

**DETERMINAÇÃO DO BAIXO TEOR DE TÓRIO EM GRANITOS
COM A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X**

H. M. Shigematsu, I. M. Sato e S. S. Iyer

**PUBLICAÇÃO IPEN 11
IPEN - Pub - 11**

MARÇO/1981

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Dr. Luiz Cintra do Prado – Presidente

Dr. Edgardo Azevedo Soares Júnior – Vice- Presidente

CONSELHEIROS

Dr. Hécio Modesto da Costa

Dr. Ivano Humbert Marchesi

Dr. Waldyr Muniz Olive

REPRESENTANTES

Dr. Jacó Charcot Pereira Rios

Dr. Samuel Angarita Ferreira da Silva

SUPERINTENDENTE

Hernani Augusto Lopes de Amorim

**DETERMINAÇÃO DO BAIXO TEOR DE TÓRIO EM GRANITOS
COM A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X**

H. M. Shigematsu, I. M. Sato e S. S. Iyer

ÁREA DE PROCESSOS ESPECIAIS

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO - SP**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B 11

THORIUM: Elements

GRANITE: Rocks

X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS: Chemical analysis

CHEMICAL ANALYSIS: X-ray fluorescence analysis

APE-10

Aprovada para publicação em Março/1981.

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade dos Autores.

DETERMINAÇÃO DO BAIXO TEOR DE TÓRIO EM GRANITOS COM A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X*

H. M. Shigematsu, I. M. Sato e S. S. Iyer

RESUMO

Desenvolveu-se um método analítico para determinação precisa de baixas concentrações de tório em rochas, usando a técnica de fluorescência de raios-X.

Para a produção de raios-X utilizou-se um tubo de tungstênio. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas prensadas de dupla camada utilizando-se ácido bórico como material aglutinante. A determinação do teor de tório nas amostras de rochas foi obtida através da medida da linha característica Th L α de primeira ordem.

A calibração do método foi realizada com as rochas-padrão AGV-1, GSP-1 e G-2 fornecidas pela United State Geological Survey. Além das rochas-padrão foram analisadas mais sete amostras de rochas graníticas de Wyoming, USA, fornecidas por Dr. Stuckless. Os resultados foram comparados com valores obtidos por outros laboratórios utilizando diferentes métodos analíticos. As análises mostraram que o tório está concentrado em minerais acessórios, e apresentando-se distribuído de forma não uniforme, tornando a amostragem um fator determinante nas análises de tório.

Apresenta-se uma discussão da precisão e exatidão do método desenvolvido.

I - INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de um método rotineiro e não destrutivo para a determinação precisa do baixo nível de concentração dos elementos actinídicos é de importância fundamental no campo da tecnologia nuclear.

A técnica de fluorescência de raios-X é um método que satisfaz estas necessidades. As principais vantagens são a facilidade na preparação de amostras, precisão comparável com outros métodos e tempo requerido para as análises relativamente pequeno.

Nesse trabalho apresenta-se um método de análise por fluorescência de raios-X para determinação de tório ao nível de ppm em amostras de rochas graníticas. Apresenta-se uma discussão sobre a preparação das amostras, condições experimentais, calibração, precisão e exatidão do método e limite de detecção.

Analisaram-se 7 (sete) amostras de rochas graníticas, de Wyoming, USA e compararam-se os resultados com os de outros laboratórios usando diferentes técnicas. São discutidos os problemas provenientes do efeito da amostragem nos valores de tório encontrados.

II - PARTE EXPERIMENTAL

II.1 - Procedimento

As amostras de rochas graníticas escolhidas para a determinação de tório foram fornecidas pelo Dr. Stuckless e denominadas DDH-7, MS-1, GM-1 (20,43), GM-1 (50,11), GM-1 (78,58), GM-1 (87,17) e GM-1 (230,95) as quais foram preparadas em duplicatas.

(*) Trabalho apresentado no 21º Congresso Brasileiro de Química, realizado de 21 a 26 de outubro de 1980, em Porto Alegre, RS.

A curva de calibração foi obtida com o auxílio das rochas-padrão AGV-1, GSP-1, G-2 fornecidas pela United States Geological Survey preparadas também em duplicatas.

As amostras foram finamente pulverizadas num cilindro de tungstênio com as bolas do mesmo material num homogeneizador durante 40 (quarenta) minutos, e foram preparadas adotando-se o método de pastilhas prensadas de dupla-camada.

O ácido bórico (material aglutinante) foi agregado nas rochas numa relação de 1:3⁽⁶⁾. Esta mistura foi homogeneizada num almofariz de porcelana durante 30 (trinta) minutos.

A confecção das pastilhas prensadas foi realizada numa prensa hidráulica utilizando-se de uma matriz de 40 mm de diâmetro.

A primeira camada que consiste de cerca de 4 (quatro) gramas de ácido bórico (base) foi prensada a $0,8 \text{ ton} \cdot \text{cm}^{-1} / 20 \text{ s}^2$. A segunda camada que consiste da mistura (H_3BO_3 + rocha) foi prensada a $1,6 \text{ ton} \cdot \text{cm}^{-1} / 20 \text{ s}^2$.

II.2 – Equipamento

O espectrômetro de raios-X utilizado é da Rigaku Denki Co. Ltd. modelo semi-automático com gerador Geigerflex.

Para a excitação da radiação característica do Th foi utilizado um tubo de W (tungstênio), por este apresentar um bom rendimento na produção fluorescente.

A radiação de fundo na posição angular da linha característica de tório é obtida a partir das medidas das intensidades em ambos lados da radiação em questão, uma vez que nesta região a radiação de fundo varia linearmente com o comprimento da onda⁽³⁾.

As condições experimentais ótimas estabelecidas para medida da radiação característica de tório se encontram relacionadas na Tabela I.

Ainda foram utilizados um homogeneizador Mixer/Mill e uma prensa hidráulica da H. G. Herzog modelo HTP 40 para preparação das pastilhas prensadas.

Tabela I

Condições Experimentais Estabelecidas no Espectrômetro de Raios - X

Radiação característica	Th L α (n=1)
Tubo	W
Excitação	60 mA, 40 kV
Cristal Analisador	LiF (200)
Detector	Cintilação NaI (TI)
Tempo fixo de contagem	100 s
Ângulo de Bragg (2θ):	
Pico	27,50°
Rad. fundo	27,25° e 27,90°

III – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho, foram analisadas sete amostras de granito das montanhas graníticas de Wyoming, USA, e as concentrações de tório para estas amostras podem ser vistas na Tabela III.

O teor de urânio e tório destas rochas tem sido analisados por vários pesquisadores^(6,7,2, *), usando diferentes técnicas analíticas. As amostras foram obtidas de uma fração original da rocha e posteriormente pulverizadas a uma granulometria menor que 200 mesh, diferindo levemente das amostras analisadas por Stuckless et al 1977⁽⁷⁾ e Stuckless e Ferreira 1976⁽⁵⁾.

Na Tabela II encontram-se os dados obtidos das rochas-padrão para o levantamento da curva de calibração, (Figura 1) e o teor de tório nas amostras foram determinados por meio da equação da reta padrão.

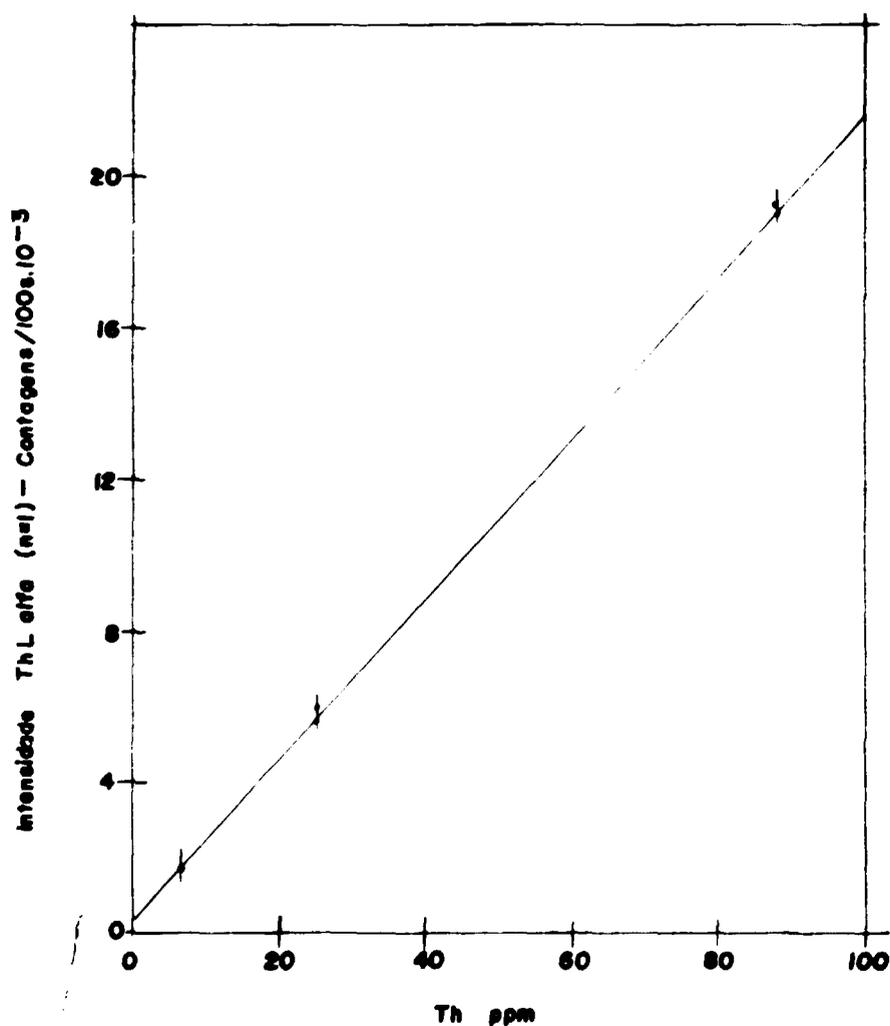


Figura 1 - Curva de calibração para o tório - Intensidade fluorescente da radiação Th L alfa ($n = 1$) em função da concentração.

(*) STUCKLESS, J. S. - Comunicação pessoal, 1980.

Tabela II

Dados Obtidos para Rochas – Padrões por FRX

PADRÃO	Th* (ppm)	INTENSIDADE CONTAGENS/100 s
AGV-1	6,7	1.617±473 1.621±487
G-2	25,2	5.598±516 5.941±528
GSP-1	88	19.004±526 19.196±523

Os valores relacionados na Tabela III mostram uma precisão menor que 5% para uma concentração de tório maior que 40 ppm. Para uma concentração menor que 10 ppm a precisão obtida foi da ordem de 20%. Estas precisões foram obtidas considerando-se 100 segundos de contagem, sendo que os erros estatísticos de contagem são da mesma ordem de grandeza.

Tabela III

Resultados das Análises das Rochas Graníticas (Wyoming) por FRX

AMOSTRAS	Th (ppm)	
		MÉDIA
GM-1 (230,95)	5,87	6±1
	7,26	
DDH-7	37,15	38±2
	39,25	
MS-1	40,55	42±3
	43,85	
GM-1 (87,17)	40,92	42±2
	43,48	
GM-1 (50,11)	56,48	57±2
	58,84	
GM-1 (78,58)	60,48	61±1
	61,80	
GM-1 (20,43)	58,06	59±2
	60,22	

Tabela IV

Comparação dos Resultados do Teor de Tório em Rochas Graníticas, Wyoming

TÉCNICA AMOSTRA	Th (ppm)							
	EMDI (1)	EaDI (2)	A. N. (3)	FR-X-Mo (4)	FR-X-W (5)	NA (6)	Eγ(7)	FR-X-W (8)
GM-1 (230,95)	6,77	6,96	-	-	-	6,08	7,35	6 ± 1
DCH-7	-	40,4	-	-	-	-	-	38 ± 2
MS-1	44,49	43,73	-	-	-	42,4	43,9	42 ± 3
GM-1 (87,1*)	43,86 44,35	46,32	44,66*	43,6*	43,8*	42,9	44,2	42 ± 2
GM-1 (50,11)	-	45,80	-	-	-	-	-	57 ± 2
GM-1 (78,58)	63,84 63,43*	65,22	66,86	59,8*	60,9*	-	63,8	61 ± 1
GM-1 (20,43)	62,79	60,1	-	-	-	61,5	63,1	60 ± 2

(1) Espectrometria de massa – Diluição Isotópica (United States Geological Survey – Denver USA)

(2) Espectrometria Alfa – Diluição Isotópica (Stuckless e Ferreira – 1976)

(3) Ativação por Neutrons (Nuclear Physics Research Unit, Bernard Price Institute South Africa)

(4) Fluorescência de raios-X – Tubo Mo (University of Cape Town, South Africa)

(5) Fluorescência de raios-X – Tubo W (University of Cape Town, South Africa)

(6) Neutron atrasado (United States Geological Survey)

(7) Espectrometria gama (Stuckless – 1980 – Comunicação pessoal)

(8) Fluorescência de raios-X – Tubo W (Área de Processos Especiais – IPEN – SP)

* Resultados das análises de tório de uma fração da amostra original finamente pulverizada.

A precisão e exatidão para as análises de baixas concentrações de tório podem ser melhoradas usando maior tempo de contagem. Entretanto, a precisão obtida é boa e comparável com a maioria das técnicas de análises de rotina.

Em análises geoquímicas o efeito da amostragem é um fator dominante nas imprecisões dos resultados. Segundo Stuckless (*) este é um problema sério em análises de urânio e tório nas amostras de rochas. Estudos realizados por Stuckless et al 1977⁽⁷⁾, com a técnica-traços de fissão em granitos demonstraram que o urânio e o tório estão concentrados em minerais acessórios, e que não estão distribuídos uniformemente nas amostras de rochas, tornando a amostragem o maior problema.

Recentemente, Kakazu e Iyer (1980)⁽²⁾ e Kakazu 1980⁽¹⁾ usando o método da diluição isotópica por espectrometria de massa, determinaram as concentrações de urânio destas rochas cujos resultados foram confrontados com os valores de urânio obtidos por outros pesquisadores.

A variação observada para a maioria das amostras foi da ordem de $\pm 5\%$, e para algumas da ordem de 10% . Para uma fração da mesma amostra original finamente pulverizada, os valores determinados para o urânio por vários pesquisadores usando diferentes técnicas mostraram uma variação menor que 3% . (*)

Na Tabela IV são apresentados os valores de tório determinados em nosso laboratório e os obtidos por outros pesquisadores. A variação observada no valor de tório para as amostras foi no intervalo de $6 - 11\%$, com exceção das amostras GM-1 (230,95) e GM-1 (50,11). No caso da amostra GM-1 (230,95), a variação foi relativamente mais alta devido à baixa concentração de tório. Entretanto, a razão da grande diferença de valor da amostra GM-1 (50,11) é desconhecida. Além desta técnica, esta amostra foi determinada somente por espectrometria alfa tornando difícil uma conclusão objetiva.

Os valores de tório da amostra GM-1 (78,58) flutuam de $60,9 - 66,86$ ppm indicando uma variação de aproximadamente 10% . Esta variação é superior à observada para os valores de urânio. Isto é uma indicação clara de que os valores de tório são fortemente afetados pela amostragem, sendo este um fator que deve ser levado em consideração pelos geoquímicos e químicos analíticos.

ABSTRACT

An analytical method for the accurate determination of low concentrations of thorium in rocks using X-ray fluorescence technique, was developed.

A tungsten tube was utilized for the production of X-rays. The samples were prepared in the form of double layer pressed pellets using boric acid as a binding agent. The concentration of thorium was determined by measuring the intensity of the characteristic first order Th L α line.

The calibration was carried out with USGS rock standards AGV-1, GSP-1 and G-2.

Also, were analysed seven granite rocks samples from Granite Mountains of Wyoming, USA, supplied by Dr. Stuckless. The results obtained were compared with values obtained in others laboratories using different analytical methods. The analyses show that the thorium is concentrated in accessory minerals and presented a non-uniform distribution, making sampling an important factor in the analysis of thorium.

A discussion of the precision and accuracy of the method is presented.

(*) STUCKLESS, J. S. - Comunicação pessoal, 1980.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

1. KAKAZU, M. H. *Otimização da emissão termoiônica e determinação de urânio ao nível de traços em rochas pela técnica de espectrometria de massa diluição isotópica*. São Paulo, 1980 (Dissertação de mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
2. KAKAZU, M. H. & IYER, S. S. Aplicação da técnica de espectrometria de massa-diluição isotópica na determinação de urânio em baixo teor em rochas. In: *GEOLOGIA, XXXI Congresso Brasileiro de . . . , Camboriu, outubro de 1980*.
3. MULLER, R. O. *Spectrochemical analysis by X-ray fluorescence*. New York, Plenum, 1972.
4. PAL, S. Reconnaissance geochemistry of some rocks of the Guanajuato Mineral district, México. *Geofis. Int.*, 12(3):163 - 190, 1972.
5. ROCA, M. *Determinación de rubidio y estroncio em materiales geológicos mediante espectrometria de fluorescencia de rayos-X*. Madrid, Junta de Energia Nuclear, 1979. (JEN-449).
6. STUCKLESS, J. S. & FERREIRA, C. P. Labile uranium in granitic rocks. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Exploration for uranium ore deposits, proceedings of a symposium on . . . , held in Vienna, 29 Mar. - 2 Apr., 1976*. Vienna, 1976. p. 717-29.
7. STUCKLESS, J. S. A comparison of some analytical techniques for determining uranium, thorium and potassium in granitic rocks. *J. Res. U. S. Geol. Surv.*, 5:83-91, 1977.

(*) As referências bibliográficas relativas a documentos localizados no IPEN foram revistas e enquadradas na NB-86 da Associação Brasileira de Normas Técnicas.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal, 11 049 - Pinheiros
CEP 05508
01000 - São Paulo - SP

Telefone: 211-6011
Endereço Telegráfico - IPENUCLEAR
Telex - (011) 23502 - IPEN - BR