



Détermination de la teneur des éléments dysprosium, europium, gadolinium, praséodyme, samarium et lanthane dans la roche étalon « granite GS-N » par activation neutronique

A.M.G. FIGUEIREDO *, S. MAY ** et G. PINTE **

* Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Comissão Nacional de Energia Nuclear, Caixa Postal 11049, São Paulo, SP, Brésil

** Commissariat à l'Energie Atomique — IRDI/DERDCA/DCAEA, Laboratoire d'Analyse par Activation Pierre Sûre, C.E.N.-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex

SUMMARY

Determination of the concentration values of dysprosium, europium, gadolinium, praseodyme, samarium and lanthane in the standard rock « GS-N » by neutron activation analysis.

Neutron activation analysis of the standard rock « GS-N » has been carried out and the concentration values of six rare earth elements (REE) (Dy, Eu, Gd, Pr, Sm and La) have been determined. In order to eliminate interferences, a chemical process to separate these elements prior to irradiation has been performed, by retaining the interfering elements (U, Fe, Co, Mn, Na) in a Dowex 1, X8 column.

In some cases, a radiochemical separation by coprecipitation of the rare earths with a calcium fluoride precipitate was necessary. REE were quantitatively determined by gamma-ray spectrometry with a Ge(Li) detector. The results obtained were compared with literature values.

Key-words : Neutron activation analysis. Rare earths elements. Geo-standards. Chemical separation. Gamma-spectrometry.

RÉSUMÉ

Les données de la littérature scientifique concernant les teneurs de certaines terres rares dans la roche étalon GS-N montrent des divergences. Pour lever les incertitudes sur les teneurs en dysprosium, europium, gadolinium, praséodyme, samarium et lanthane, la technique d'analyse par activation neutronique avec préséparation a été utilisée.

Après fusion alcaline de la roche et reprise acide, les éléments interférants (U, Fe, Co, Mn, Na) sont éliminés, avant irradiation neutronique, par passage sur résine Dowex, 1, X8 qui retient ces éléments.

Après irradiation, les terres rares sont déterminées quantitativement par spectrométrie gamma. Les résultats obtenus sont comparés à ceux de la littérature, ce qui permet d'infirmier ou de confirmer certaines valeurs publiées.

Mots-clés : Analyse par activation neutronique. Terres rares. Géostandards. Séparation chimique. Spectrométrie gamma.

INTRODUCTION

La technique d'analyse par activation neutronique pour le dosage des terres rares est pratiquée couramment, car la connaissance de la teneur de ces éléments dans les échantillons géologiques peut fournir des informations importantes sur les conditions physico-chimiques existantes pendant la formation de ces roches.

Dans la pratique, on utilise un étalon multiélémentaire constitué d'une roche de référence dont l'analyse a été effectuée par de nombreux laboratoires. Actuellement, une des roches de référence les plus utilisées est le granite GS-N [1].

Les différentes publications donnent des résultats concordants pour les teneurs de la plupart des terres rares; cependant, pour quatre d'entre elles parmi les plus importantes, l'accord est loin d'être parfait [2,3,4,5]. Ce sont l'euporium, dont les valeurs signalées peuvent différer de 20 %, le praséodyme, le gadolinium et le dysprosium, pour lesquels on

Manuscrit reçu le 30 juin 1986; manuscrit modifié reçu le 28 octobre 1986, accepté le 20 novembre 1986.

observe dans la littérature des variations de concentration pouvant atteindre un facteur 10.

Dans le présent travail, on a déterminé ces quatre éléments, ainsi que le lanthane et le samarium, en utilisant une technique de préséparation avant irradiation neutronique. Pour le dosage du gadolinium, et dans certains cas, celui du dysprosium et du praséodyme, une deuxième séparation, après irradiation, par fixation sur fluorure de calcium est nécessaire. Les terres rares sont déterminées quantitativement par spectrométrie gamma, en utilisant un détecteur Ge(Li).

Les résultats sont comparées à ceux obtenus par d'autres chercheurs.

MODE OPÉATOIRE POUR LA PRÉSÉPARATION CHIMIQUE

Le mode opératoire utilisé pour la préséparation chimique est celui établi par May et Pinte [6] qui peut être résumé par 3 étapes successives :

- fusion alcaline de la roche et reprise acide,
- chromatographie sur résine Dowex 1, X8 qui retient l'uranium,
- les terres rares éluées sont coprécipitées avec de l'aluminium entraîneur sous forme d'hydroxyde d'aluminium.

Pour connaître le rendement chimique, la radioactivité du radioisotope ^{140}La est mesurée à la fois sur la roche GS-N non traitée (mesure directe) et sur deux échantillons traités selon le processus de séparation utilisé. La valeur du rendement chimique est de $88 \pm 6\%$ et correspond à la valeur déterminée auparavant ($85 \pm 5\%$) [6]. Les valeurs des « blancs », c'est-à-dire, les valeurs obtenues sans introduction de roche à la fusion alcaline sont négligeables par rapport aux valeurs trouvées.

Préparation des étalons

On a préparé, par dissolution des oxydes dans HNO_3 7 M, des solutions de concentration 100 $\mu\text{g/mL}$ environ des éléments Eu, Gd, Pr, Dy et Sm.

La solution de La est préparée à partir du sel $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La teneur en La dans le sel est déterminée par gravimétrie (précipitation de l'oxalate de lanthane) selon le processus établi par Charlot [7].

Pour l'irradiation, on prélève 100 μL de chaque solution qui sont versés dans un petit conteneur en polyéthylène, scellé ensuite à chaud.

Irradiations et mesures

Les irradiations neutroniques ont été réalisées dans les réacteurs Orphée et Osiris du CEN-Saclay, à l'aide des convoyeurs hydrauliques et pneumatiques reliant le Laboratoire Pierre Sûr à ces réacteurs.

Le précipité sec d'hydroxyde d'aluminium renfermant les terres rares et les étalons des éléments recherchés sont irradiés ensemble dans le même dispositif d'irradiation.

Pour doser les éléments de périodes courtes, les irradiations sont effectuées dans le réacteur Orphée, dans un débit de fluence neutronique de $2 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, pendant 2 minutes et dans le réacteur Osiris, dans un débit de fluence neutronique de $2 \times 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, pendant 1 minute.

Quelques échantillons ont été réirradiés dans le réacteur Osiris, pendant 2 heures, dans le même flux neutronique pour doser les éléments de périodes longues.

La détermination des radionucléides est effectuée par spectrométrie gamma à l'aide d'un ensemble de mesures muni d'un détecteur Ge(Li) ayant une résolution de 2 keV sur la raie de 1332 keV du Cobalt 60.

Les caractéristiques nucléaires des éléments recherchés sont données dans le tableau I.

TABEAU I. — Caractéristiques nucléaires des éléments recherchés.

TÁBLE I. — Nuclear data of the investigated elements.

Elément	Radionucléide	Période	Raie Gamma Principale (keV)
La	^{140}La	40,3 h	1 595,4
Pr	^{142}Pr	19,2 h	1 575,5
Sm	^{153}Sm	47,1 h	103,2
Eu (1)	$^{152\text{m}}\text{Eu}$	9,3 h	841,5 et 963,3
Eu (2)	^{152}Eu	12,2 a	1 407,5
Dy	^{165}Dy	2,3 h	94,6
Gd	^{153}Gd	236 j	97,5

Pour les échantillons soumis aux irradiations courtes, trois séries de comptages sont échelonnées dans le temps :

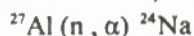
- la première, après un temps de décroissance de 2 heures permet la mesure du radioisotope ^{165}Dy ;
- la deuxième est réalisée 24 heures après la sortie de pile. Dans ces conditions, on identifie les radioéléments $^{152\text{m}}\text{Eu}$ et ^{142}Pr ;
- la troisième, après un temps de décroissance de 7 à 10 jours, permet de doser les radioisotopes ^{140}La et ^{153}Sm ;
- pour doser le radionucléide ^{153}Gd , le comptage est réalisé 2 mois après la sortie de pile (irradiation longue).

Les teneurs en terres rares sont calculées en comparant l'intensité des émissions gamma caractéristiques dans la roche analysée et dans les étalons.

Interférences

Pour doser les radioisotopes de période courte, c'est-à-dire, le ^{165}Dy et le ^{142}Pr , les échantillons irradiés dans le réacteur Osiris subissent une

deuxième séparation des terres rares, après irradiation, pour éliminer l'interférence du radioisotope ^{24}Na , produit par l'aluminium, selon la réaction :



Le mode opératoire consiste à coprecipiter les terres rares et le fluorure de calcium, selon les séquences suivantes :

1. $\text{Al}(\text{OH})_3$ irradié + eau régale (5 mL HCl conc. + 2 mL HNO_3 conc.) + 1 mL H_2SO_4 conc. → amener à fumées blanches.
2. Sol. + 10 mL H_2O + 2 mL HF conc. + 500 mg CaF_2 → agiter 5 minutes.
3. Sol. + 50 mL H_2O → agiter.
4. Filtrer sur filtre démontable muni d'un filtre Millipore et rincer à l'eau.

Ce même processus est appliqué pour la détermination du gadolinium en vue d'éliminer l'interférence du ^{233}Pa , provenant du ^{232}Th (^{153}Gd : raies à 97,5 keV et 103,1 keV; ^{233}Pa : raies à 98,4 keV et 103,6 keV).

Dans ce cas, l'étalon qui est une solution irradiée de l'élément recherché, subit le même traitement chimique que la roche.

Mesures du rendement chimique de la séparation après irradiation (rétention des terres rares sur CaF_2)

En utilisant le radionucléide ^{140}La comme traceur, on a suivi les différentes étapes du processus de séparation après l'irradiation, dans le but de déterminer le rendement chimique. Pour cela, on met en œuvre la technique de coprecipitation des terres

rares sur $\text{Al}(\text{OH})_3$, suivie du processus de rétention des terres rares (La, dans ce cas particulier) sur CaF_2 .

Les résultats obtenus sont donnés dans le *tableau II*.

Il faut signaler que les phases liquides ont été amenées à sec pour éviter les erreurs de géométrie de comptage.

Les résultats du *tableau II* montrent que le rendement est satisfaisant, avec une récupération d'environ 90 % de lanthane sur le précipité de CaF_2 .

TABLEAU II. — Rendements des séparations chimiques.

TABLE II. — Radiochemical yields.

Etape	Phase	Activité	La (%)
Précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_3$	Solide ($\text{Al}(\text{OH})_3$)	5 850	98,3
	Liquide (CaF_2)	91	1,5
Rétention sur CaF_2	Solide	5 359	90,1
	Liquide (filtré)	272	4,6

Traceur : ^{140}La . Masse de l'élément : 10 μg . Activité initiale : 5 948 cpm.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les résultats obtenus dans le présent travail, ainsi que ceux donnés par d'autres chercheurs [1,2,3,4,5], sont résumés dans le *tableau III*.

On constate que les teneurs en éléments Eu et Sm

TABLEAU III. — Résultats d'analyse de la roche GS-N (en $\mu\text{g/g}$).

TABLE III. — Rare-earth elements content in rock GS-N ($\mu\text{g/g}$).

Eléments						
Echantillon	Dy	Eu	Pr	La	Sm	Gd ^(a)
1	2,83	1,71	19,0	70,6	7,72	—
2	3,61	2,03	20,2	77,2	7,15	4,7
3	2,93	2,07	—	82,0	7,94	3,9
4	—	1,70	—	80,0	7,92	5,7
5	—	1,58	—	78,6	7,64	5,3
6	—	1,44	—	82,9	7,92	5,4
7	2,18	1,26	17,8	79,4	7,39	—
8	2,29	1,27	15,2	80,0	8,47	—
	2,94 ^(a)		17,3 ^(a)			
9	—	—	—	76,5	—	—
10	—	—	—	83,2	—	—
11	1,79	1,43	—	—	8,11	—
12	1,73	1,38	—	—	8,66	—
Moyenne	2,5 ± 1,3	1,6 ± 0,6	17 ± 5	79 ± 7	8 ± 1	5,0 ± 1,4
Réf. 1	—	1,7	—	75	8,2	—
Réf. 2	22 ± 4	1,3 ± 0,1	1,8 ± 0,1	69 ± 5	7,1 ± 0,2	27 ± 3
	26 ± 3	1,3 ± 0,2	1,8 ± 0,2	70 ± 1	7,9 ± 0,3	28,0 ± 0,9
Réf. 3	4,40	1,63	14,2	74,6	8,0	5,6
Réf. 4	—	1,8 ± 0,2	—	—	—	3,4 ± 0,5
Réf. 5	—	1,8 ± 0,1	—	75 ± 2	7,2 ± 1,8	5,4 ± 0,5

(—) mesures non réalisées

(a) avec séparation de CaF_2 après irradiation.

s'accordent bien avec les valeurs données dans d'autres publications, mais la teneur en La est légèrement plus forte.

Pour les éléments Dy, Pr et Gd on trouve un fort écart entre les valeurs obtenues et les valeurs données par Meloni *et al.* [2].

La teneur de Gd déterminée dans la roche GS-N correspond aux valeurs données par Potts *et al.* [3] et Church [5].

La teneur de Pr correspond à la valeur donnée par Potts *et al.* [3].

La teneur en Dy est un peu inférieure à la valeur donnée par Potts *et al.* [3].

Les travaux de Meloni *et al.* [2] donnant les valeurs les plus récentes avant les nôtres, une grande incertitude pouvait peser sur les concentrations réelles de ces trois éléments.

CONCLUSION

L'analyse par activation neutronique appliquée au dosage des terres rares dans la roche étalon GS-N

s'est révélée particulièrement utile pour lever l'incertitude sur certaines valeurs des éléments praséodyme, dysprosium et gadolinium. Nos travaux ont confirmé des valeurs anciennes déjà signalées et infirmé certaines valeurs plus récentes.

La méthode a apporté une contribution intéressante dans l'affinage des valeurs des terres rares dans la roche étalon GS-N.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] GOVINDARAJU (K.). — *Geostandards Newsletter*, 1984, 8 (2), 173-206.
- [2] MELONI (S.), ODDONE (M.), CECCHI (A.), POLI (G.). — *Radioanal. Chem.*, 1982, 71, (1,2), 429-446.
- [3] POTTS (P.J.), THORPE (O.W.), WATSON (J.S.). — *Chem. Geol.*, 1981, 34, 331-335.
- [4] PAL (S.), TERRELL (D.J.). — *Geostandards Newsletter*, 1978, 2 (2), 187-197.
- [5] CHURCH (S.E.). — *Geostandards Newsletter*, 1981, 5 (2), 133-160.
- [6] MAY (S.), PINTÉ (G.). — *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1984, 81, (2), 273-281.
- [7] CHARLOT (G.). — *Chimie analytique quantitative*, Tome II, Masson, Paris, 6^e ed., 1974, p. 539.