R. Determination of noble metals by neutron activation analysis. *Talanta*, 18: 587-601, 1971.
- GOVINDARAJU, K. Compilation of working values and sample description for 272 geostandards. *Geostand. Newsl.*, 13, *Special Issue*: 1-113, 1989.

GOWING, C.J.B. & POTTS, P.J. Evaluation of a rapid technique for the determination of precious metals in geological samples based on a selective aqua regia leach. *Analyst*, 116: 773-9, 1991.

GRIMALDI, F.S. & SCHENEPFE, M.M. Determination of iridium in mafic rocks by atomic absorption. *Talanta*, 17: 617-21, 1970.

HAFFY, L.; RILEY, L.B.; GOSS, W.D. A manual on fire assaying and determination of the noble metals in geological materials. *U.S. Geol. Survey Bull.*, 1445, 1977.

HOFFMAN, E.L.; NALDRETT, A.J.; VAN LOON, J.C.; HANCOCK, R.G.V.; MANSON, A. The determination of all the platinum group elements and gold in rocks and ore by neutron activation analysis after preconcentration by a nickel sulphide fire assay technique on large sample. *Anal. Chim. Acta*, 102: 157-66, 1978.

HUGHES, K.C. & CARSWHEEL, D.J. Separation of the principal components in monazites. *Analyst*, 95: 302-13, 1970.

IAEA-TECDOC-564 *Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory*. Vienna, IAEA, 1990.

JOHNSON, W.M. & MAXWELL, J.A. *Rock and mineral analysis*, New York, N.Y., Wiley, 1981.

JUVONEN, R.; KELLIO, E.; LAKOMAA, T. Determination of precious metals in rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry using nickel sulfide

concentration. Comparison with other pre-treatment methods. *Analyst*, 119: 617-21, 1994.

KONTAS, E.; NISKAVAARA, H.; VIRTASALO, J. Gold, palladium and tellurium in South African, chinese and Japanese geological reference samples. *Geostand. Newsl.*, 14 (3): 477-8, 1990.

KOSTER, G. & SCHUMUCKLER, G. Separation of noble metals from base metals by means of a new chelating resin. *Anal. Chim. Acta.*, 38: 179-84, 1967.

LAKIN, P.L. The determination of gold in geochemical samples by non-dispersive atomic fluorescence spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 173: 77-87, 1985.

LONG, G.L. & WINEFORDER, J.D. Limit of detection - A closer look at the IUPAC definition. *Anal. Chem.*, 55(7): 712-24, 1983.

MEIER, A.L. Flameless atomic-absorption determination of gold in geological materials. *J. Geochem. Explor.*, 13: 77-85, 1980.

MILLARD, H.T. Neutron activation determination of iridium, gold, platinum, and silver in geologic samples. *J. Radional. Nucl. Chem., Articles*, 133 (1): 125-32, 1987.

NADKARNI, R.A. & MORRISON, G.H. Determination of the noble metals in geological materials by neutron activation analysis. *Anal. Chem.*, 46 (2): 232-6, 1974.

- NADKARNI, R.A. & MORRISON, G.H. Neutron activation determination of noble metals using a selective group separation scheme. *J. Radional. Chem.*, 38: 435-49, 1977.
- NALDRETT, A.J. & DUKE, J.M. Platinum metals in magmatic sulfides ores: the occurrence of these metals is discussed in relation to the formation and importance of these ores. *Science*, 208: 1417-24, 1980.
- NALDRETT, A.J.; HOFFMAN, E.L.; GREEN, A.H.; CHEN-LIN CHOU; NALDRETT, S.R. The composition of Ni-sulfide ores, with particular reference to their content of PGE and Au. *Can. Mineral.*, 17: 403-15, 1979.
- ODDONE, M.; MELONI, S.; VANUCCI, R. An accurate procedure for the determination of low levels of platinum group elements in standard materials by neutron activation analysis. *J. Radional. Nucl. Chem., Articles*, 142 (2): 489-97, 1990.
- ODDONE, M. & VANUCCI, R. PGE and REE geochemistry at the B-W boundary in the carnic and dolomite alps (Italy). *Mem. Soc. Geol. It.*, 34: 129-39, 1986.
- OLMEZ, I.; FINNEGEN, D.L.; ZOLLER, W.H. Iridium emissions from Lilauea volcano. *J. Geophys. Res.*, 91: 653-63, 1986.
- PALMER, I.; STREICHERT, G.; WILSON, A. The acid extraction of noble metals from low grade concentrates and ores and the subsequent determination of platinum, palladium, rhodium and gold. *Rept. Nat. Inst. Metallurgy (South Africa) 1218*, 1971.

- PARRY, S.J. Simultaneous determination of the noble metals in geological material by radiochemical neutron activation analysis. *Analyst*, 105: 1157-62, 1980.
- PARRY, S.J. The role of neutron activation with radiochemistry in geoanalysis. *J. Geochem. Explor.*, 44: 321-49, 1992.
- PING, K. & CHIFANG, L. A new quantitative radiochemical separation procedure to determine Ir at 10^{-12} g/g level in geological samples by a long chain primary amine extraction. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 130: 321-31, 1989.
- POTTS, P.J. *A handbook of silicate rock analysis*. London, Blackie & Son, 1987.
- POTTS, P.J.; GOWING, C.J.B.; GOVINDARAJU, K. Preparation, homogeneity, evaluation and cooperative study of two new chromitite reference samples CHR-Pt+ and CHR-Bkg. *Geostand. Newsl.*, 16(1): 81-108, 1992.
- RILEY, J.P. The rapid analysis of silicate rocks and minerals. *Anal. Chim. Acta*, 19: 413-28, 1958.
- ROBERT, R.V.D.; VAN WYK, E.; PALMER, R. Concentration of noble metals by fire assay technique using nickel sulphide as collector. *Rept. Nat. Inst. Metallurgy (South Africa) 1371*, 1971.
- RODRIGUES, R.M.; MASCARENHAS, A.F.S.; ICHIHARA, A.H.; SOUZA, T.M.C.; BIDONE, E.D.; BELLIA, V.; HACON, S.; SILVA, A.R.B.; BRAGA, J.B.P.; S STILIANINI FILHO, B. *Estudo dos impactos ambientais decorrentes do extrativismo mineral e poluição mercurial no Tapajós*. Rio de Janeiro, R.J., CETEM/CNPq, 1994.

- SEN GUPTA, J.G. & GREGOIRE, D.C. Determination of ruthenium, palladium and iridium in 27 international reference silicate and iron-formation rocks, ores and related materials by isotope dilution inductively-coupled plasma mass spectrometry. *Geostand. Newsl.*, 13(2): 197-204, 1989.
- SIGHINOLFI, G.P.; GORGONI, C.; MOHAMED, A.H. Comprehensive analysis of precious metals in some geological standards by Flameless A. A. Spectroscopy. *Geostand. Newsl.*, 8(1): 25-9, 1984.
- SMITH, C.F. The role of 70-80% perchloric acid as oxygen donor and the oxidation potentials made available. *Talanta*, 15: 489-96, 1968.
- STANTON, R.E. & RAMANKUTTI, S. The determination of platinum by atomic-absorption spectrophotometry. *J. Geochem. Explor.*, 7: 73-6, 1977.
- STEELE, T.W.; LEVIN, J., COPELOWITZ, I. The preparation and certification of reference sample of a precious-metal ore. *Rept. Nat. Inst. Metallurgy (South Africa)*, 1696, 1983.
- STOCKMAN, H.W. Neutron activation determination of noble metals in rocks: a rapid radiochemical separation based on tellurium coprecipitation. *J. Radioanal. Chem.*, 78(2): 307-17, 1983.
- STONE, W.E. & CROCKET, J.H. Determination of noble and allied trace metals using radiochemical neutron activation analysis with tellurium coprecipitation. *Chem. Geol.*, 106: 219-28, 1993.
- SULCEK, Z.; POVONDRA, P.; DOLEZAL, J. Decomposition procedures in inorganic analysis. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 6: 255-323, 1977.

- TERASHIMA, S. Determination of platinum and palladium in sixty-eight geochemical reference samples by flameless atomic absorption spectrometry. *Geostand. Newsl.*, 15(1): 125-8, 1991.
- THOMPSON, C.E. *U.S. Geol. Surv.*, 575D: 236-8, 1967. apud: CHAO, T.T & SANZOLONE, R.F. Decomposition techniques. *J. Geochem. Explor.*, 44: 65-106, 1992.
- TOUTAIN, J.P. & MEYER, G. Iridium-bearing sublimates at a hot-spot volcano (Piton de la Fournaise, Indian Ocean). *Geophysical Research Letters*, 16 (12): 1391-4, 1989.
- TROTS, B.M. & VERHOENVEN, T.R. Comprehensive organometallic chemistry. *J. Am. Chem. Soc.*, 100: 3407-32, 1978.
- VAN LOON, J.C. Analytical chemistry of the noble metals. *Pure Appl. Chem.*, 49: 1495-505, 1977.
- VAN LOON, J.C. *Analytical atomic absorption spectroscopy: selected methods*. New York, N.Y., Academic, 1980.
- VERMEULEN, J.M. Rapid determination of gold in geological materials by amyl acetate extraction, ascorbic acid reduction and electrothermal atomization atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 4: 77-82, 1989.
- WANG, M.S. Rapid sample fusion with lithium tetraborate for emission spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 16: 141-2, 1961.

WATSON, A.E.; RUSSELL, G.M.; MIDDLETON, H.R.; DAVENPORT, F.F. The application of the inductively coupled plasma system to the simultaneous determination of precious metals. *Rept. Nat. Inst. Metallurgy (South Africa), M81*, 1983.

WESTLAND, A.D. Inorganic chemistry of the platinum-group elements. In: CABRI, J.C. ed. *Platinum-group elements: mineralogy, geology, recovery*. Montreal, Quebec, Harpell's, 1989, cap.1, p.5-18.

YOSHIKUNI, N. Rapid decomposition and dissolution of silicate rocks by fusion with lithium tetraborate and lithium sulfate. *Talanta*, 36: 709-10, 1989.

ZOLLER, W.H.; PARRINGTON, J.R.; PHELANKOTRA, J.M. Iridium enrichment in airborne particles from Kilauea volcano. *Science*, 222, 1983.