

RIGAULT G. e MALVICINI A.

CONSIDERAZIONI SUI METODI PER DETERMINARE IL RAPPORTO U/Th NEI MINERALI E NELLE ROCCE

Da due anni sono in corso nell'Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Torino ricerche sulla distribuzione di uranio e torio nelle formazioni eruttive delle Alpi occidentali. I risultati più notevoli, sinora conseguiti, relativi alla formazione dioritica di Cogne in Val d'Aosta, sono stati consegnati in una Nota, recentemente pubblicata da Fenoglio e Rigault [13].

In tale lavoro è stato, fra l'altro, affrontato il problema della determinazione del rapporto delle concentrazioni di uranio e di torio (U/Th) nei minerali e nelle rocce, mettendo in evidenza la grande importanza geochimica della conoscenza del rapporto in questione.

Nello svolgimento delle ricerche in parola sono stati sperimentati moderni metodi che permettono la determinazione del rapporto U/Th; appunto su questi metodi e sul confronto di essi con altri intendiamo qui riferire.

* * *

L'uranio e il torio, come è ben noto, fanno parte del gruppo degli attinidi, che occupano nel sistema periodico una posizione che, per molti riguardi, è analoga a quella dei lantanidi.

Dal punto di vista geochimico esistono quindi molte analogie di comportamento tra uranio e torio, anche in relazione alla contrazione dei raggi ionici per il gruppo degli attinidi; contrazione che determina dei valori molto prossimi per i raggi ionici dei due elementi (Th^{4+} 1,10 Å; U^{4+} 1,05 Å).

Le analogie di comportamento geochimico non sono però così strette nel gruppo degli attinidi come nel gruppo dei lantanidi, in relazione anche alla più frequente possibilità dell'esistenza di ioni a valenza differente. Infatti le differenze più notevoli del comportamento

di U e Th nei cicli geochimici sono appunto dovute alla possibilità per l'uranio di presentarsi anche con ioni U^{6+} oltre a U^{4+} , mentre per il torio non si ha formazione di ioni esavalenti.

In relazione a quanto sopra accennato e alle tuttora scarse notizie esistenti in argomento, lo studio del comportamento geochimico di questi due elementi presenta un notevole interesse: sarebbe quindi molto importante determinare e comparare abbondanza e distribuzione di U e Th nei minerali e nelle rocce, al fine di trarre da questi dati analitici interessanti conclusioni geochimiche.

Per risolvere questo problema bisogna però ricorrere a metodi analitici che siano sufficientemente sensibili e specifici per i due elementi.

L'analisi spettrografica, a cui la geochimica deve molto del suo recente sviluppo, in questo caso specifico non può essere di notevole aiuto; infatti la sensibilità spettrale di riconoscimento di questi due elementi è molto bassa, perchè non vi sono delle righe ad alta probabilità di transizione e l'energia radiante emessa è dispersa su moltissimi salti elettronici possibili, dando luogo a spettri di notevole complessità. Il limite di riconoscimento, in condizioni favorevoli, si aggira sul 0,01% per entrambi gli elementi [1].

I metodi colorimetrici per la determinazione dell'uranio non sono sensibili e quindi non sono adatti; soltanto un metodo fluorimetrico può essere usato con buoni risultati per la determinazione di piccolissime quantità di U [3, 6, 22], mentre purtroppo nessun metodo, nè colorimetrico nè fluorimetrico, di sufficiente sensibilità è stato finora trovato per il torio. Quindi neanche in questo caso si può giungere alla soluzione del problema.

Di estrema sensibilità sono indubbiamente i metodi fisici d'analisi, basati sulla radioattività, perchè consentono di individuare gli atomi radioattivi presenti nel campione in esame [9, 20].

L'inconveniente presentato da questi metodi risiede nella difficoltà di discriminare, in base alle particelle e alle radiazioni emesse, i vari nuclei radioattivi e di determinare così per quanta parte l'attività totale è dovuta all'uranio e per quanta al torio [18, 21].

In genere i metodi che si basano sulle registrazioni dell'attività β e dell'attività γ [23] non danno risultati sufficienti, mentre quelli che richiedono la separazione di Rn^{222} e di Rn^{220} [3, 12] presentano varie complicazioni; molto più adatti sono i metodi che utilizzano la differente energia delle particelle α emesse dai nuclei che si disintegrano.

Come è noto infatti, le particelle α emesse da ogni elemento radioattivo hanno una energia caratteristica ben definita, legata alla costante di disintegrazione dell'elemento dalla relazione di Geiger e Nuttall [8]:

$$\log R = a \log \lambda + b$$

dove R è il percorso delle particelle α , che dipende dall'energia di esse, λ la costante di disintegrazione ed a , b sono due costanti.

Dallo studio quindi dello spettro energetico delle particelle α emesse è possibile risalire alla natura e alla quantità dei nuclidi emettitori α presenti nella sostanza in esame. E precisamente si può stabilire la presenza dell'uranio, del torio e dei loro prodotti di decadimento; è possibile inoltre determinare il grado di equilibrio nelle due famiglie radioattive.

Un metodo per determinare lo spettro α di minerali radioattivi consiste nel misurare le lunghezze effettive delle tracce delle particelle α nelle emulsioni nucleari [5, 7]. Però questo metodo presenta notevoli difficoltà di carattere pratico per poter giungere a risultati attendibili, in quanto la misura della lunghezza effettiva di una traccia richiede la determinazione della componente orizzontale e verticale di tale traccia: la prima è di facile esecuzione, mentre l'attuazione della seconda presenta notevoli difficoltà e richiede la conoscenza del fattore di contrazione della gelatina verificatasi durante le fasi di sviluppo e fissaggio della lastra. Aggiungasi che per ottenere una statistica rappresentativa è necessario misurare un numero di tracce elevatissimo, dell'ordine di grandezza di $10^4 \div 10^5$ [2, 14].

Un metodo più semplice si basa sul fatto che le particelle α emesse dal Po^{214} e dal Po^{212} , le più energetiche emesse rispettivamente dalla serie dell'uranio e dalla serie del torio, hanno una differenza di energia (7,68 MeV e 8,78 MeV) tale da permettere il loro impiego per stabilire il rapporto U/Th. L'applicazione pratica di questo metodo, che ha il vantaggio di evitare la lunghissima operazione di conteggio e di misura di un enorme numero di tracce, consiste nell'effettuare due esposizioni della sezione, la prima in diretto contatto con l'emulsione nucleare e la seconda con l'interposizione di un appropriato schermo tra sezione e lastra nucleare. Questo schermo di opportuno materiale (argento, materie plastiche) e di calcolato spessore ha appunto la funzione di assorbire completamente le particelle α meno energetiche e di lasciar passare solo quelle dovute al Po^{212} . Dalla differenza dei conteggi sulle due lastre,

con non difficili calcoli, si può risalire ad un valore approssimato del rapporto U/Th nel caso di equilibrio radioattivo [4, 15].

Per ottenere lo spettro α di minerali radioattivi è però conveniente, quando è possibile, ricorrere ad un altro metodo, studiato da Facchini, Forte, Malvicini e Rossini [10, 11], che presenta dei notevolissimi vantaggi sui precedenti. In esso si utilizza uno speciale tipo di camera di ionizzazione, particolarmente adatta allo scopo, ed un analizzatore di impulsi a cento canali.

Questo metodo, recentissimamente sperimentato in occasione di studi eseguiti da Fenoglio e Rigault [13] sulla distribuzione di uranio e torio nella formazione dioritica di Cogne, ha dato ottimi risultati.

Per l'applicazione pratica del metodo in questione un peso noto del minerale porfirizzato, dell'ordine di qualche milligrammo, viene depositato, con opportuni accorgimenti, in modo da ottenere uno strato sottile ed uniforme su un disco metallico. Questo disco viene disposto sull'elettrodo portacampione di una camera di ionizzazione del tipo a griglia, riempita alla pressione di qualche atmosfera con una miscela costituita dal 98% di argon e dal 2% di azoto. Senza entrare nei dettagli, ricorderemo che le dimensioni di questa camera sono tali da permettere che il percorso delle particelle α più energetiche (~ 9 MeV) si compia completamente nel volume utile, e cioè tra l'elettrodo emittente e la griglia. La risoluzione in tempo dello strumento è di circa $1,5 \mu$ sec; mentre la risoluzione in energia è dell'ordine del 2% per le α del Po^{210} . E' possibile inoltre utilizzare per questo scopo altri tipi di camere di ionizzazione, che si differenziano da quella descritta per la forma degli elettrodi e per le dimensioni maggiori della superficie emittente [10].

Nella camera di ionizzazione le altezze degli impulsi sono proporzionali al numero degli ioni prodotti durante il percorso delle singole particelle α e quindi sono proporzionali all'energia di esse [19]. Dopo aver amplificato questi vari impulsi, è possibile, con un opportuno analizzatore, discriminarli e, per così dire, convogliarli a seconda della loro altezza in tanti opportuni canali. Questi, in numero di cento, contengono quindi le varie particelle α separatamente, secondo le loro energie. Si dispongono quindi opportunamente i vari canali in corrispondenza alle varie energie possibili delle particelle α , coprendo uniformemente con i cento canali il campo di energie che va da ~ 3 MeV a ~ 9 MeV.

Dopo un tempo tale da permettere la registrazione di un numero sufficiente di impulsi, si procede alla lettura dei cento contatori in corrispondenza ai cento canali. I risultati ottenuti vengono riportati su un diagramma, dove in ascisse sono indicate le energie in MeV delle particelle α emesse e in ordinate i numeri di impulsi per canale. Per punti si ottiene così lo spettro α del minerale in esame. Nella figura 1 è riportato, come esempio, lo spettro della titanite della diorite di Cogne.

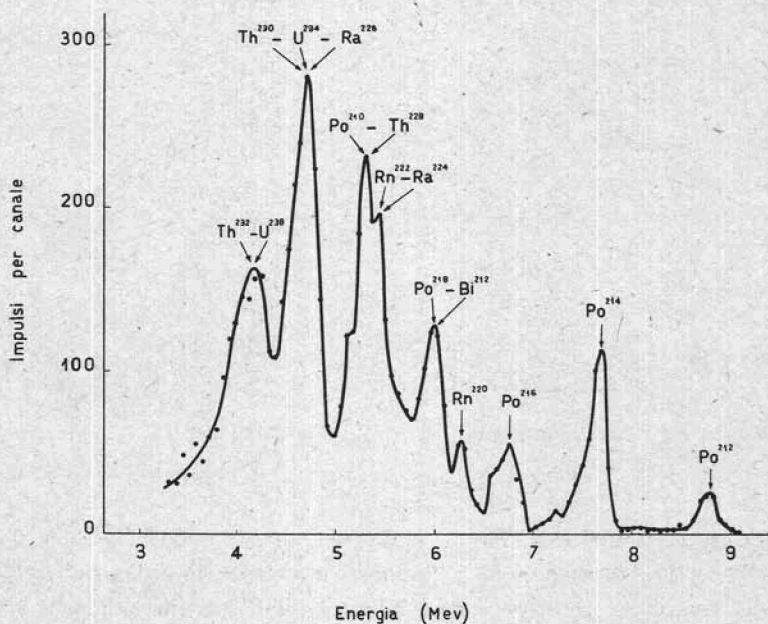


Fig. 1. — Spettro α .

Dall'esame di questo e dalla misura delle aree delle varie righe è stato appunto possibile mettere in evidenza la presenza contemporanea di uranio e torio, in eguale quantità, e l'esistenza dell'equilibrio radioattivo nelle due famiglie [13].

Dallo studio degli spettri ottenuti è facile risalire ai nuclei emettitori α delle due famiglie dell'uranio e del torio, conoscendo le energie caratteristiche delle particelle α emesse dai vari elementi radioattivi delle due famiglie. I valori relativi di tali energie sono riportati nella seguente tabella, dove nella prima colonna figurano i simboli dei nuclei

radioattivi e nella seconda le corrispondenti energie in MeV delle particelle α [24].

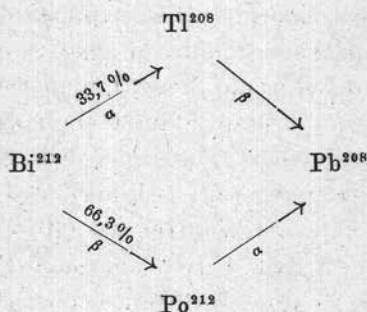
U ²³⁸	4,20
U ²³⁴	4,67
Th ²³⁰	4,59
Ra ²²⁶	4,79
Rn ²²²	5,48
Po ²¹⁸	6,00
Bi ²¹⁴	5,48
Po ²¹⁴	7,68
Po ²¹⁰	5,30
Th ²³²	4,1
Th ²²⁸	5,42
Ra ²²⁴	5,68
Rn ²²⁰	6,28
Po ²¹⁶	6,78
Bi ²¹²	6,04
Po ²¹²	8,78

Le quantità dei vari nuclidi si possono ricavare dalla misura delle aree delle righe corrispondenti; qualora le aree delle righe dei nuclidi di una famiglia, genitore e discendenti, siano tutte eguali fra loro, si deduce l'esistenza dell'equilibrio radioattivo in quella serie. Infatti in questo caso le attività di tutti gli elementi radioattivi di una famiglia sono tutte eguali fra loro.

Nel caso della presenza di entrambe le famiglie radioattive, l'esame degli spettri consente di stabilire quale sia il rapporto tra uranio e torio. A questo scopo è necessaria la determinazione delle aree delle righe del Th²³² e dell'U²³⁸.

A causa delle possibili interferenze, l'area della riga del Th²³² viene calcolata in modo indiretto moltiplicando per 3/2 il valore determinato per l'area della riga del Po²¹² a 8,78 MeV. A giustificazione di questo modo di procedere ricorderemo che, essendo i minerali contenenti torio sempre in equilibrio radioattivo, poichè le vite dei prodotti di decadimento del torio sono brevi, le aree delle righe dei vari nuclidi sono tutte

eguali. L'area della riga del Po^{212} , di facile misura per la sua buona separazione, deve essere però moltiplicata per $3/2$, perchè il Po^{212} fa parte, per il 66,3%, di una ramificazione nella famiglia radioattiva del torio, come si può facilmente rilevare dal seguente schema :



L'area della riga dell' U^{238} può essere calcolata come differenza fra la riga complessiva della regione situata a $4 \div 4,2$ MeV, comprendente le righe dell' U^{238} e del Th^{232} , e la riga del Th^{232} , ricavata come è stato più sopra indicato.

Per risalire al rapporto in peso fra uranio e torio è necessario ricordare che un grammo di U^{238} , in condizioni di completo equilibrio radioattivo, emette $9,90 \cdot 10^4$ particelle α per secondo, ripartite egualmente sulle 8 disintegrazioni possibili; un grammo di Th^{232} nelle stesse condizioni emette invece $2,46 \cdot 10^4$ particelle α per secondo, ripartite egualmente sulle 6 disintegrazioni possibili. Di conseguenza si deve moltiplicare per 3 l'area della riga del Th^{232} ; dividendo poi il valore dell'area della riga dell' U^{238} per quello testè ottenuto si ricava direttamente il rapporto in peso U/Th, tenuto conto della presenza dell' U^{235} .

Tale rapporto di abbondanza si può stabilire con una precisione sufficiente quando il rapporto di attività dell'uranio e del torio varia da 0,1 a 10.

Per determinare infine i tenori di uranio e di torio presenti bisogna conoscere il peso del minerale depositato sul disco, ricordando che l'angolo solido utile è uguale ad $1/2$ e che il rendimento della camera di ionizzazione è praticamente uguale ad uno. La sensibilità di riconoscimento si aggira intorno a $1/10.000$ di U o Th. Si potrebbe ulteriormente migliorare la sensibilità del metodo aumentando il tempo di misura e la quantità di sostanza in esame; sono però fattori limitanti, nel primo caso, il

fondo della camera di ionizzazione e, nel secondo, il peggioramento nella risoluzione delle righe dello spettro, le quali si allargano in conseguenza dell'autoassorbimento legato allo spessore troppo grande dello strato emittente.

I vantaggi di questo metodo, rispetto a quelli offerti dagli altri metodi, consistono essenzialmente nella semplicità delle operazioni relative e nel fatto che è possibile stabilire la quantità dell'uranio, del torio e dei loro prodotti di decadimento presenti, giungendo così alla determinazione del grado di equilibrio delle due famiglie radioattive. Gli svantaggi, nel caso dello studio della ripartizione della radioattività nei componenti mineralogici di una roccia, risiedono invece nella necessità di avere a disposizione una quantità sufficiente (10 ÷ 20 mgr) di minerale puro e sufficientemente attivo (1 parte almeno di U o di Th su 10.000). Questa considerazione ha valore evidentemente per il caso dei componenti mineralogici accessori o accidentali delle rocce, quando siano in piccole proporzioni.

Nel caso di quantità assolutamente minime di sostanza, la quale sia però molto attiva, si può ricorrere ad un metodo che, per quanto ci risulta, non è stato sinora applicato per lo studio della radioattività di minerali e di rocce.

Durante il decadimento dell'uranio e del torio fino ai loro prodotti finali stabili, ciascun atomo originario passa attraverso ad una complessa serie di nuclei intermedi con emissione di particelle α e β . I particolari stadi di decadimento, nei quali viene emessa una particella α , possono essere fissati fotograficamente, introducendo nell'emulsione nucleare nuclei dell'elemento progenitore ed osservando la molteplicità delle tracce dopo un adeguato periodo di tempo.

Infatti, quando i prodotti intermedi di decadimento nella catena di disintegrazione sono a vita corta, è possibile osservare al microscopio eventi multipli composti da 2 a 6 tracce, che hanno origine in un centro comune; tali eventi prendono il nome di « stelle ». La probabilità di disintegrazione con eventi multipli è notevolmente differente per la famiglia dell'uranio e per quella del torio, poichè in quest'ultima tutti i prodotti di decadimento dal Th^{228} al Tl^{208} sono a vita breve e la loro successiva disintegrazione dà luogo a numerose stelle. Questo fatto emerge chiaramente dall'esame della tabella seguente, dove sono riportate le molteplicità delle stelle rilevate per diverse serie [24].

	MOLTEPLICITÀ					
	I	II	III	IV	V	VI
$U^{238} + U^{234} + U^{235}$	7.590	0	0	0	0	0
$Th^{232} + Th^{228}$ (puri)	1.260	12	30	94	60	0,4
$Th^{232} + Th^{228}$ (dopo 6 giorni)	780	45	117	140	16	0
Th^{232} e suoi prodotti di equilibrio	2.200	133	405	204	21	4
U^{238} e serie del Ra^{226}	12.500	152	410	517	21	0,4

Dalla statistica delle molteplicità delle stelle è possibile quindi risalire, con una certa approssimazione, al rapporto U/Th. Questo metodo può presentare, a nostro avviso, qualche vantaggio nel caso dell'esame di inclusioni microscopiche ad alta attività: è sufficiente isolare l'inclusione e impregnare con una soluzione di essa l'emulsione nucleare; è però necessaria una dispersione su un'area notevole di emulsione affinché, eliminando la possibilità della sovrapposizione di tracce singole, il riconoscimento delle stelle sia notevolmente facilitato.

Da quanto abbiamo sopra esposto risulta evidente che, nel caso più generale dello studio della ripartizione dell'uranio e del torio nei componenti mineralogici di una roccia, soltanto l'applicazione di più metodi, integrantisi vicendevolmente, permette di ottenere risultati attendibili. La scelta del metodo di indagine per la determinazione di questi due elementi e del loro relativo rapporto nei vari casi dipende da parecchi fattori.

Infatti, se si desidera conoscere la ripartizione dei due elementi radioattivi nei vari componenti mineralogici di una roccia, il metodo migliore da seguire è senza dubbio quello delle emulsioni nucleari, perchè esso permette, specialmente con la tecnica della « colata diretta » [16,17], la localizzazione anche di tracce minime di U e Th; questo metodo però, per quanto riguarda la discriminazione dell'attività α dell'uranio da quella del torio, non è certamente tale da consentire di ottenere buoni risultati, anche ricorrendo a quegli accorgimenti che sono stati da noi, in precedenza, presi in esame.

Il metodo, che appare più adatto per determinare contemporaneamente uranio e torio ed il loro rapporto nei minerali, è quello basato sull'uso della camera di ionizzazione e dell'analizzatore di impulsi a cento canali. Limita l'applicazione di questo metodo la necessità di poter sepa-

rare dalla roccia una quantità sufficiente (una decina di milligrammi) del minerale puro. Inoltre è indispensabile che l'attività del minerale in esame sia almeno dell'ordine di grandezza corrispondente ad una parte di U su 10.000.

Quando le dimensioni degli individui cristallini attivi sono molto esigue, ma nel contempo questi presentano una notevole attività, il metodo che meglio si presta, anche se non molto preciso, è quello basato sulla statistica delle molteplicità delle stelle.

Negli altri casi, infine, di maggior difficoltà, per la debole attività presentata dai vari componenti mineralogici della roccia, ben poco è possibile fare oltre alla determinazione dell'attività totale con il metodo delle lastre nucleari.

Torino, Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università e Centro di studio per la Mineralogia e la Petrografia delle Alpi Occidentali del C.N.R. Ottobre 1957.

BIBLIOGRAFIA

- [1] AHRENS L. H., *Spectrochemical Analysis*, Cambridge, 1950.
- [2] BELLANCA A., CURATOLO M. e SANTANGELO M., *Sul contenuto radioattivo dei calcari bituminosi di Ragusa*, «Atti del I Convegno di Geologia Nucleare», 1, 42 (1955).
- [3] BETTINALI C. e SALVETTI F., *I metodi radon-toron e fluorometrico per determinare radio, torio e uranio nelle rocce: applicazione ad alcune lave della zona Vulcina*, «Boll. Soc. Geol. Ital.», 75, 106 (1956).
- [4] BOWIE S. H. U., *Nuclear emulsion techniques*, in «Nuclear Geology», New York, 1955.
- [5] BUTTLAR H. V. e HOUTERMANS F. G., *Photographische Messung des U- und Th-Gehaltes nach der Aufplagemethode*, «Geochim. et Cosmochim. Acta», 2, 43 (1951).
- [6] CIRILLI V., *Alcuni metodi di dosaggio dell'uranio contenuto nelle rocce*, «La Ricerca Scientifica», 27, 674 (1957).
- [7] COPPENS R., *Étude de la radioactivité de quelques roches par l'émulsion photographique*, «Bull. Soc. franç. Min. Crist.», 73, 217 (1950).
- [8] CORK J. M., *Radioactivity and Nuclear Physics*, Princeton, 1957.
- [9] EICHHOLZ G. G., HILBORN J. W. e McMAHON C., *The determination of uranium and thorium in ores*, «Canad. J. Phys.», 31, 613 (1953).
- [10] FACCHINI U., FORTE M., MALVICINI A. e ROSSINI T., *Nuovi tipi di camere di ionizzazione e loro applicazione allo studio dei minerali radioattivi*, «Energia Nucleare», 3, 182 (1956).
- [11] FACCHINI U., FORTE M., MALVICINI A. e ROSSINI T., *Analysis of U and Th minerals by Alpha Spectrum*, «Nucleonics», 14, n. 9, 126 (1956).

- [12] FAUL H., *Nuclear Geology*, New York, 1955.
- [13] FENOGILIO M. e RIGAULT G., *Ricerche sulla distribuzione di uranio e torio nella formazione dioritica di Cogne (Valle d'Aosta)*, «Rend. Acc. Naz. Lincei», ser. VIII, 23, 107 (1957).
- [14] FERRETTI M., FESTA C. e IPPOLITO F., *Qualche considerazione sull'applicazione del metodo delle emulsioni nucleari allo studio delle lave del Vesuvio*, «Rend. Soc. Min. Ital.», 11, 81 (1955).
- [15] HAYASE I., *The Radioactivity of Rocks and Minerals Studied with Nuclear Emulsion. IV. Thorium Uranium Ratio Measurement of the Minute Radioactive Minerals by the Photographic Method*, «Memoirs of the College of Science, University of Kyoto», ser. B, 23, n. 1, 255 (1956).
- [16] HIEKE MERLIN O., PICCIOTTO E. e WILGAIN S., *Studio sulla distribuzione della radioattività nella granodiorite dell'Adamello*, «Memorie degli Istituti di Geologia e Mineralogia dell'Università di Padova», vol. XIX, Padova, 1955.
- [17] HIEKE MERLIN O., PICCIOTTO E. e WILGAIN S., *Étude photographique de la distribution de la radioactivité dans la granodiorite de l'Adamello*, «Geochim. et Cosmochim. Acta», 11, 171 (1957).
- [18] KEEVIL N. B., *Thorium-uranium ratios in rocks and minerals*, «Amer. J. Sc.», 242, 309 (1944).
- [19] KORFF S. A., *Electron and Nuclear Counters*, New York, 1955.
- [20] PEIRSON D. H., *Alpha-Particle Assay and the Measurement of the Thorium-Uranium Ratio in Radioactive Ores*, «Proc. Phys. Soc.», 64 B, 876 (1951).
- [21] SALVETTI F., BETTINALI C. e ALBERTI G., *Conteggio alfa su materiali emananti, contenenti Uranio e Torio, con contatore a scintillazione*, «La Ricerca Scientifica», 27, 1883 (1957).
- [22] SANDELL E. B., *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, New York, 1950.
- [23] WHITHAM K., *The application of recent counting techniques to geophysical research. II. Laboratory scintillation counters applied to some geophysical problems*, «Trans. Am. Geophys. Union», 33, 902 (1952).
- [24] YAGODA H., *Radioactive Measurements with Nuclear Emulsions*, New York, 1949.