



22 a 27 de abril de 1990

ANAIS - PROCEEDINGS

DETERMINAÇÃO DE TERRAS RARAS EM ROCHAS URANÍFERAS PELO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NEUTRONS

Ana Maria Graciano Figueiredo
Mitiko Saiki

Divisão de Radioquímica
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP

SUMÁRIO

A presença do elemento urânio constitui uma das interferências na análise por ativação de terras raras, devido à contribuição dos produtos de fissão do ^{235}U , bem como devido à interferência dos fotopicos do ^{239}Np . Os radioisótopos ^{140}La , ^{141}Ce , ^{143}Ce , ^{147}Nd e ^{153}Sm comumente usados na análise por ativação dos elementos correspondentes são também produzidos como produtos de fissão.

No presente trabalho, o método instrumental de análise por ativação com neutrons, seguido de espectrometria de raios gama de alta resolução, foi aplicado na determinação de terras raras, U e Th, em diversos tipos de rochas, como zirconita, xenotima, tantalita e outras com teores relativamente altos de urânio.

Os fatores de correção devidos à contribuição dos produtos de fissão ^{140}La , ^{141}Ce , ^{143}Ce , ^{147}Nd e ^{153}Sm foram determinados irradiando-se padrões dos elementos terras raras com um padrão de urânio natural, e foram concordantes com aqueles apresentados na literatura.

ABSTRACT

Uranium is an important interference in the determination of rare earth elements by neutron activation analysis, due to the contribution from fission products of ^{235}U and to the photopeaks of ^{239}Np . Radioisotopes such as ^{140}La , ^{141}Ce , ^{143}Ce , ^{147}Nd and ^{153}Sm , which are often used in the analysis of their corresponding elements, are common fission products.

In the present work, instrumental neutron activation analysis followed by high resolution gamma spectrometry was applied to the determination of rare earth elements, U and Th in several uraniumiferous rocks such as zircon, xenotime, tantalite and other rocks with high concentration of uranium.

The correction factors due to the contribution from the fission products ^{140}La , ^{141}Ce , ^{143}Ce , ^{147}Nd and ^{153}Sm were determined by irradiating rare earth standards with a natural uranium standard. The obtained values were in good agreement with published ones.

1. INTRODUÇÃO

O método de análise por ativação com neutrons tem sido muito utilizado para a determinação de elementos terras raras (ETR) em amostras geológicas, tanto para fins de investigação científica, como para prospecção de minérios. Este método apresenta alta sensibilidade e elevadas precisão e exatidão para a determinação dos ETR (1,2), porém a presença do elemento urânio constitui uma interferência importante na análise, devido à formação dos produtos de fissão do ^{235}U , assim como devido à interferência dos fotopicos do ^{239}Np . Os radioisótopos ^{140}La , ^{141}Ce , ^{143}Ce , ^{147}Nd e ^{153}Sm , utilizados para a análise por ativação dos elementos correspondentes, são também produzidos na fissão do urânio (3,4).

A ocorrência desta interferência depende do teor de urânio, das condições de irradiação, do tempo de resfriamento e da relação entre a concentração do lantanídeo a ser determinado e a de urânio na amostra.

Nos últimos anos, alguns autores têm estudado o problema das interferências da fissão de urânio com maior atenção (5,6) e, na literatura recente, encontram-se cálculos teóricos e experimentais sobre o nível de formação de elementos como La, Ce, Nd, Sm, Ba, Zr e Mo pela fissão do urânio com neutrons térmicos e epitérmicos (3,7).

A determinação dos ETR por análise por ativação em rochas contendo urânio em concentrações inferiores a 8 ppm, como nos materiais de referências BCR-1 (USGS) e GS-N (ANRT), não apresenta problemas, pois a interferência dos produtos de fissão é desprezível no cálculo da concentração dos ETR. Em rochas uraníferas, porém, a contribuição dos produtos de fissão é significativa e ocasiona erros consideráveis nos resultados.

Para contornar este problema, alguns pesquisadores recorreram a uma separação do urânio dos ETR antes da irradiação (8-10). Esta etapa, aumenta consideravelmente o tempo empregado na análise, principalmente quando se quer analisar um grande número de amostras, como na prospecção geoquímica.

No presente trabalho, propõe-se um método instrumental de análise por ativação com neutrons térmicos e epitérmicos, seguida de espectrometria de raios gama usando detectores de Ge hiperpuro para a determinação dos ETR, U e Th em rochas uraníferas. O método consistiu na irradiação simultânea das amostras com um padrão de urânio natural. Desse modo, pode-se corrigir a contribuição devida aos produtos de fissão.

Foram determinados os fatores de correção das interferências para as medidas de ^{140}La , ^{141}Ce , ^{143}Ce , ^{147}Nd e ^{153}Sm , e esses fatores foram comparados aos apresentados na literatura.

O método foi aplicado à determinação dos elementos La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho e Yb em rochas uraníferas como xenotima, zirconita e tantalita. O método foi também aplicado ao padrão geológico SY-3 (CCRMP), que contém 650 ppm de urânio, e os resultados obtidos foram comparados aos valores da literatura.

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1. PREPARAÇÃO DE PADRÕES DE URÂNIO, TÓRIO E DE ELEMENTOS TERRAS RARAS

Esses padrões foram preparados pipetando-se alíquotas convenientes das soluções de cada um dos elementos sobre tiras de papel de filtro Whatman Nº 42 e secando-as com o auxílio de uma lâmpada de raios infra-vermelho.

As soluções padrões dos elementos foram obtidas dissolvendo-se os óxidos U_3O_8 , ThO_2 e óxidos de terras raras, todos de grau analítico ou espectrograficamente puros com ácidos convenientes. O óxido de urânio utilizado foi da Johnson Matthey Chemicals Limited, contendo 0,73% de ^{235}U (urânio natural).

Para irradiação esses padrões foram colocados em envelopes de plástico ou em cápsulas de polietileno de alta pureza.

II.2. DETERMINAÇÃO DOS FATORES DE INTERFERÊNCIA

A parte experimental para a determinação dos fatores de interferência devida à fissão do ^{235}U consistiu na irradiação do padrão de urânio (25 μg) juntamente com os padrões de La (5 μg), Ce (10 μg), Nd (6 μg) e Sm (6 μg) em um fluxo de neutrons de 10^{12} n.cm⁻².s⁻¹, por um período de 8 horas. Após tempo de resfriamento adequado, esses padrões foram medidos em um detector de Ge hiperpuro com resolução de 1,5 keV e de 2,0 keV para os picos de 122 keV do ^{57}Co e de 1332 keV do ^{60}Co , respectivamente, acoplado a um analisador de 4096 canais ORTEC modelo 7450 e eletrônica associada.

Obtendo-se as taxas de contagem de cada um dos produtos de fissão ^{140}La , ^{141}Ce , ^{143}Ce , ^{147}Nd e ^{153}Sm no padrão de urânio irradiado (A_1) e as taxas de contagem nos padrões dos lantanídeos (A_2), os fatores de interferência F foram calculados usando a relação:

$$F = (A_1 m_2) / (A_2 m_1) \quad (1)$$

onde m_1 e m_2 são respectivamente as massas de urânio e do lantanídeo.

II.3. ANÁLISE DAS ROCHAS URANÍFERAS

Preparação das Amostras e Padrões. Cerca de 30 mg, para irradiação com neutrons térmicos, e de 70 mg, para irradiação com neutrons epitérmicos, da rocha pulverizada a 100-200 mesh foram acondicionados em recipientes de polietileno de alta pureza adequados para irradiação com neutrons. Os padrões, preparados conforme descrito no item II.1, foram acondicionados em cápsulas de polietileno idênticas às utilizadas para as amostras.

Irradiação e contagem. Amostras e padrões foram submetidos a dois tipos de irradiação:

- a) com neutrons térmicos, por 15 a 30 min, em um fluxo de $4,0 \times 10^{11}$ n.cm⁻².s⁻¹.
- b) com neutrons epitérmicos (com filtro de cádmio), por 8 h em um fluxo de cerca de 10^{12} n.cm⁻².s⁻¹.

As medidas das atividades induzidas foram realizadas no sistema descrito no item II.2. Os radioisótopos utilizados na análise, assim como as energias dos raios gama tomadas para o cálculo da concentração dos elementos determinados e as condições de irradiação estão na Tabela 1.

Para as amostras e padrões irradiados com neutrons térmicos, foram realizadas duas séries de medidas, uma cerca de 6 horas após a irradiação e a segunda após cerca de 24 horas. Para o caso da ativação epitérmica, os tempos de decaimento variaram de 1 a 5 dias. Os tempos de contagem foram da ordem de 30 minutos.

Cálculo da Concentração dos Elementos Analisados. O cálculo da concentração dos elementos analisados foi realizado comparando-se a intensidade da radiação gama emitida pelo radioisótopo em questão no padrão e na amostra.

Para os elementos La, Ce, Nd e Sm, as atividades dos raios gama dos radioisótopos ^{140}La , ^{141}Ce , ^{143}Ce , ^{147}Nd e ^{153}Sm obtidas na contagem da amostra foram corrigidas subtraindo-se a contribuição devida aos produtos de fissão do urânio, uma vez conhecida previamente a concentração de urânio na amostra.

Conhecendo-se o valor do fator de interferência F, uma outra maneira de se obter as concentrações corretas dos ETR na presença das interferências devidas à fissão, seria multiplicar a quantidade de urânio presente na rocha por este fator. Desse modo, determina-se a contribuição dos produtos de fissão do urânio e esta contribuição é subtraída da concentração determinada para o elemento.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2, pode-se ver que os resultados obtidos para os fatores de interferência devidos aos produtos de fissão ^{140}La , ^{141}Ce , ^{143}Ce , ^{147}Nd e ^{153}Sm apresentaram uma boa concordância com os valores da literatura. O resultado mais discrepante foi obtido para o ^{140}La , que foi cerca de 15% superior ao valor da literatura. Para o ^{153}Sm , o valor do fator de interferência foi estimado devido às interferências espectrais para a resolução dos fotopicos de 69 keV e 103 keV no espectro do padrão de urânio irradiado.

Na Tabela 3, são apresentados os resultados obtidos para a análise de zirconita, xenotima, tantalita e alguns minérios de classificação desconhecida. Na Tabela 4, encontram-se os resultados obtidos para a análise do padrão geológico SY-3 (CCRMP).

Pode-se observar que o método utilizado permitiu analisar dez elementos terras raras, a saber, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho e Yb, além dos elementos U e Th, obtendo-se boa precisão nos resultados, com erros relativos inferiores a 20% (Tabela 3). A exatidão do método pode ser comprovada pelos resultados mostrados na Tabela 4 onde se pode ver que os valores determinados para o padrão SY-3 foram concordantes com os valores da literatura.

Deve-se ressaltar a rapidez da análise, já que a maior parte dos elementos analisados é determinada num prazo de 24 horas após a irradiação.

O método desenvolvido tem se mostrado satisfatório para a análise de terras raras em rochas uraníferas e vem sendo empregado rotineiramente na Divisão de Radioquímica do IPEN, para prestação de serviços a terceiros.

TABELA 1 - CARACTERÍSTICAS NUCLEARES DOS RADIOISÓTOPOS UTILIZADOS E CONDIÇÕES DE IRRADIAÇÃO

ELEM.	RADIOISÓTOPO MEDIDO	MEIA VIDA	ENERGIA (keV)	TIPO DE ATIVAÇÃO
La	^{140}La	40,27 h	328,6 ; 1595,4	T , E
Ce	^{141}Ce	32,5 d	145,4	E
	^{143}Ce	33,0 h	293,1	E
Pr	^{142}Pr	19,2 h	1575,5	T
Nd	^{147}Nd	11,06 d	531,0	E
Sm	^{153}Sm	47,1 h	69,6 ; 103,2	T
Eu	^{152m}Eu	9,35 h	344,2 ; 964,1	T
Tb	^{160}Tb	73,0 d	298,6 ; 879,4	E
Dy	^{165}Dy	2,36 h	94,6 ; 279,5	T
Ho	^{166}Ho	26,9 h	80,6 ; 1378,1	T
Yb	^{175}Yb	101,0 h	396,1	T
U	^{239}Np	2,35 d	277,5	E
Th	^{233}Pa	27,0 d	311,8	T , E

T = Ativação Térmica ; E = Ativação Epitérmica

TABELA 2 - FATORES DE INTERFERÊNCIA (F) DEVIDA À FORMAÇÃO DOS PRODUTOS DE FISSÃO ^{140}La , ^{141}Ce , ^{143}Ce , ^{147}Nd E ^{153}Sm

Resultados em μg de Lantanideo/ μg de Urânio

RADIOISÓTOPO	ESTE TRABALHO	VALORES DA LITERATURA (3,7)
^{140}La	$(7,5 \pm 0,5) \times 10^{-3}$ (*)	$(6,53 \pm 0,34) \times 10^{-3}$ (**)
^{141}Ce	$0,26 \pm 0,03$	$0,27 \pm 0,02$; $0,287 \pm 0,008$
^{143}Ce	$1,25 \pm 0,09$	$1,35 \pm 0,04$
^{147}Nd	$0,21 \pm 0,04$	$0,20 \pm 0,01$; $0,21 \pm 0,01$
^{153}Sm	$< 0,002$	$< 0,001$

(*) - Determinado para tempo de resfriamento $t = 90$ h

(**) - Valor obtido aplicando a relação apresentada por LANDSBERGER (3) para $t = 90$ h e $m = 86$ h

TABELA 3 - RESULTADOS OBTIDOS PARA A CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS URÂNIO E TÓRIO EM ROCHAS URANÍFERAS

ELEMENTO	XENOTIMA	TANTALITA	ZIRCONITA	MINÉRIOS DE CLASSIFICAÇÃO DESCONHECIDA		
				A-1	A-2	A-3
La (ppm)	25896 ± 326	446 ± 21	47 ± 7	31579 ± 874	32100 ± 662	28 ± 3
Ce (%)	4,0 ± 0,4	0,145 ± 0,020	0,0904 ± 0,0038	4,7 ± 0,5	5,4 ± 0,8	0,428 ± 0,090
Pr (ppm)	4715 ± 576	-	36 ± 4	5528 ± 669	5809 ± 839	-
Nd (ppm)	-	-	626 ± 96	-	-	409 ± 80
Sm (ppm)	2815 ± 365	56 ± 9	292 ± 12	3390 ± 439	3607 ± 243	-
Eu (ppm)	37 ± 2	4,4 ± 0,2	3,3 ± 0,4	32 ± 2	32 ± 3	1,7 ± 0,1
Tb (ppm)	-	-	69 ± 5	-	-	103 ± 28
Dy (ppm)	3067 ± 75	27 ± 4	748 ± 64	2519 ± 110	2838 ± 361	672 ± 19
Ho (ppm)	655 ± 15	-	235 ± 27	465 ± 33	1040 ± 114	301 ± 18
Yb (ppm)	2456 ± 215	-	2790 ± 70	1505 ± 153	4110 ± 351	3250 ± 130
U (%)	0,14 ± 0,02	0,0246 ± 0,0038	0,129 ± 0,014	0,14 ± 0,02	0,227 ± 0,021	0,151 ± 0,013
Th (%)	1,2 ± 0,1	0,0265 ± 0,0028	0,98 ± 0,08	1,3 ± 0,1	1,42 ± 0,13	1,02 ± 0,08

TABELA 4 - RESULTADOS OBTIDOS PARA A CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS E URÂNIO NO PADRÃO GEOLÓGICO SY-3 (CCRMP)

ELEMENTO	ESTE TRABALHO (ppm)	GOVINDARAJU ⁽¹¹⁾ (ppm)
La	1273 ± 282	<u>1350</u>
Sm	117 ± 15	100
Eu	13,7 ± 0,7	14
Dy	81 ± 12	80
Ho	25 ± 2	20
Yb	54 ± 12	<u>65</u>
U	647 ± 42	<u>650</u>

Os valores sublinhados são valores recomendados

AGRADECIMENTOS

A FINEP e a FAPESP pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. MARQUES, L.S.; FIGUEIREDO, A.M.G.; SAIKI, M.; VASCONCELLOS, M.B.A. -Geoquímica Analítica dos Elementos Terras Raras. Aplicação da Técnica de Análise por Ativação Neutrônica.
IN: Geoquímica dos Elementos Terras Raras no Brasil - RJ - CPRM/DNPM p. 15-20, 1989.
2. VASCONCELLOS, M.B.A.; ATALLA, L.T.; FIGUEIREDO, A.M.G.; MARQUES, L.S.; REQUEJO, C.M.; SAIKI, M.; LIMA, F.W. -Alguns Aspectos do Problema da Análise por Ativação dos Lantanídeos.
IN: Anais do X Simpósio Anual da Academia de Ciências do Estado de São Paulo, 1: 1-19, 1986.
3. LANDSBERGER, S. -Spectral Interferences from Uranium Fission in Neutron Activation Analysis
IN: Chemical Geology, 57: 415-21, 1986.
4. GOUVEIA, M.A.; PRUDENCIO, M.I.; FREITAS, M.C.; MARTINHO, E.; CABRAL, J.M.P. -Interference from Uranium Products in the Instrumental Neutron Activation Analysis of Rare Earths, Zirconium and Ruthenium in Rocks and Minerals.
IN: J.Radioanal.Nucl.Chem. Articles, 114 (2): 309-18, 1987.
5. MEYER, G. -Interference de la Fission de ^{235}U sur le Dosage des Lanthanides et du Zirconium par Activation Neutronique.
IN: Radiochem.Radioanal. Lett., 52: 233-8, 1982.
6. ILA, P.; JAGAM, P.; MUECKE, G.K. -Multielement Analysis of Uraniferous Rocks by INAA: Special Reference to Interferences Due to Uranium and Fission of Uranium.
IN: J.Radioanal.Chem., 70 (2): 215-32, 1983.
7. GLASCOCK, M.D.; NABELEK, P.I.; WEINRICH, D.D.; COVENEY JR., R.M. -Correcting for Uranium Fission in Instrumental Neutron Activation Analysis of High Uranium Rocks.
IN: J.Radioanal.Nucl.Chem. Articles, 99 (1): 121-31, 1986.
8. MAY, S.; PINTE, G. -Dosage par Activation Neutronique des Terres Rares dans des Roches Uranifères.
IN: J.Radioanal.Nucl.Chem., 81: 273-81, 1984.
9. FIGUEIREDO, A.M.G.; MARQUES, L.S.; SAIKI, M. -Determination of Rare Earth Elements, U and Th in the Standard Rock GS-N by Neutron Activation Analysis.
IN: Inorg.Chim. Acta, 140: 285-7, 1987.
10. FIGUEIREDO, A.M.G.; MAY, S.; PINTE, G. -Determination de la Teneur des Elements Dy, Eu, Gd, Pr, Sm et La dans la Roche Etalon GS-N par Activation Neutronique.
IN: Analisis, 15 (4): 179-82, 1987.
11. GOVINDARAJU, K. -1984 Compilation of Working Values and Sample Description for 170 International References Samples of Mainly Silicate Rocks and Minerals.
IN: Geostand.NeWSl., 8, Special Issue, 1984.