

| | | | | |
|---|--------------------------|-----------------------------------|-----------------------|--------------|
| Rapport nr.: 2005.031 | | ISSN 0800-3416 | Gradering: Åpen | |
| Tittel: Bulkanalyse av Th og U i bergartsprøver med LA-ICP-MS. Metodebeskrivelse | | | | |
| Forfatter: Belinda Flem, Andreas Grimstvedt, Trond Slagstad og Øyvind Skaar | | | Oppdragsgiver: NGU | |
| Fylke: | | Kommune: | | |
| Kartblad (M=1:250.000) | | Kartbladnr. og -navn (M=1:50.000) | | |
| Forekomstens navn og koordinater: | | Sidetall: 26 Kartbilag: | Pris: | |
| Feltarbeid utført: | Rapportdato: 21.04.05 | Prosjektnr.: 276700 | Ansvarlig: | |
| <p>Sammendrag:</p> <p>Bulk analyser av thorium og uran i bergarter nedsmeltet med litiumtetraborat er en metode som kan tilbys på rutinebasis ved NGU-lab i dag, men siden analysene kontaminerer instrumentet kan de bare tilbys i deler av året. Gode deteksjons- og kvantifiseringsgrenser er dokumentert. Kvantifiseringsgrensene er henholdsvis 0.07 og 0.2 μgg^{-1}, for thorium og uran. Metoden er utarbeidet med et fleksibelt valg av indrestandard (IS) som kan tilpasses den enkelte bergart. Basert på usikkerhetsbudsjett er den totale usikkerhet for analysene beregnet til $\pm 10\%$ relativ (1 σ nivå) for både U og Th. Analyseoppsettet er robust slik at nærmest "hvem som helst" kan utføre analysene etter at instrumentet er klargjort.</p> | | | | |
| Emneord: Thorium | | Uran | | ICP-MS |
| Laserablasjon | | Litiumtetraborat | | Bulkanalyser |
| Grunnvarme | | Varmeproduksjon | | Radon |

INNHold

| | | |
|-----|--|----|
| 1. | FORORD / INNLEDNING..... | 4 |
| 2. | PRØVEPREPARERING | 4 |
| 3. | INSTRUMENTERING | 5 |
| 4. | ANALYSEOPPSETT | 7 |
| 5. | KALIBRERINGSSTRATEGI/ KVALITETSKONTROLL..... | 9 |
| 6. | DETEKSJONSEGENSKAPER | 12 |
| 7. | USIKKERHET | 13 |
| 7.1 | Presetisjon | 13 |
| 7.2 | Nøyaktighet | 13 |
| 7.3 | Usikkerhetskilder | 14 |
| 8. | ANVENDELSE | 20 |
| 8.1 | Radon i hus..... | 20 |
| 8.2 | Grunnvarme..... | 21 |
| 8.3 | Bergartspetrogenese | 23 |
| 9. | KONKLUSJON | 23 |
| 10. | REFERANSER | 25 |

FIGURER

| | | |
|---------|---|----|
| Figur 1 | Bilde av ICP-MS'en og laseren m/prøvekammer. | 5 |
| Figur 2 | Bilde av blandekammer, Heliumgass med abladert prøve kommer inn fra venstre og blir blandet med argongass som kommer inn fra midten. Blandingen av helium, argon og abladert prøve går så ut til høyre til torchen i ICP-MS'en..... | 6 |
| Figur 3 | X-diagram for thorium, en analyse for hver tiende prøve. | 11 |
| Figur 4 | X-diagram for uran, en analyse for hver tiende prøve. | 11 |
| Figur 5 | Varmeproduksjonskart for Oslo-området. Fylte sirkler: prøver analysert for U og Th med metoden beskrevet her; tomme sirkler: prøver analysert med andre metoder. | 22 |
| Figur 6 | Beregnet temperaturprofil for Oslo og Fredrikstad, basert på varme-produksjonskartet i figur 5..... | 22 |

TABELLER

| | | |
|-----------|---|----|
| Tabell 1 | Nøkkelparametere for laseren og ICPMS'en..... | 6 |
| Tabell 2 | Metode parametere for bergarter rike på silisium | 8 |
| Tabell 3 | Metode parametere for bergarter rike på kalsium | 9 |
| Tabell 4 | Test kriterier for kvalitetskontrollprøven, QC, MAG-1 | 10 |
| Tabell 5 | Sammendrag resultater av kontrollprøve fra en periode på ca. 2 måneder. | 13 |
| Tabell 6 | Oppnådd og referanse verdi for MAG-1 (kontrollprøve). Observert verdi er median verdi over en periode på ca. 2 måneder. | 14 |
| Tabell 7 | Eksempel på kalibreringsdata for U. Standard usikkerhet tatt fra sertifikat for MA-N (dividert på 2 da i sertifikat oppgitt som 95% konfidens intervall) | 16 |
| Tabell 8 | Eksempel på kalibreringsdata for Th. Standard usikkerhet tatt fra sertifikat for MA-N (dividert på 2 da i sertifikat oppgitt som 95% konfidens intervall) og sertifikat for GSP-2. | 16 |
| Tabell 9 | Usikkerhetsbudsjett for U | 19 |
| Tabell 10 | Usikkerhetsbudsjett for Th..... | 19 |

1. FORORD / INNLEDNING

Bulk analyser av thorium, Th, og uran, U, i bergartsprøver ved NGU-Lab har tidligere vært basert på XRF. Deteksjonsgrensen for XRF med dagens instrument er $5 \mu\text{g g}^{-1}$ for Th og $10 \mu\text{g g}^{-1}$ for U. For bergartsprøver er det ofte ønske om lavere deteksjonsgrenser enn dette . For å kunne tilby deteksjonsgrenser på ng g^{-1} nivå har det blitt utviklet en metode for bulk analyse av thorium og uran der prøven er smeltet ned med litiumtetraborat. Tidligere har NGU-Lab publisert en metode for bulk analyse av sjeldne jordarter, REE, i bergartsprøver nedsmeltet i litiumtetraborat (Ødegård et al. 1998). Software og instrumentsoppsett er siden den gang blitt videreutviklet og modernisert. Den første publikasjonen hvor laser ble brukt i kombinasjon med ICP–MS var av Alan Gray i 1985. Siden den gang er bruken av laser som introduksjonsteknikk utviklet seg mye. Laserablasjon ICP-MS benyttet i kombinasjon med XRF analyser på glasstabletter av bergarter ble gjort allerede i 1991 av van Heuzen (1991) og videre av Perkins et al. (1993).

2. PRØVEPREPARERING

Normalt trengs ingen ekstra prøvepreparering for disse analysene da det benyttes samme preparater som benyttes for bestemmelse av XRF hovedelementer, som da er framkommet ved smelting av prøve og litiumtetraborat til glasstablett. Innveiingsprosedyrer og nedsmelting av litiumtetraborat / prøve er beskrevet i detalj i NGU-Labs kvalitetssystem og da under **NGU-SD 2.3**. Før analyse med LA-ICP-MS kan disse prøvene med fordel vaskes med ultrarent vann ($18.2 \text{ M}\Omega$) for å fjerne fett/støv fra tidligere håndtering og lagring.

3. INSTRUMENTERING

Et dobbeltfokuserende sektorfelt induktivt koplet plasma massespektrometer, ICP-MS (Finnigan MAT, modell ELEMENT1) ble benyttet for analyse av Th og U i bergartsprøvene, Figur 1. Standard instrumentoppsett har blitt modifisert med en CD-2 gardelektrode for å øke følsomheten og bedre plasmastabiliteten. Laseren som blir brukt til abladering er en Finnigan MAT UV laserprobe som opererer ved 266 nm. Laseren er blitt modifisert med ny type prøvekommer, designet av gruppen til Detlef Günter ved ETH i Zurich, Sveits. Med dette prøvekommeret unngås "memory effekter" som man tidligere kunne ha fra ventilene som styrte gasstrømmen ved prøvebytte (figur 1).



Figur 1 Bilde av ICP-MS'en og laseren m/prøvekommer.

Helium blir brukt som hovedbæregass, dette gir større produksjon av små partikler ved abladering og bedrer transporten frem til plasmaet. Heliumet blir blandet med argon i et blandekammer (figur 2), før gasstrømmen med prøven entrer "torchene" og plasmaet, dette for

å få stabile og optimale eksitasjonsforhold. Nøkkelparametere for laseren og ICPMS'en er gitt i tabell 1.



Figur 2 Bilde av blandekammer, Heliumgass med abladert prøve kommer inn fra venstre og blir blandet med argongass som kommer inn fra midten. Blandingen av helium, argon og abladert prøve går så ut til høyre til torchen i ICP-MS'en.

Tabell 1 Nøkkelparametere for laseren og ICPMS'en.

| Laser parameters | |
|---------------------------|---|
| Laser | Finnigan MAT, UV laser probe |
| Wavelength | 266 nm |
| Pulse width | 3 ns (Q-switched) |
| Spot size | ~30 μm |
| Laser repetition rate | 10 - 20 Hz |
| Pulse energy | ~0.7 mJ |
| Sample helium flow rate | ~0.45 l min^{-1} |
| ICP-MS parameters | |
| Instrument | Double focusing sector field ICP-MS, Finnigan MAT, ELEMENT1 |
| Plasma power | 1000 W |
| Auxiliary argon flow rate | ~0.9 l min^{-1} |
| Sample argon flow rate | ~1.0 l min^{-1} |
| Sampler cone | High performance Ni |
| Skimmer cone | High performance Ni |
| Injector tube | Quartz |
| Ion lens settings | Adjusted daily, to obtain maximum signal intensity and resolution |
| CD-2 Guard Electrode | Yes |
| Soft ware version | 2.3 |
| Scan type | Magnetic jump with electric scan over small mass ranges |

Det største problemet med analyse av litiumtetraborat tabletter er kontaminering av instrumentet. Det må benyttes eget slangesystem og eget blandekammer for Ar-He. I tillegg må man ha dedikerte coner (sampler og skimmer) og en egen injektor. Analysene er ikke forenlige med analyse av for eksempel kvarts da bakgrunnen av spesielt litium og bor, som er av særlig interesse vil bli for høy. Vanligvis må man skifte ekstraksjons linsen som er laget av grafitt for å få bakgrunnen tilstrekkelig ned. Ekstraksjonslinen ("extraction lens") trekker ionene ut fra plasma og leder dem inn i den bakenforliggende "transport optikken"

4. ANALYSEOPPSETT

I tidligere analyseoppsett benyttet ved NGU-lab (Ødegård et al. 1998), ble barium benyttet som internstandard (IS), for i hovedsak å jevne ut ulikheter i ablasjon mellom prøver og standarder etter formelen:

$$I_N = \frac{I_M}{I_{IS}} \times C_{IS} \quad [1]$$

Der I_N er den normaliserte intensiteten til analytten, I_M er den målte intensiteten i cps og I_{IS} er den målte intensiteten til internstandardens i cps. C_{IS} er konsentrasjonen av internstandardens. Konsentrasjonen av IS oppnås ved analyse av en annen metode enn LA-ICP-MS. Ødegård et al. (1998) benyttet analyseresultater for barium fra XRF på pressede vokstabletter av prøven. Deteksjongrensen for barium er satt til $10 \mu\text{g g}^{-1}$ for det utstyret som NGU-lab disponerer i dag. Mange bergartsprøver vil ha konsentrasjoner av barium ned mot denne grensen og vil derfor måtte "spikes" med t.d. bariumkarbonat og reanalyseres med XRF for å få høye nok og sikre nok verdier av IS for å kunne bruke den til å korrigere med. I tillegg medfører det en

ekstra analyseusikkerhet at barium ble analysert på pressede voks tabletter mens LA-ICP-MS analysen ble utført på lithiumtetraborattabletter.

I analyseoppsettet vi benytter i dag har vi vurdert det som en fordel å benytte et hovedelement som IS (Günter et al. 2001). Det har blitt satt opp to analysemetoder, ett for bergarter generelt hvor silisium blir benyttet som IS og ett for kalksteiner hvor kalsium blir benyttet som IS. Internstandardkonsentrasjonen, IS, oppnås da ved XRF analyse på den samme tabletten av lithiumtetraborat /prøve som blir brukt til LA-ICP-MS analysen av Th og U. For prøver hvor både silisium og kalsium ligger vesentlig lavere enn kalibreringsstandardene kan det settes opp alternative programmer hvor t.d. aluminium eller evt. sporelementer som barium, rubidium eller strontium benyttes som IS, alt etter hva XRF-analyser kan kvantifisere tilfredsstillende. De viktigste parameterene for analysemetoden for ICP-MS'en er gitt i tabell 2 og 3. Aluminium er med i analysen som en alternativ internstandard. Barium ble inkludert som en "føler" for oppdatering av analoge –counting - korreksjonsfaktoren (ACF). Normalt er det ikke nødvendig å inkludere automatisk kontroll av denne, men det var ønskelig å sette opp en metode som krevde så få manuelle kontroller som mulig underveis, slik at utreinet personell kunne betjene analysene.

Tabell 2 Metodeparametere for bergarter rike på silisium

| Tabletter2004-Th-U - Method Editor - Thermo ELEMENT | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|--------|---------|---------------|--------------------|-------------|-------------------|-------------|---------------|-------------|------------------|------------------|---------------|--------------------|-----------|----------------|------------------|---------|-------------------|
| File Edit Setup View Resolution Inference Correction Plot Help | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Resolution: Low Runs: 20 Estimated Total Time: [minutes] 00 : 00 : 40 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mode: 1 Passes: 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Method Data Inference Correction Quality Control | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Entry | Locked | Isotope | Accurate Mass | Method Mass Offset | Mass Window | Mass Range | Magnet Mass | Settling Time | Sample Time | Samples Per Peak | Segment Duration | Search Window | Integration Window | Scan Type | Detection Mode | Integration Type | IS Name | Internal Standard |
| 1 | No | Al27 | 26.9810 | 0.0050 | 100 | 26.936 - 27.026 | 26.981 | 0.300 | 0.0050 | 30 | 0.150 | 50 | 50 | EScan | Analog | Average | Si29 | |
| 2 | No | Si29 | 28.9760 | 0.0050 | 100 | 28.928 - 29.024 | 28.981 | 0.001 | 0.0050 | 40 | 0.200 | 50 | 50 | EScan | Analog | Average | Si29 | yes |
| 3 | No | Ba137 | 136.9053 | -0.0300 | 100 | 136.677 - 137.133 | 136.905 | 0.194 | 0.0050 | 30 | 0.150 | 50 | 50 | EScan | Both | Average | Si29 | |
| 4 | No | Th232 | 232.0375 | -0.0900 | 100 | 231.851 - 232.424 | 232.038 | 0.200 | 0.0100 | 40 | 0.400 | 50 | 50 | EScan | Both | Average | Si29 | |
| 5 | No | U238 | 238.0502 | -0.0900 | 100 | 237.653 - 238.447 | 232.038 | 0.001 | 0.0100 | 40 | 0.400 | 50 | 50 | EScan | Both | Average | Si29 | |
| * | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Tabell 3 Metodeparametere for bergarter rike på kalsium

| Tablet2004-Th-U-Kalk - Method Editor - Thermo ELEMENT | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|--------|-------------------------|---------------|--------------------|-----------------|-------------------|-------------|--------------|-------------|------------------|------------------|---------------|--------------------|-----------|----------------|------------------|---------|-------------------|
| File Edit Setup View Resolution Interference Correction Plot Help | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Resolution: Low Runs: 20 Estimated Total Time: [h:min:s] 00:00:44 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mode: 1 Passes: 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Method Data | | Interference Correction | | | Quality Control | | | | | | | | | | | | | |
| Entry | Locked | Isotope | Accurate Mass | Method Mass Offset | Mass Window | Mass Range | Magnet Mass | Setting Time | Sample Time | Samples Per Peak | Segment Duration | Search Window | Integration Window | Scan Type | Detection Mode | Integration Type | IS Name | Internal Standard |
| 1 | No | Al27 | 26.9810 | 0.0070 | 100 | 26.936 - 27.026 | 26.981 | 0.300 | 0.0050 | 10 | 0.050 | 50 | 50 | EScan | Analog | Average | Si29 | |
| 2 | No | Si29 | 28.9760 | 0.0090 | 100 | 28.920 - 29.024 | 26.981 | 0.001 | 0.0050 | 40 | 0.200 | 50 | 50 | EScan | Analog | Average | | yes |
| 3 | No | Ca42 | 41.9581 | 0.0100 | 100 | 41.888 - 42.028 | 41.958 | 0.039 | 0.0100 | 40 | 0.400 | 50 | 50 | EScan | Analog | Average | | |
| 4 | No | Ba137 | 136.9053 | -0.0200 | 100 | 136.677 - 137.133 | 136.905 | 0.155 | 0.0050 | 30 | 0.150 | 50 | 50 | EScan | Both | Average | Si29 | |
| 5 | No | Th232 | 232.0375 | -0.0500 | 100 | 231.651 - 232.424 | 232.038 | 0.122 | 0.0100 | 40 | 0.400 | 50 | 50 | EScan | Both | Average | Si29 | |
| 6 | No | U238 | 238.0502 | -0.0500 | 100 | 237.653 - 238.447 | 232.038 | 0.001 | 0.0100 | 40 | 0.400 | 50 | 50 | EScan | Both | Average | Si29 | |

5. KALIBRERINGSSTRATEGI/ KVALITETSKONTROLL

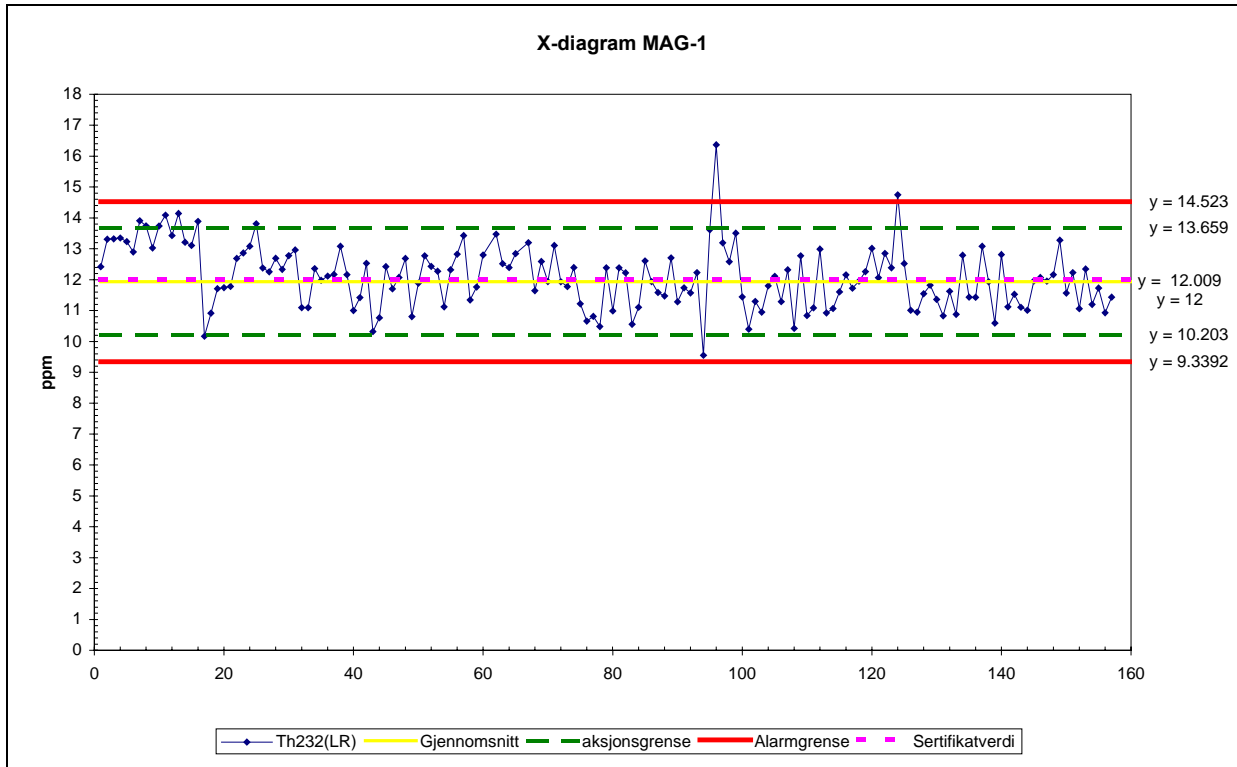
Ut fra en testkjøring av 8 internasjonale referansematerialer ble W-2, MA-N og GSP-2 valgt ut til konstruering av kalibreringskurver for thorium og uran i rutineanalysene for silisiumrike bergarter. I tillegg ble MAG-1 valgt ut som kontrollprøve (QC). Referansematerialet MA-N er levert av CNRS-SARM (Centre National de la Recherche Scientifique) og er en granitt. W-2 er en diabas som består av augitt og plagioklas med små mengder kvarts, kalifeltspat, biotitt og opake mineraler (oksider/sulfider). Referansematerialet GSP-2 består hovedsakelig av kvarts, plagioklas, mikroklin (kalifeltspat), biotitt og muskovitt. Kontrollstandarden MAG-1 er et sediment med lavt karbonatinnhold. Både W-2, GSP-2, og MAG-1 er preparert av U.S. Geological Survey (USGS). Flere detaljer om referansematerialene kan oppnås fra de respektive sertifikatene.

Tre parallelle analyser av hver av de tre standardene ble gjort fortløpende i begynnelsen av analysesekvensen. Kalibreringskurven ble konstruert automatisk av softwaren innebygd i instrumentstyringen. Etter at de tre standardene var analysert ble kontrollstandarden kjørt som en prøve og den beregnede konsentrasjonen ble automatisk sjekket mot grenseverdier innlagt i softwaren. Denne automatiske kontrollen av QC'er ble først mulig i 2002 da software versjon 2.2 ble frigitt. Testkriteriene er gjengitt i tabell 4.

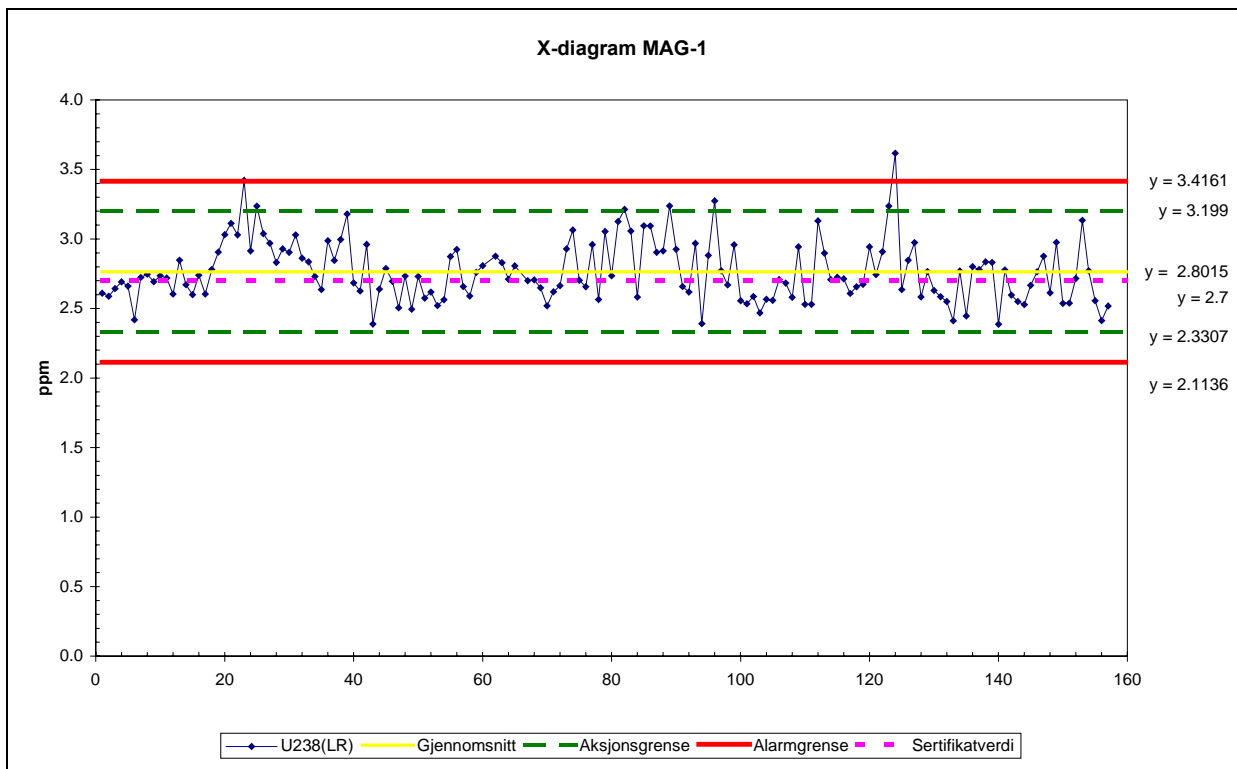
Tabell 4 Testkriterier for kvalitetskontrollprøven, QC, MAG-1

| Tabletter2004-Th-U - Method Editor - Thermo ELEMENT | | | | | | |
|---|---------|-------------------------|---------------------------|-----------------|---------------------------|------|
| File Edit Setup View Resolution Interference Correction Plot Help | | | | | | |
| Method Data | | Interference Correction | | Quality Control | | |
| Entry | Isotope | QC Active | QC Std. (-) Conc. Or % | Unit | QC Std. (+) Conc. Or % | Unit |
| 1 | Al27 | No | 0.000000 | | 0.000000 | |
| 2 | Si29 | No | 0.000000 | | 0.000000 | |
| 3 | Ba137 | No | 0.000000 | | 0.000000 | |
| 4 | Th232 | Yes | 10.330000 | ppm | 13.740000 | ppm |
| 5 | U238 | Yes | 2.410000 | ppm | 3.250000 | ppm |
| * | | | | | | |

Grenseverdiene som er valgt ligger ved aksjonsgrensene (to standardavvik) i x-diagrammene som er konstruert fra analyser av QC'en. X-diagrammene for thorium og uran er gjengitt i figur 3 og 4. Dersom analyseverdien ligger innenfor de satte grensene får man ingen melding. Ligger analyseverdien av QC'en utenfor grenseverdien blir operatøren bedt om å analysere QC'en en gang til. Dersom analyseverdien ved reanalyse fortsatt ligger utenfor grenseverdiene stopper sekvensen, man må da gå inn og finne årsaken til avviket og eventuelt re-kalibrere systemet. Ofte er det nok å vaske kontrollprøven med litt ultrarent vann. Etter å ha abladret på samme prøve flere ganger legger det seg et "støvbelegg" over prøven av abladert materiale som ikke har blitt transportert ut av prøvekammeret. Dette kan forstyrre senere analyser.



Figur 3 X-diagram for thorium, en analyse for hver tiende prøve.



Figur 4 X-diagram for uran, en analyse for hver tiende prøve.

Tilsvarende oppsett ble laget for kalsiumrike bergarter. De internasjonale referansematerialene AN-G, SGR-1 og BE-N ble brukt til konstruering av kalibreringskurver for thorium og uran. AN-G ble også benyttet til bestemmelse av deteksjonsgrenser. SGR-1, Green River Shale, er preparert av U.S. Geological Survey (USGS), mens anorthositten, AN-G, og basalten, BE-N, er preparert av CNRS (Centre de Recherches Petrographiques et Geochimiques, Nancy, Frankrike). KH, Limestone (kalkstein) preparert av ZGI, Zentrale Geologisches Institut, Berlin, Tyskland, ble benyttet som kontrollpøve (QC).

6. DETEKSJONSEGENSKAPER

Den teoretiske deteksjonsgrensene (LOD) er her basert på data for 10 suksessive målinger av referansematerialet DTS-1, som er en dunitt preparert av USGS (U.S. Geological Survey). DTS-1 inneholder $0.01 \mu\text{gg}^{-1}$ Th og $0.0036 \mu\text{gg}^{-1}$ U. Den teoretiske deteksjonsgrensen, LOD , er her beregnet som tre ganger standardavviket dividert med følsomheten S . Hvor da standardavviket er estimert fra 10 analyser av DTS-1, dvs :

$$LOD = \frac{3\hat{\sigma}}{S} \quad [2]$$

For dette analyseoppsettet ligger deteksjonsgrensen ("the limit of detection") typisk på $0.02 \mu\text{gg}^{-1}$ Th og $0.05 \mu\text{gg}^{-1}$ U. Kvantifiseringsgrensen (LLQ) er ofte definert som 10 ganger standardavviket dividert med følsomheten. Disse vil da typisk være henholdsvis 0.07 og $0.2 \mu\text{gg}^{-1}$, for thorium og uran. Tilsvarende verdier ble oppnådd for AN-G for silisiumfattige bergarter.

7. USIKKERHET

7.1 Presisjon

Presisjonsdata kan bl.a. oppnås ved gjentatte analyser av samme prøve. I denne sammenheng er det valgt å benytte data for kontrollprøven, MAG-1. Ut fra dataene gjengitt i x-diagrammene er standardavviket og det relative standardavviket, RSD, beregnet (se tabell 5).

Tabell 5 Sammendrag av resultater for kontrollprøven for en periode på ca. 2 måneder.

| Parameter | Th ²³² | U ²³⁸ |
|--|-------------------|------------------|
| Median [$\mu\text{g g}^{-1}$] | 12.09 | 2.72 |
| Standardavvik [$\mu\text{g g}^{-1}$] | 1.05 | 0.21 |
| % RSD | 8.65 % | 7.66 % |
| Antall | 154 | 155 |

Presisjonsmessig viser disse tallene et relativt standardavvik under 10 %. Siden kontrollprøven analyseres flere ganger kan det som tidligere nevnt danne seg støvbelegg over prøven (dette vil da nødvendigvis også medføre større variasjon) og det skulle derfor være rimelig å anta at den reelle presisjon er bedre enn dette.

7.2 Nøyaktighet

Kontroll av nøyaktighet kan baseres på sammenlignende laborietester (SLP) og/eller bruk av sertifiserte referansematerialer, supplert med uavhengig internt eller eksternt fremstilte kvalitetskontrollstandarder. Også her er det valgt å benytte det internasjonale referanse materialet MAG-1 for å dokumentere nøyaktigheten. Oppnådde resultater og

referanse verdier for U og Th er oppsummert i tabell 6.

Tabell 6 Analyseverdier og referanseverdi for MAG-1 (kontrollprøve). Observert verdi er medianverdi over en periode på ca. 2 måneder.

| Parameter | Th²³² | U²³⁸ |
|---|-------------------------|------------------------|
| Median [$\mu\text{g g}^{-1}$] | 12.09 | 2.72 |
| Antall | 154 | 155 |
| <i>Ref. verdi</i> [$\mu\text{g g}^{-1}$] | 12 | 2.7 |
| <i>Absolutt feil</i> [$\mu\text{g g}^{-1}$] | 0.09 | 0.02 |
| <i>Relativ feil</i> | 0.75 % | 0.92 % |

Resultatene i tabell 6 indikerer at nøyaktigheten er god da den relative feilen (avvik fra referanseverdi er under 1 % for både Th og U).

7.3 Usikkerhetskilder

I denne sammenheng vurderes følgende kilder til usikkerheten

- Prøvepreparering
- Kalibrering
- Korreksjon for glødetap
- Analysepresisjon

Prøvepreparering

Det antas at de vesentligste bidragene til usikkerhen under prøveprepareringen oppstår under veiing og i smelteprosessen. Det veies inn 0.6 gram prøve og 4.2 gram flux (tetraborat).

Usikkerhetsbidraget fra denne operasjonen kan bestemmes ut fra følgende målefunksjon :

$$X_i = \frac{w_p}{w_{Flux} + w_p} \quad [3]$$

her er da X_i tynningsforholdet, w_p er innvekt prøve og w_{flux} er innvekt flux. Usikkerheten i X_i kan uttrykkes ved totaldifferensialet av likning [3], som da gir :

$$\Delta X_i = \sqrt{\left(\frac{\partial X}{\partial w_p}\right)^2 \Delta w_p^2 + \left(\frac{\partial X}{\partial w_{Flux}}\right)^2 \Delta w_{Flux}^2} = \sqrt{\left(\frac{w_{Flux}}{(w_{Flux} + w_p)^2}\right)^2 \Delta w_p^2 + \left(\frac{w_p}{(w_{Flux} + w_p)^2}\right)^2 \Delta w_{Flux}^2} \quad [4]$$

Dersom veifeilen antas å være 0.0005 g og 0.002 g for hhv. prøve og flux, resulterer dette i en relativ feil på 0.09 %. Dette bidraget anses å være lite i forhold til den totale feilen knyttet til prøveprepareringen. Derfor inkluderes den ikke i beregningen av den totale usikkerheten.

Usikkerheten i selve smeltingen med tetraborat er tidligere beregnet for hovedelementer hvor den da var i størrelsesorden 1 % relativ. Det antas her at den relative feilen for Th og U også er i samme størrelsesorden, derfor antas det at :

$$\left(\frac{\sigma_{Prep.}}{C_i}\right) = 0.01 = 1\% \quad [5]$$

Kalibrering

I dette omfattes usikkerhet i kalibreringskurven (stigningstallet) og usikkerhet i referansematerialene som benyttes til kalibrering (kalibreringsstandardene). Forenklet sett kan usikkerheten fra kalibreringskurve/regresjonen knyttes til usikkerheten i kurveparametrene (stigningstall). Dette kan uttrykkes :

$$(\Delta C_i)_{\text{Regresjon}} \approx \frac{Y_i}{S^2} \cdot \Delta S \Leftrightarrow \left(\frac{\Delta C_i}{C_i} \right)_{\text{Regresjon}} \approx \frac{\Delta S}{S} \quad [6]$$

Tabell 7 Eksempel på kalibreringsdata for U. Usikkerheten i referanseverdi (standard usikkerhet) tatt fra sertifikat for MA-N (dividert på 2 da i sertifikat oppgitt som 95% konfidensintervall)

| ID | Normalisert intensitet (Y_i) | C_U [$\mu\text{g/g}$] | Standard usikkerhet (ΔC [$\mu\text{g/g}$]) |
|-------|----------------------------------|---------------------------|---|
| DTS-1 | 0.64 | 0.0036 | |
| DTS-1 | 0.67 | 0.0036 | |
| DTS-1 | 2.19 | 0.0036 | |
| W-2 | 20.35 | 0.53 | |
| W-2 | 20.80 | 0.53 | |
| MA-N | 539.36 | 12.5 | 0.75 |
| MA-N | 560.16 | 12.5 | 0.75 |
| MA-N | 562.35 | 12.5 | 0.75 |

Regresjonsanalyse (rett linje)

| | Koeffisient | Standard usikkerhet (σ_s) | Rel. usikkerhet (σ_s/S) |
|--------------------------|-------------|------------------------------------|----------------------------------|
| Stigningstall (S) | 44.35 | 0.45 | 1.01 % |

Tabell 8 Eksempel på kalibreringsdata for Th. Standard usikkerhet tatt fra sertifikat for MA-N (dividert på 2 da i sertifikat oppgitt som 95% konfidensintervall) og sertifikat for GSP-2.

| ID | Normalisert Intensitet (Y_i) | C_{Th} [$\mu\text{g/g}$] | Standard Usikkerhet (ΔC [$\mu\text{g/g}$]) |
|-------|----------------------------------|------------------------------|---|
| DTS-1 | 0.52 | 0.01 | |
| DTS-1 | 0.53 | 0.01 | |
| DTS-1 | 0.86 | 0.01 | |
| MA-N | 47.51 | 1.4 | 0.15 |
| MA-N | 48.15 | 1.4 | 0.15 |
| MA-N | 48.24 | 1.4 | 0.15 |
| GSP-2 | 3318.06 | 105 | 8 |
| GSP-2 | 3541.24 | 105 | 8 |
| GSP-2 | 3607.61 | 105 | 8 |

Regresjonsanalyse (rett linje)

| | Koeffisient | Standard usikkerhet (σ_s) | Rel. usikkerhet (σ_s/S) |
|--------------------------|-------------|------------------------------------|----------------------------------|
| Stigningstall (S) | 33.22 | 0.55 | 1.65 % |

Her er da C konsentrasjon, Y intensitet (normalisert) og S stigningstallet. Den relative feilen for stigningstallet, S , er typisk 1-2 %, se tabell 7 og 8. Den totale usikkerhet fra kalibrering fremkommer ved å kombinere usikkerhet i kalibreringskurve og kalibreringsmateriale (dvs. usikkerhet i referansekonsentrasjon), se likning [7]. For å få et mål på dette velges det her å kun vurdere bidraget fra den høyeste standarden som inngår i kalibreringen, da det er denne som har mest innflytelse på stigningstallet. Usikkerhetsdata for selve kalibreringsmaterialet sees fra tabell 7 og 8, og de relative bidragene er da hhv. 6.0 % for Th og 7.6 % for U.

$$\left(\frac{\sigma_{kal}}{C}\right)_{Kal} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{\text{Ref. konsentrasjon}}}{C_{\text{Ref. konsentrasjon}}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_S}{S}\right)^2} \quad [7]$$

Glødetapskorreksjon

Korreksjon for glødetap (LOI) gjøres i hht. følgende relasjon :

$$C_i^{korr} = C_i^{ukorr} \cdot \left[\frac{100 - \%GITap}{100}\right] = C_i^{ukorr} \left[1 - \frac{LOI}{100}\right] \quad [8]$$

Usikkerhetsbidraget fra LOI kan da uttrykkes :

$$\Delta C_i^{korr} = C_i^{ukorr} \frac{\Delta LOI}{100}$$

$$\Downarrow$$

$$\left(\frac{\sigma_{\text{Gl.taps korr}}}{C_i}\right) = \frac{\Delta C_i}{C_i} = \left(\frac{LOI}{100 - LOI}\right) \cdot \frac{\Delta LOI}{LOI} \quad [9]$$

Eksempel

For et glødetap på 1 % og med antagelse om en relativ feil på 1% i glødetap (*LOI*) vil dette bidraget bli (jfr. likning 10) :

$$\left(\frac{\Delta C_i}{C_i} \right)_{\text{Gl.taps.korr.}} = \left(\frac{1}{100-1} \right) \cdot 0.01 = 0.0001 = 0.01 \% \quad [10]$$

Analysepresisjon

Analysepresisjonen er sammensatt av flere kilder som f.eks. ren instrumentell presisjon og instrumentell drift. Det er her valgt å ikke studere de enkelte delkildene men heller å se på det totale bidraget. Et godt mål på dette vil være presisjonsdata for kontrollprøven.

Total usikkerhet/rapportert usikkerhet

Den totale usikkerheten kan beregnes ved å kombinere de ulike feilkildene. Beregningene forenkles videre ved at det antas at den relative usikkerheten er konstant mhp. konsentrasjon.

Matematisk kan dette da uttrykkes :

$$\begin{aligned} \sigma_{Total} &= \sqrt{\sigma_{\text{Prep}}^2 + \sigma_{\text{Kalibrering}}^2 + \sigma_{\text{Gl.tap.korr.}}^2 + \sigma_{\text{Presisjon}}^2} \\ &\quad \Downarrow \\ \left(\frac{\sigma_{Total}}{C_i} \right) &\approx \sqrt{\left(\frac{\sigma_{\text{Prep}}}{C_i} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\text{Kalibrering}}}{C_i} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\text{Gl.tap.korr.}}}{C_i} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\text{Presisjon}}}{C_i} \right)^2} \end{aligned} \quad [11]$$

Usikkerhetsbudsjetter for U og Th er oppsummert i tabell 9 og 10.

Tabell 9 Usikkerhetsbudsjett for U

| Kilde | | Relativt Bidrag | 100(σ/C_i) |
|---------------------------|------------------|-----------------|---------------------|
| <i>Preparering</i> | | | |
| | Veiefeil | 0.09 % | |
| | Smelting | 1.00 % | |
| | Kombinert | | 1.00 % |
| <i>Kalibrering</i> | | | |
| | Kurve | 1.01 % | |
| | Referanse verdi | 6.00 % | |
| | Kombinert | | 6.08 % |
| <i>Gl.Taps.korreksjon</i> | | | |
| <i>Presisjon</i> | | | |
| | | | |
| Total kombinert | | | 9.8 % |

Tabell 10 Usikkerhetsbudsjett for Th

| Kilde | | Relativt Bidrag | 100(σ/C_i) |
|---------------------------|------------------|-----------------|---------------------|
| <i>Preparering</i> | | | |
| | Veiefeil | 0.09 % | |
| | Smelting | 1.00 % | |
| | Kombinert | | 1.00 % |
| <i>Kalibrering</i> | | | |
| | Kurve | 1.65 % | |
| | Referanse verdi | 7.62 % | |
| | Kombinert | | 7.80 % |
| <i>Gl.Taps.korreksjon</i> | | | |
| <i>Presisjon</i> | | | |
| | | | |
| Total kombinert | | | 11.7 % |

Som nevnt under pkt. 7.1. er det å forvente at den beregnede usikkerheten for presisjon er noe for høy pga. støvbelegg mm. Basert på dette og data i tabell 9 og 10 vurderes det som at den totale usikkerheten er $\pm 10\%$ relativ for både U og Th. Denne usikkerheten er da på 68% nivå eller en dekningsfaktor på 1 (95 % nivå oppnås ved å multiplisere med 2).

8. ANVENDELSE

Bulk analyse av bergartsprøver med hensyn på U og Th er viktig med tanke på :

- i) problematikk rundt radon i hus
- ii) grunnvarme
- iii) petrogenese av bergartsenheter.

Under følger en kort diskusjon rundt disse temaene for å illustrere behovet for denne typen analyser, også på bergarter med lave U og Th konsentrasjoner.

8.1 Radon i hus

Alle bergarter består av varierende mengder naturlig radioaktive grunnstoffer, blant annet U og Th. Gjennom spalting av uran oppstår den radioaktive gassen radon, som over tid kan føre til økt risiko for lungekreft når den trenger inn i bygninger med lite ventilasjon. I følge Statens strålevern kan radon i norske hus være årsak til mellom 5 og 15 prosent av alle tilfeller av lungekreft i befolkningen. Dette tilsvarer mellom 100 og 300 årlige tilfeller. Norge er et av de landene i verden med de høyeste radonkonsentrasjonene i inneluft, noe som hovedsaklig skyldes geologiske forhold, klima og bygningskonstruksjon.

De høyeste konsentrasjonene av uran finnes i områder med uranrike alunskifre og granitter. Slike områder kan effektivt identifiseres gjennom bulkanalyser av U, som beskrevet i denne rapporten, og kan kombineres med andre metoder, som for eksempel, detaljert kartlegging fra fly i lav høyde. NGU jobber med å identifisere områder med forhøyet, naturlig radioaktiv stråling fra berggrunn og løsmasser, hovedsaklig i det tett befolkede Østlandsområdet. Analysemetoden som er beskrevet her vil være et viktig bidrag videre i dette arbeidet.

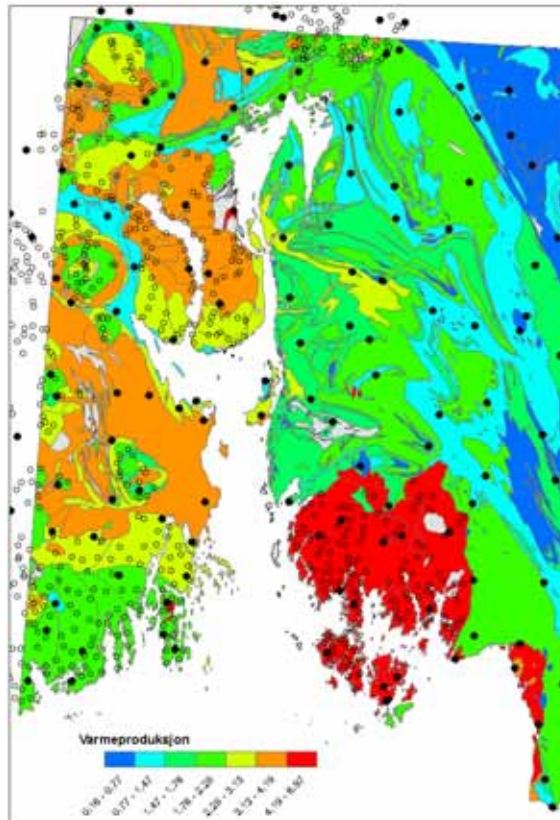
8.2 Grunnvarme

Bruken av grunnvarme som en fornybar energikilde er i fremmarsj. Varmen som utnyttes kommer fra to kilder: soloppvarming og spalting av radioaktive isotoper (^{235}U , ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K) i bergarten, noe som produserer varme. Vi vil bare se på sistnevnte varmekilde her. Mengden varme (A , $\mu\text{W}/\text{m}^3$) som produseres er proporsjonal med konsentrasjonen av radioaktive isotoper i bergarten, og kan beregnes ut i fra formelen (Rybach, 1988):

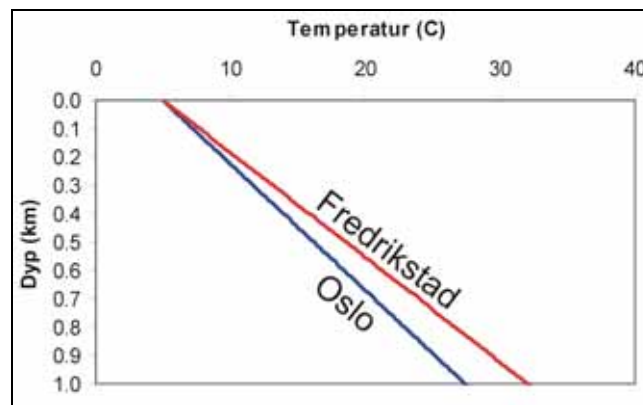
$$A = 10^{-5} \rho (9.52C_U + 2.56C_{Th} + 3.48C_K) \quad [12]$$

der ρ er tetthet (kg/m^3), C_U og C_{Th} er konsentrasjon av uran og thorium i μgg^{-1} , og C_K er konsentrasjon av kalium i vektprosent. Varmeproduksjonen i en bergart har stor innvirkning på temperaturgradienten. I et område der bergartene har høy varmeproduksjon vil en få en forhøyet

temperaturgradient i forhold til områder der bergartene har lavere varmeproduksjon. Byene Fredrikstad og Sarpsborg ligger over Iddefjordgranitten i den sørlige delen av Østfold. Denne granitten har et høy innhold av U og Th, og derfor en relativt høy varmeproduksjon på $6 \mu\text{W}/\text{m}^3$. Oslo derimot ligger i et område med Kambro-Silurske sedimenter med en varmeproduksjon på bare $2 \mu\text{W}/\text{m}^3$, figur 5. Denne forskjellen betyr at temperaturgradienten i Fredrikstad og Sarpsborg vil være ca. $5^\circ\text{C}/\text{km}$ høyere enn i Oslo, figur 6, noe som har stor betydning for potensialet til grunnvarme som en alternativ energikilde i ulike områder.



Figur 5 Varmeproduksjonskart for Oslo-området. Fylte sirkler: prøver analysert for U og Th med metoden beskrevet her; tomme sirkler: prøver analysert med andre metoder.



Figur 6 Beregnet temperaturprofil for Oslo og Fredrikstad, basert på varmeproduksjonskartet i figur 5.

8.3 Bergartspetrogenese

Tektoniske prosesser som for eksempel fjellkjededannelse og kontinental rifting kan forårsake en redistribusjon av enkelte element, noe som igjen vil gi en differensiert skorpe (Sandiford et al., 2002). Tidligere undersøkelser har særlig fokusert på mobilisering av U og Th på grunn av disse elementenes innvirkning på varmeproduksjon, og derfor også varmestrøm i jordskorpa (Heier og Adams, 1965). Det er allment akseptert at den nedre delen av jordskorpa har en mer mafisk sammensetning og har lavere konsentrasjoner av en del element, blant annet U og Th, enn øvre deler av jordskorpa. Dette er likevel en grov forenkling, og flere studier viser et mer komplekst bilde (Ashwal et al., 1987). I Norge finner vi flere steder bergartsenheter som antas å representere dype deler av jordskorpa, skjøvet opp under orogene prosesser. Undersøkelser i Norge vil derfor kunne bli et viktig bidrag til å bedre forståelsen av differensiasjon av jordskorpa. Nøyaktige analyser av U og Th i bergarter der konsentrasjonene av disse elementene er lave er nødvendige for slikt arbeid.

9. KONKLUSJON

Bulk analyser av thorium og uran i bergarter nedsmeltet med litiumtetraborat er en metode som kan tilbys på rutinebasis ved NGU-lab i dag, men siden analysene kontaminerer instrumentet kan de bare tilbys i deler av året.

Gode deteksjons- og kvantifiseringsgrenser er dokumentert. Kvantifiseringsgrensene er henholdsvis 0.07 og 0.2 $\mu\text{g g}^{-1}$, for thorium og uran. Metoden er utarbeidet med et fleksibelt valg av indrestandard (IS) som kan tilpasses den enkelte bergart. Basert på usikkerhetsbudsjett er den totale usikkerhet for analysene beregnet til $\pm 10\%$ relativ (1 σ nivå) for både U og Th.

Analyseoppsettet er robust slik at nærmest "hvem som helst" kan utføre analysene etter at instrumentet er klargjort.

Ved analyse av litiumtetraborat tabletter blir instrumentet kontaminert av spesielt litium og bor. Det må benyttes eget slangesystem og eget blandekammer for Ar-He. I tillegg må man ha dedikerte coner (samplere og skimmer) og en egen injektor. Analysene er ikke forenlige med analyse for eksempel kvarts hvor analyse av litium og bor er viktig. Vanligvis må man skifte ekstraksjons linsen som er laget av grafitt for å få bakgrunnen ned tilstrekkelig.

10. REFERANSER

M. Ødegårds, S.H. Dundas, B. Flem, A. Grimstvedt, *Fresenius J. Anal. Chem.* 362, pp 477-482 (1998)

A.A. van Heuzen, *Spectrochim. Acta B. At. Spectro.* 46 (14), pp. 1803-1817 (1991)

W.T. Perkins, N.J.G. Pearce and T.E. Jeffries, *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 57, pp. 475-482 (1993).

A.M.Grimstvedt, B.Nilsen., B.I.Vongraven, NGU-Labs kvalitetssystem, NGU-SD 2.3: XRF-ANALYSE HOVED-ELEMENTER ver. 4 (2004)

D. Günter, A. Quandt, R. Wirz. H. Cousin, V.J. Dietrich, *Mikrochim. Acta* 136, 101-107 (2001)

L. Rybach, L. Determination of heat production rate. In Haenel, R., Rybach, L. & Stegena, L. (eds.), *Handbook of Terrestrial Heat-Flow Determination*, 125-142. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1988)

Sandiford, M., McLaren, S. & Neumann, N. Long-term thermal consequences of the redistribution of heat-producing elements associated with large-scale granitic complexes. *Journal of Metamorphic Geology* 20, 87-98 (2002)

Heier, K. S. og Adams, J. A. S. Concentration of radioactive elements in deep crustal material. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 29, 53-61 (1965)

Ashwal, L. D., Morgan, P., Kelley, S. A. & Percival, J. A. Heat production in an Archean crustal profile and implications for heat flow and mobilization of heat-producing elements. *Earth and Planetary Science Letters* 85, 439-450 (1987)