

BR 9229144
INIS-BR-2928

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM ROCHAS POR
ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NEUTRONS COM SEPARAÇÃO PRÉ-IRRADIAÇÃO

ANTONIO LOPEZ ALCALÁ



Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para a obtenção do grau de
Mestre em Tecnologia Nuclear

Orientadora: Dra. Ana Maria Graciano Figueiredo

SÃO PAULO
1991

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

A meus pais, em
reconhecimento a seus esforços

AGRADECIMENTOS

Em especial à Dra Ana Maria Graciano Figueiredo, pela orientação, apoio e amizade, demonstrados durante o decorrer deste trabalho.

Ao Dr. Spero Penha Morato, Superintendente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

Ao Dr. Roberto Fúlfaro, Diretor de Aplicações e Técnicas Nucleares.

À Dra Marina B. A. Vasconcellos, pela facilidade de acesso a todos os recursos da Divisão de Radioquímica.

À Dra Mitiko Saiki pelas proveitosas discussões e sugestões.

À Dra Leila Soares Marques, do Instituto Astronômico e Geofísico da USP, por ter cedido os padrões geológicos BB-1, GB-1 e BE-N, e pelas valiosas participações durante toda a execução deste trabalho.

À Bel. Rosana Astolfo, do Instituto Astronômico e Geofísico da USP, pelo auxílio na parte experimental.

A Claudio A. Nogueira pela ajuda na realização das análises.

A MSc Rosemeire Petrauskas Paiva e Gerson Paletti pela paciente ajuda na utilização dos programas que permitiram a impressão deste trabalho.

Aos integrantes da Divisão de Radioquímica, pelo constante incentivo durante o tempo de nossa convivência.

A CAPES -Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-, pelo apoio financeiro.

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM ROCHAS POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NEUTRONS COM SEPARAÇÃO PRÉ-IRRADIAÇÃO

ANTONIO LOPEZ ALCALA

RESUMO

A determinação dos elementos terras raras (ETR) em rochas apresenta grande interesse para estudos geoquímicos, devido às informações que estes elementos podem fornecer sobre a origem e evolução das rochas.

Neste trabalho, desenvolveu-se um método de separação dos ETR, prévio à irradiação, para a sua determinação em rochas, por análise por ativação com nêutrons.

Foram analisados os padrões geológicos internacionais AGV-1, BE-N e JB-1, bem como os padrões geológicos brasileiros BB-1 e GB-1, estes últimos fornecidos pelo Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia.

O método consistiu na digestão ácida das rochas, retenção dos ETR em resina catiónica, posterior eluição com HCl e coprecipitação dos ETR com oxalato de cálcio. Desse modo, foram eliminados interferentes como U, Th, Ta e Fe.

Determinaram-se onze elementos da família (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Yb e Lu). A determinação de Pr constitui em importante contribuição ao conhecimento do teor dos ETR nos padrões nacionais, para os quais ainda não existem dados na literatura.

Os resultados obtidos para os demais ETR foram comparados com os da literatura e, mostraram, em geral, valores concordantes.

**DETERMINATION OF RARE EARTH ELEMENTS IN ROCKS BY NEUTRON ACTIVATION
ANALYSIS WITH PRE-IRRADIATION SEPARATION**

ANTONIO LOPEZ ALCALA

ABSTRACT

The determination of rare earth elements (REE) in rock samples has shown increasing interest in geochemistry, since they can provide informations about the origin and differentiation of rocks.

In the present work, in order to determine the rare earth elements by neutron activation analysis in rocks, a group separation before irradiation was developed.

The international reference standards AGV-1, BE-N and JB-1, as well the Brazilian geological standards BB-1 and GB-1, provided by the Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia, were analysed.

The method was based on acid digestion of the samples, cation exchange separation, and coprecipitation of the REE with calcium oxalate. Interferents like U, Th, Ta and Fe were eliminated.

The concentration values of eleven REE's (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Yb and Lu) were determined. The analysis of Pr represents a contribution to the knowledge of the REE contents in the Brazilian geological standards, since there are not yet results in the literature for this element.

The other REE data obtained were compared with literature values and, in general, showed a good agreement with published values.

ÍNDICE

	Página
CAPITULO I	
INTRODUÇÃO.....	1
CAPITULO II	
ANÁLISE DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM ROCHAS POR ATIVAÇÃO COM NEUTRONS.....	17
II.1 Metodologia da análise.....	17
II.1.1 Tratamento das amostras.....	18
II.1.2 Padrões de referência.....	19
II.1.3 Preparação de amostras e padrões para irradiação.....	21
II.1.4 Irradiação.....	22
II.1.4.1 Ativação com nêutrons térmicos.....	22
II.1.4.2 Ativação com nêutrons epitérmicos.....	25
II.1.5 Medidas da atividade induzida.....	27
II.2 Principais interferências na determinação dos ETR por AANI.....	30
II.3 Análise dos ETR com separação química.....	35
CAPITULO III	
PARTE EXPERIMENTAL.....	41
III.1 Equipamentos utilizados.....	41
III.2 Soluções utilizadas.....	42
III.3 Estabelecimento das condições para a cromatografia de troca iônica.....	43

III.3.1	Preparo das soluções de traçadores radioativos.....	44
III.3.2	Resina de troca iônica utilizada.....	45
III.3.3	Solução carga.....	45
III.3.4	Oblenção das curvas de eluição.....	46
III.3.5	Regeneração da resina.....	48
III.4	Aplicação do método de separação pré-irradiação aos padrões geológicos.....	49
III.4.1	Preparação das soluções padrão.....	50
III.4.2	Dissolução das amostras.....	52
III.4.3	Preparação da solução carga.....	53
III.4.4	Cromatografia de troca iônica.....	54
III.4.5	Precipitação dos oxalatos.....	55
III.4.6	Verificação do rendimento da separação.....	55
III.4.7	Irradiação.....	56
III.4.8	Medida da atividade.....	57

CAPITULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
IV.1 Tratamento dos dados.....	59
IV.2 Cálculo da concentração dos elementos analisados.....	60
IV.3 Resultados.....	61

CAPITULO V

CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	70
---------------------------	----

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	73
---------------------------------	----

CAPITULO I

INTRODUÇÃO

O grupo de elementos que sucedem o lantânio na classificação periódica, com números atômicos variando de 58 a 71, é conhecido como série dos lantanídeos. Os mesmos elementos também são conhecidos como terras-raras, numa classificação mais abrangente, que segundo a IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry) compreende também o lantânio e os elementos itrio e escândio, que ocorrem em concentrações da ordem de ppm nos minerais onde aparecem os demais lantanídeos.

Na prática, consagrou-se a denominação de elementos terras raras (ETR) ao grupo de elementos: lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb), e lutécio (Lu).

Costuma-se dividir a série, de acordo com o número atômico, em ETR leves e pesados. Os primeiros abrangem a série do La ao Eu, enquanto os outros referem-se aos elementos compreendidos entre o Gd e o Lu. Alguns autores subdividem a série ainda mais, incluindo o grupo dos ETR intermediários (Sm a Tb).

A denominação terras raras deve-se a terem sido, estes elementos, primeiramente isolados a partir de minerais incomuns, sob a forma de óxidos insolúveis de aspecto terroso. Na realidade são elementos metálicos, e suas abundâncias relativas indicam que não são absolutamente raros, ao contrário, suas

concentrações na crosta terrestre são maiores que as de alguns elementos que não são considerados escassos.

Os ETR são elementos altamente eletropositivos, oxidando-se facilmente ao estado +3, que é seu estado de oxidação característico, tanto em compostos sólidos como em soluções com solventes variados. Alguns ETR apresentam estados iônicos diferentes do usual 3+, em função do potencial de oxidação do sistema. As exceções mais importantes podem ser explicadas pela existência de certas configurações eletrônicas de conhecida estabilidade. Com base nessas observações, existem 3 configurações eletrônicas que conduzem a ions ETR estáveis. Elas são La^{3+} , que é isoelétrica com o xenônio, Gd^{3+} ($4f^7$) e Lu^{3+} ($4f^{14}$).

ETR com estados de oxidação diferentes do usual 3+ tendem a formar configurações eletrônicas estáveis. Desse modo, Ce^{4+} assume em meio fortemente oxidante a configuração de La^{3+} . Igualmente, em condições redutoras, Yb^{2+} pode ganhar um elétron para apresentar a forma estável do Lu^{3+} . Samário e európio podem ser divalentes e térbio tetravalente para apresentar a mesma configuração do Gd^{3+} .

A separação individual dos ETR representa grande dificuldade analítica, devido à grande semelhança que estes elementos apresentam em suas propriedades químicas. Isto pode ser avaliado verificando-se a extensão de mais de um século (1787-1907) no processo de isolamento da totalidade dos elementos da série.

A coerência no comportamento químico destes elementos é decorrência de suas estruturas eletrônicas. O elétron diferenciador

ocorre em subníveis internos do tipo f, preenchidos sucessivamente, a partir do La ($4f^0$). Essa semelhança no comportamento químico faz com que estes elementos ocorram geralmente associados em ambientes geológicos.

Por força da geometria mais complexa para orbitais f, o efeito de blindagem na atração núcleo-elétron é imperfeito. Por esse motivo, com o aumento do número atômico, e conseqüente aumento da carga nuclear, a atração eletrostática sobre os elétrons se faz sentir com maior intensidade, o que ocasiona diminuição progressiva nos raios atômicos ao longo da série. O conjunto do efeito na série é conhecido como contração lantanídica.

A extensão da contração lantanídica permite que o raio do Y^{3+} seja próximo ao do Tb^{3+} e Dy^{3+} (Lee, 1990). Assim, a ocorrência simultânea de Y^{3+} com os íons TR, especialmente os mais pesados, permitem a caracterização dos ETR pesados (Gd a Lu) como terras itreas.

A atividade química dos ETR é predominantemente iônica, e suas propriedades, incluindo as propriedades termodinâmicas, são, em grande parte, controladas pelos raios iônicos. A concentração em minerais e rochas varia sistematicamente com mudanças nos raios iônicos. Este comportamento sistemático dos íons de ETR fazem deles valioso instrumento em geoquímica (Mücke e Moler, 1988; Nelson et al., 1984).

Devido à similaridade no comportamento químico, um mineral que contenha um elemento da série também deverá conter os outros ETR. Apesar disto, alguns processos naturais de origem variada e controversa podem causar concentração, em determinados

minerais, ou do grupo de terras leves, ou das terras pesadas. (Goldsmicht, 1954). Nos principais minerais de ETR, os íons TR^{3+} são elementos representativos, com concentrações variando entre 5% e 100% de TR_2O_3 (Loureiro et al., 1989). Minerais deste tipo são monazita, bastnasita, xenotima e cerita. Este grupo, na atualidade, é o único explorado comercialmente, embora se reconheça um potencial de aproveitamento de outros minerais.

Em vários minerais os TR^{3+} estão presentes substituindo íons de raios cristalinos compatíveis, como Ca^{2+} , Sr^{2+} e Pb^{2+} . Neste caso se incluem calcita, fluorita e apatitas.

Podem também ser encontrados TR^{2+} substituindo íons mono ou divalentes de raios semelhantes. Um exemplo é o comportamento sistemático de troca entre Eu^{2+} ($r=1,09$ Å) e Ca^{2+} ($r=0,97$ Å), em alguns sistemas, que em consequência se apresentam empobrecidos em Eu (Fowler e Doig, 1983).

Em todos os casos de substituição, os ETR não chegam a ser elementos essenciais. A série dos ETR aparece, também, como componente traço em vários minerais comuns de rochas (Goldsmicht, 1954).

Até 1950, a maior fonte de obtenção de ETR era o beneficiamento de monazita de areias pesadas, provenientes principalmente do Brasil e da Austrália. A monazita é um mineral cérico, basicamente ortofosfato de cério-lantânio, que contém de 20% a 30% de ThO_2 . Por esta razão, a monazita também é o principal minério de tório. Os concentrados comerciais de monazita contém entre 55% -60% de TR_2O_3 .

Este mineral aparece concentrado em areias pesadas, associado a minerais como zirconita e ilmenita. Grandes depósitos são encontrados na Índia, Brasil, África do Sul, Austrália e, em menor extensão, nos EUA.

Outro mineral de importância, em termos de exploração comercial, é a bastnasita, que basicamente é um fluorcarbonato de cério-lantânio, com pequenas quantidades de outras terras raras e pouco tório.

Hoje, grande parte da produção de ETR vem da exploração de reservas primárias. Obtém-se, por exemplo, ETR leves da bastnasita do complexo carbonatítico de Mountain Pass (EUA), e ETR pesados do xenotímio da reserva de Bayan Obo na Manchúria (China) (Loureiro et al., 1989).

Ainda, em função de suas peculiaridades magnéticas, ópticas e nucleares, os ETR têm várias aplicações industriais conhecidas (Zinner, 1982), e vêm se constituindo em grande fonte de investigação de novos processos tecnológicos, como por exemplo, na pesquisa para sistemas supercondutores.

Além de serem empregados na obtenção de vidros e esmaltes coloridos, são conhecidas aplicações deste grupo de elementos:

- No campo da iluminação elétrica, aumentando o poder de luminosidade
- Como substâncias fluorescentes
- Na fabricação de ligas de elevadas qualidades mecânicas
- Na obtenção de cristais para lasers
- Como componentes de magnetos permanentes
- Na produção de fibras ópticas, regulando o índice de refração.

-Como catalisadores no refino de petróleo.

No campo da tecnologia nuclear exigem-se métodos analíticos sensíveis para a determinação destes elementos no controle da qualidade do combustível nuclear, materiais onde sua presença não é desejada, em função de suas altas secções de choque para nêutrons térmicos. Por outro lado, essa mesma característica permite que estes elementos sejam usados como absorvedores de nêutrons na construção de barras de controle, em reatores nucleares.

Procedimentos analíticos para a determinação dos ETR também são utilizados para a determinação da "taxa de queima" do combustível nuclear. Este fator é definido, para um determinado material, como a relação entre o número de átomos que sofre fissão, e o número de átomos físseis originalmente presentes na amostra. Para calcular o número de fissões ocorridas em um elemento combustível determina-se a concentração de algum de seus produtos de fissão, entre os quais se encontram os ETR. A aplicação fundamental da taxa de queima é a recuperação de elementos combustíveis nos quais não se tenha verificado o consumo total dos elementos físseis (Enoshita, 1978).

A determinação de ETR apresenta grande importância, sob vários aspectos, no campo das Geociências. Uma das aplicações é a datação de sistemas geológicos, com estimativas efetuadas com base na razão Sm/Nd. Um aumento na relação ^{148}Nd , produzido pela desintegração alfa do ^{147}Sm , sobre os outros isótopos estáveis de Nd permite estimar a idade do material geológico por comparação com a razão Sm/Nd de condritos, que,

presume-se, representem as abundâncias relativas primordiais dos ETR no sistema solar (Haskin et al., 1971; Nakamura, 1974; Boynton, 1984; Halliday, 1984).

As variações nas abundâncias dos ETR em materiais geológicos devem-se, principalmente, a processos naturais de diferenciação geoquímica, como fusões parciais e cristalização fracionada, que ocorreram a partir da época de formação da terra. Tais ocorrências produziram uma variedade de rochas que diferem largamente em sua composição. A análise de tais rochas tem sido de grande utilidade para os geoquímicos na formulação de modelos petrogenéticos, no entendimento dos processos magmáticos, e nos mecanismos de distribuição dos elementos nos minerais. Neste campo o estudo da distribuição dos ETR tem sido valioso instrumento na interpretação sobre a gênese e a evolução das rochas (Martin et al., 1978; Witteley et al., 1979; Laul e Lepel, 1987).

De maneira geral, a migração e fixação dos ETR nas camadas que compõem a terra é estudada pela comparação com dados obtidos na análise dos condritos. Os ETR são elementos litófilos, indicando, que aparecem preferencialmente ligados a oxigênio. Como consequência aparecem nas frações de silicato da crosta terrestre, onde é maior o teor de SiO_2 . Grande parte da superfície terrestre, tanto nos continentes como nos oceanos, é formada por rochas ígneas, nas quais o maior componente é o SiO_2 . Por este motivo o conhecimento da distribuição dos ETR é de especial utilidade para rochas ígneas.

Um perfil da distribuição de ETR em rochas ígneas é dado por Emmerman (1975), resultante da análise de 12 de rochas deste

tipo.

A crescente importância, em vários ramos das ciências da terra, de estudos de elementos em pequenas concentrações, levaram à procura de procedimentos analíticos precisos e exatos.

Essa faixa de pequenas concentrações pode genericamente ser tratada por quantidades traços, ou simplesmente traços. Embora não exista uma delimitação exata, a partir da qual um componente de uma amostra é considerado como traço, magnitudes da ordem de $\mu\text{g/g}$ (ppm) são comumente considerados níveis de traços em análises de materiais geológicos.

Os geoquímicos descobriram há várias décadas as possibilidades da análise por ativação com nêutrons (AAN). Entre as primeiras indicações está seu uso na determinação de concentrações muito baixas de urânio em meteoritos. A AAN foi o método que impulsionou a geoquímica moderna dos ETR (Haskin, 1980).

A análise por ativação com nêutrons tem sido um valioso instrumento na determinação de elementos presentes a nível de traços em rochas, por apresentar sensibilidade de detecção e determinação simultânea de grande número de elementos. E, juntamente com outras técnicas, como a diluição isotópica com espectrometria de massa e a espectrometria de plasma, a técnica padrão para a análise geoquímica multielementar.

Apesar de tratada pela primeira vez por Havsey e Levi, em 1936, que determinaram Eu e Dy em uma mistura de ETR, somente pode ser considerada como técnica analítica após o desenvolvimento de altos fluxos de nêutrons, conseguidos nos reatores nucleares construídos a partir de 1942 (Bowen, 1975). O uso da AAN

consolidou-se com o aumento no conhecimento das propriedades nucleares, e com o avanço da qualidade dos sistemas de detecção de radiação. O atual estágio da técnica inclui processos de automação e espectrometria gama utilizando detectores semicondutores de elevado poder de resolução.

A AAN pode ser dividida em análise não destrutiva, ou análise por ativação com nêutrons instrumental (AANI) e análise com separação química, pré ou pós irradiação (separação radioquímica).

A AAN consiste em submeter a amostra a um fluxo de nêutrons, normalmente térmicos, provenientes de um reator nuclear. Os elementos constituintes da amostra interagem com esses nêutrons, por meio de reações nucleares, podendo formar isótopos radioativos. Em AAN, a reação de maior interesse é a captura radioativa (n, γ), na qual o núcleo excitado passa a um estado de menor energia, pela emissão de um ou mais raios gama. Cada nuclídeo radioativo, formado no processo de ativação, tem características de emissão (tipo, meia vida e energia) próprias. Esta radiação é medida e interpretada em termos da quantidade do elemento existente na amostra.

A detecção dos radionuclídeos formados no processo de ativação é realizada por espectrometria gama, utilizando detectores semicondutores. Esses materiais, de elevado poder de resolução, permitem a condução de análises multielementares com facilidade.

Os impulsos gerados da interação da radiação incidente com o material do detector são amplificados e coletados na memória de analisadores de altura de pulsos, na forma de um espectro de

energia. A calibração prévia deste sistema permite dispor dos valores armazenados na escala de canais em termos de unidades de radiação gama (keV).

O espectro é interpretado por programas de computador especialmente desenvolvidos para essa finalidade. Vários laboratórios possuem programas de análise de espectros adequados às suas necessidades, e que são capazes de localizar os fotopicos, determinar as suas energias e calcular a sua área.

A atividade induzida, ou o número de desintegrações detectadas por um sistema de contagem, para uma energia particular, é diretamente proporcional à quantidade do isótopo alvo existente na amostra. Isso possibilita que as medidas das radiações gama dos radionuclídeos formados forneçam as concentrações do elemento de interesse.

Quando uma amostra é irradiada sob o fluxo de nêutrons a atividade induzida em um elemento pode ser expressa pela equação geral da AAN:

$$A_{t_{irr}} = \frac{z \phi \sigma N_{AV} m f (1 - e^{-0.693 t_{irr} / t_{1/2}})}{M}$$

onde:

z = coeficiente de detecção (depende da natureza do instrumento de detecção, eficiência, geometria de contagem)

ϕ = fluxo de nêutrons

σ = secção de choque

N_{AV} = número de Avogrado

m = massa do elemento

f = abundância isotópica do nuclídeo alvo

$t_{1/2}$ = meia vida do radioisótopo

t_{irr} = tempo de irradiação

M = massa atômica do elemento

Em AAN alguns parâmetros são fundamentais para a sensibilidade da análise. Esses parâmetros correspondem à secção de choque, e ao fluxo de nêutrons, e seu conhecimento permite otimizar a sensibilidade da análise.

O máximo de sensibilidade é conseguido quando o fluxo de nêutrons é o mais alto possível. Para nêutrons térmicos a maior parte dos elementos pode ser determinada na faixa de ppm, e até ppb, com fluxos da ordem de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. É possível a utilização de fluxos mais intensos (Joron e Ottonello, 1985), mas, seu uso, neste caso é limitado em função da alta atividade gerada no processo de ativação.

A secção de choque para a reação também deve ser alta o suficiente para favorecer a reação nuclear de interesse.

Outros parâmetros, envolvidos na sensibilidade da análise, são a meia vida do radionuclídeo formado, o tipo e as energias das radiações emitidas durante o decaimento. Além destes, a relação entre a radiação emitida e aquela efetivamente medida dependerá de características dos instrumentos de contagem, tais como eficiência para medida de radiações particulares, arranjo geométrico para a contagem, efeitos de espalhamento e absorção da radiação.

Em princípio todos os parâmetros, envolvidos na equação geral da AAN, podem ser medidos ou calculados, para a utilização do método absoluto. Na prática, entretanto, torna-se difícil conhecê-los com a precisão requerida. Uma das dificuldades reside na determinação precisa do fluxo de nêutrons, uma vez que este não é homogêneo, diminuindo progressivamente com o afastamento do núcleo do reator. Além disso a intensidade no fluxo de nêutrons varia de acordo com a potência do reator, com o grau de queima do elemento combustível e com a posição de irradiação (Bowen e Giblons, 1963).

Para eliminarem-se as incertezas referentes ao método absoluto, na prática, utiliza-se um processo comparativo, que consiste na irradiação simultânea de amostras e padrões. Medem-se a seguir as atividades induzidas no elemento de interesse na amostra e no padrão. Devem-se assegurar as mesmas condições de contagem para amostra e padrões, evitando-se erros causados por geometrias de contagem diferentes.

A concentração de um elemento pode ser obtida pelo cálculo da área do pico associado ao radioisótopo formado na ativação da amostra e padrão.

Padrões elementares são preparados a partir de soluções aquosas de reagentes de grau espectroscópico. Em determinações multielementares o método comparativo requer o uso de vários padrões individuais, ou de soluções mistas. No caso de análises para as quais seja requerido grande número de padrões, ou mesmo para casos em que seja difícil a obtenção de soluções padrão, pode-se fazer uso de materiais de referência bem

caracterizados, que tenham sido analisados por grande número de laboratórios, por meio de diversas técnicas analíticas.

Entretanto, padrões geológicos com valores de concentração recomendados, tais como W-1, BCR-1, G-2 e AGV-1, fornecidos pelo United States Geological Survey (USGS), são muito difíceis de serem obtidos, estando praticamente esgotados. Assim, é comum utilizar-se como padrão, amostras de rochas que tenham sido analisadas repetidamente, frente a padrões internacionais, tais como AGV-1 ou W-1.

A análise por ativação neutrônica tem sido uma das técnicas mais utilizadas para a determinação de ETR em rochas, devido às características nucleares destes elementos serem altamente favoráveis para a ativação com nêutrons. Esta técnica permite determinar simultaneamente, em medidas puramente instrumentais, em geral oito ETR (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu), presentes a níveis de traços (Prudêncio e Cabral, 1987; Marques et al., 1989). Por requerer pequenas quantidades de material para análise, aproximadamente 100 mg, o método é bastante apropriado para determinações em minerais (Kantipuly et al., 1988).

Separações químicas ou radioquímicas são utilizadas para elementos que são fracamente ativados em matrizes complexas, como as de natureza geológica, quando se utiliza a análise por ativação com nêutrons instrumental (AANI).

A complexidade dos espectros gama destas matrizes prejudica sensivelmente a determinação de alguns ETR pelo método de ativação neutrônica puramente instrumental. As altas atividades induzidas em elementos abundantes como Na, Sc, e Fe mascaram os

níveis de atividade dos ETR presentes, na maioria das vezes, a níveis traços (Gibson e Jagan, 1980).

Torna-se ainda necessário um processamento químico nos casos em que houver auto-absorção da radiação gama, saturação do sistema de detecção (devida a altas atividades X e gama) além de interferências provocadas pelos produtos de fissão do urânio, que incluem os mesmos radioisótopos usados na identificação de La, Ce, Nd e Sm, e que se tornam significativas nos casos dos teores de urânio natural serem elevados (Landsberger, 1986).

Outro tipo de interferência a ser considerada é representada pela proximidade entre alguns picos dos próprios ETR, e que às vezes os programas de resolução de espectros não conseguem resolver. Estas interferências podem ser solucionadas pela opção por outro fotopico, pela contagem das atividades em tempos de decaimento adequados, devido a diferenças significativas nas meias-vidas, ou pela utilização de detectores com maior poder de resolução, como por exemplo o LEPS (Low Energy Photon Spectrometer) para raios gama de baixa energia (Figueiredo, 1988).

Por se tratar de um tópico de muito interesse, o Capítulo II será dedicado a uma análise mais profunda da determinação de ETR em amostras geológicas, por análise por ativação com nêutrons instrumental e com separação química.

Neste trabalho é apresentado um método de separação química dos ETR, pré-irradiação, semelhante ao proposto por Voldet e Haerdi (1976), que analisaram Eu e Dy em rochas, modificado para as condições exigidas para a análise de outros elementos do grupo.

Empregou-se a resina Dowex 50 W X-8, sendo que, a

condução da análise está baseada em etapas que compreenderam a digestão ácida da rocha, a concentração dos ETR por meio da precipitação de seus hidróxidos, retenção dos ETR na resina, com posterior eluição com HCl 6 N, e coprecipitação dos ETR, com oxalato de cálcio.

Os oxalatos coprecipitados foram irradiados, e suas atividades contadas em detector de Ge, para a obtenção dos espectros de raios gama em diferentes intervalos de decaimento.

O processamento proposto permitiu a determinação de 11 ETR: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Yb e Lu. Deve-se ressaltar a determinação dos elementos Pr e Ho, que são difíceis de determinar por AANI, cujos radioisótopos, produzidos no processo de ativação, apresentam meias vidas que inviabilizam uma separação longa com material irradiado.

A separação dos ETR do urânio, antes da irradiação, eliminou as interferências devidas aos produtos de fissão do ^{235}U , e eliminou também as interferências espectrais devidas à presença de ^{233}Pa (proveniente do decaimento β do ^{233}Th) e de ^{182}Ta , pela retenção dos elementos tório e tântalo no trocador iônico.

O método foi aplicado à análise dos ETR nos padrões geológicos internacionais AGV-1 (USGS), BE-N (GIT-IWG) e JB-I (GSJ), um andesito e dois basaltos, respectivamente, para verificação de sua precisão e exatidão, e aos padrões brasileiros BB-1 e GB-1, respectivamente um basalto e um granito, fornecidos pelo Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia, que até o momento apresentam poucos resultados na literatura para

concentrações dos ETR (Dutra, 1984; Figueiredo e Marques, 1989), e que apresentam boas possibilidades de utilização futura na comunidade geoquímica, como padrões de referência.

A determinação de praseodímio constituiu em contribuição importante ao conhecimento dos ETR nesses padrões, uma vez que não existem ainda resultados na literatura para esse elemento. O presente trabalho teve, portanto, os seguintes objetivos:

1) Estabelecer um método de determinação dos ETR, a nível de traços em rochas, por ativação neutrônica.

2) Dar uma contribuição ao conhecimento do valor da concentração dos ETR nos padrões geológicos brasileiros BB-1 e GB-1, comparando os valores obtidos com valores existentes na literatura, e fornecer valores para elementos ainda não determinados.

3) Colaborar para a utilização dos padrões analisados como padrões de referência para a análise de ETR em rochas.

CAPITULO II

ANALISE DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM ROCHAS POR ATIVAÇÃO COM NEUTRONS

Neste capítulo é efetuada uma análise mais profunda dos problemas encontrados na determinação de ETR em rochas e minerais, por análise por ativação com nêutrons instrumental e com separação química.

Abordam-se os problemas da preparação das amostras, a metodologia de análise, o tipo de ativação, o tipo de detector mais conveniente para a determinação de cada ETR, as principais interferências encontradas e os métodos de separação química mais utilizados.

II.1 METODOLOGIA DE ANALISE

A determinação de ETR em materiais geológicos obedece a uma rotina que envolve a preparação das amostras, irradiação no reator e contagem da atividade gama induzida. Esta rotina é modificada quando é necessário efetuar separações químicas pré ou pós irradiação.

II.1.1 TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

A análise de elementos traços exige uma série de cuidados, para não ocorrerem contaminações durante a preparação das amostras que possam comprometer os resultados.

O método da análise por ativação requer amostras pulverizadas a uma granulometria entre 100 e 200 mesh, existindo no mercado vários tipos de moinhos para essa finalidade.

Moinhos de aço contaminam as amostras com ferro e cromo, em quantidades significativas, e com traços de disprósio (Hickson e Juras, 1986), não sendo recomendados para a análise de ETR.

Empregando-se técnicas de análise por ativação, foram verificadas contaminações de W, Co e Ta durante a moagem de amostras em moinhos de carbeto de tungstênio (Vasconcellos e Lima, 1978; Marques, 1983). Embora não haja neste caso contaminação com ETR, a utilização desses moinhos não é recomendada, pois os elementos contaminantes afetam grandemente a análise.

Moinhos de ágata são os mais indicados para a pulverização de amostras, pois a contaminação é praticamente nula, sendo detectado por Vasconcellos e Lima (1978) apenas traços de bário, que não afetam a determinação de ETR.

Certas precauções também devem ser tomadas durante o processo de peneiramento, para evitar contaminações, sendo as peneiras de náilon mais apropriadas. Normalmente utiliza-se uma peneira de 150 mesh. Como a técnica de ativação neutrônica requer

pequenas quantidades de material para análise, a amostra pulverizada deve estar muito bem homogeneizada.

II.1.2. PADRÕES DE REFERENCIA

Como se utiliza normalmente o método comparativo de análise por ativação com nêutrons, a escolha dos padrões é ponto crucial na análise.

Padrões geológicos fornecidos por organismos internacionais, como por exemplo "United States Geological Survey (USGS)", "International Atomic Energy Agency (IAEA)" e "Groupe International de Travail (GIT)", são utilizados correntemente em vários laboratórios de AAN. Esses padrões são utilizados principalmente quando se quer determinar vários elementos ao mesmo tempo. Entretanto, deve-se tomar cuidado quando se tomam valores da literatura para a concentração de ETR nesses materiais (Gladney et al., 1983; Govindaraju, 1984), para utilizar somente os valores classificados como recomendados e de consenso.

No caso da análise de rochas, existe grande diversidade de padrões de referência, representativos dos principais tipos de rochas. A escolha por um, ou por vários deles, deve levar em conta a maior semelhança possível entre os tipos de rochas da amostra e do padrão.

Quando se quer analisar apenas um elemento, ou um pequeno grupo de elementos, empregam-se padrões sintéticos preparados em

laboratório, a partir de elementos puros. Alguns pesquisadores utilizam para essa finalidade tanto soluções de concentração conhecidas de um elemento, ou misturas dessas soluções evaporadas sob papéis de filtro.

No caso dos ETR, devem ser utilizados óxidos de alta pureza, previamente calcinados a 800° C por 30 minutos (Hamajima, Y. et al., 1985). Para a dissolução, utiliza-se água bidestilada, e ácidos de alta pureza.

Normalmente, prepara-se uma solução estoque, que é diluída posteriormente de acordo com a necessidade. Aliquotas de 50 a 100 µl das soluções diluídas são pipetadas em pedaços de 1 cm² de papel de filtro analítico Whatman nº42, secos sob lâmpada de raios infravermelhos.

Podem ser preparadas soluções contendo somente um elemento, ou soluções mistas dos ETR a serem analisados.

A desvantagem desse procedimento é que a preparação de tais padrões deve ser muito cuidadosa, e este apresenta composição física e química muito diferente da amostra.

Apesar da AANI ser, em geral, livre de várias interferências da matriz, os espectros de raios gama derivados destes dois tipos de material poderão ser muito diferentes e, como consequência, sérios erros sistemáticos podem ser introduzidos na determinação das áreas dos picos dos espectros resultantes.

A AANI é uma técnica analítica precisa e sensível, mas os resultados podem ser prejudicados pelo uso de padrões de referência cuja composição seja conhecida com pouca exatidão.

II.1.3. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA IRRADIAÇÃO

De modo geral, tomam-se para análise cerca de 100 mg de material pulverizado, podendo-se utilizar massas de até 0,5 g.

Além do problema de contaminação da amostra com impurezas no processo de moagem e peneiração, existe também o problema de contaminação por elementos traços presentes nos recipientes de irradiação.

Pode-se optar por transferir as amostras para recipientes limpos após a irradiação. Entretanto, este procedimento pode levar à contaminação do laboratório com resíduos radioativos.

Pode-se utilizar recipientes de polietileno ou de quartzo que são relativamente livres de impurezas. Porém os recipientes de polietileno se degradam durante a irradiação, resistindo até cerca de 5 horas de irradiação a um fluxo de $5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Gibson e Jagam, 1980). Recipientes de quartzo podem ser utilizados para irradiações longas a altos fluxos.

Por ser muito resistente a irradiações longas (até 72 horas em um fluxo de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$), utilizam-se, em muitos laboratórios de AAN, envelopes de alumínio comercial. Nesse caso, a amostra deve ser transferida para recipientes não irradiados antes das medidas, pois existem impurezas de La, Sm e outros traços no alumínio comercial, que podem prejudicar as análises (Marques, 1983).

II.1.4. IRRADIAÇÃO

As alíquotas são irradiadas, sob um fluxo de nêutrons da ordem de 10^{12} a 10^{19} n cm⁻² s⁻¹, por períodos que, em geral, vão de 8 a 72 horas, dependendo das concentrações dos ETR nas amostras. No caso de elementos que dão origem a radioisótopos de meia vidas curtas, da ordem de algumas horas, como por exemplo o Dy, a duração da irradiação é de cerca de 30 minutos.

As irradiações podem ser realizadas com nêutrons térmicos ou lentos (energia mais provável 0,026 eV) e epitérmicos ou rápidos (com energias entre 1 eV e 1 MeV).

II.1.4.1 ATIVAÇÃO COM NEUTRONS TÉRMICOS

A análise com nêutrons térmicos é utilizada em rochas nas quais seja reduzido o teor de urânio em relação aos ETR. Interferências dos produtos de fissão do ²³⁵U e dos produtos de ativação do ²³⁸U são importantes na determinação dos ETR leves. Os produtos de fissão do ²³⁵U incluem os radioisótopos ¹⁴⁰La, ¹⁴¹Ce, ¹⁴⁷Nd e ¹⁵⁸Sm, que são os mesmos radionuclídeos produzidos por reações (n,γ) e que são utilizados no cálculo das concentrações desses elementos:





As quantidades dos produtos de fissão do ^{235}U são normalmente apresentadas em relação à quantidade de U total (Mx/MU). Esse fator é conhecido como fator de correção, e é aplicável para qualquer intervalo de decaimento. Para obter-se a contribuição de cada produto de fissão no incremento das concentrações dos ETR deve-se conhecer, ou determinar, a quantidade de U total da rocha e multiplicá-lo pelo fator de correção. Essa contribuição deve ser subtraída das concentrações calculadas para os ETR.

Na tabela II.1 encontram-se os valores apresentados na literatura para os fatores de correção devidos à formação dos produtos de fissão do ^{235}U (Landsberger, 1986; Figueiredo e Saiki, 1990). Esses fatores podem ser obtidos experimentalmente pela irradiação simultânea de quantidade conhecida de urânio e de alíquotas de soluções padrão dos elementos em questão, ou de padrões de referência.

O ^{140}La é um caso especial, pois além de ser um produto direto da fissão do ^{235}U , também é formado pelo decaimento do ^{140}Ba , que é outro dos produtos de fissão do ^{235}U .

Valores obtidos experimentalmente para a fissão do urânio podem ser comparados com os valores determinados parametricamente. A vantagem das determinações experimentais reside no fato de serem os valores obtidos independentemente do conhecimento dos parâmetros nucleares e do fluxo de nêutrons do reator.

TABELA II.1 - Fatores de Correção Devidos à Formação dos Produtos de Fissão do ^{235}U

RADIOISÓTOPO	FIGUEIREDO e SAIXI (1990)	LANDSBERGER (1986)
^{140}La	$(7,5 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	$(6,53 \pm 0,34) \times 10^{-3}$
^{141}Ce	$0,26 \pm 0,03$	$0,287 \pm 0,008$
^{143}Ce	$1,25 \pm 0,09$	$1,35 \pm 0,04$
^{147}Nd	$0,21 \pm 0,04$	$0,21 \pm 0,01$
^{152}Sm	$< 0,002$	$< 0,001$

O ^{153}Sm também é produzido na fissão do urânio, mas com contribuição menor. O fator de correção para o pico de 103.2 keV do ^{153}Sm é somente 0,002. Outra dificuldade na análise de materiais geológicos com nêutrons térmicos é a representada pela existência nesses materiais de macro quantidades de Na e Fe, e em menor escala de Sc. Esses elementos apresentam atividades muito altas, que podem causar, além de interferências espectrais, a saturação do sistema de contagem.

Análises deste tipo permitem determinar geralmente os elementos La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu e, em condições favoráveis também o Gd.

II.1.4.2. ATIVAÇÃO COM NEUTRONS EPITÉRMICOS

A maior parte dos elementos presentes em amostras geológicas tem altas secções de choque de ativação com nêutrons térmicos. Além disso, os nêutrons térmicos têm as maiores intensidades no espectro de energia de nêutrons, ao qual a amostra está exposta no reator. Entretanto, poucos elementos apresentam uma alta integral de ressonância comparada com a secção de choque para nêutrons térmicos. Em tais casos a ativação com nêutrons epitérmicos (AANE) é vantajosa.

Os nêutrons térmicos podem ser removidos efetivamente do fluxo total de nêutrons em um reator irradiando-se as amostras com uma blindagem de Cd. Uma camada de Cd com espessura de 1 mm reduz o

fluxo de nêutrons térmicos original de um fator de cerca de 5×10^8 até uma energia de 0,5 eV, conhecida como energia de "corte" do Cd (Gibson e Jagam, 1980).

Utilizando o fluxo de nêutrons remanescente, constituído de nêutrons epitérmicos e rápidos, pode-se ativar a amostra normalmente e proceder à análise por ativação com nêutrons instrumental com o espectro de raios gama resultante (Berejnai et al., 1977).

Uma das mais importantes desvantagens da AANE está associada com a redução do fluxo de nêutrons total ao qual a amostra está exposta durante a irradiação. Assim, pode ser necessário um tempo de irradiação maior e/ou maior quantidade de material para manter a sensibilidade esperada.

Outra desvantagem adicional está relacionada com a segurança do operador. O aumento de atividade na blindagem de Cd pode causar problemas no manuseio da amostra, apesar de a atividade na amostra, em si, ser mais baixa.

Em rochas silicáticas comuns, os nuclídeos que produzem maiores atividades por reações (n, γ) não têm integrais de ressonância altas, quando comparadas as suas secções de choque térmicas. Por outro lado, nuclídeos de muitos elementos traços na mesma rocha têm integrais de ressonância com razões favoráveis acima de 20. Portanto, as vantagens esperadas quando se adota a AANE podem ser enquadradas em 3 categorias:

- 1.Redução nas altas atividades da matriz, provenientes de elementos maiores e menores.

- 2.Melhoria na sensibilidade e na precisão dos resultados.

3. Redução nas interferências devidas a produtos de fissão.

Ativações epitérmicas são particularmente úteis na análise de ETR em material geológico por não favorecerem as reações que dão origem aos radioisótopos ^{24}Na , ^{59}Fe e ^{46}Sc , reduzindo consideravelmente a atividade induzida da amostra e permitindo obter melhores resultados para Sm, La, Ce e Tb.

Este tipo de ativação é também empregado em rochas que apresentam concentrações de urânio significativas, pois, nesse caso, a fissão do ^{235}U é bastante suprimida e os elementos La, Ce, Nd e Sm podem ser determinados com menor interferência.

De maneira geral a ativação com nêutrons epitérmicos melhora a sensibilidade e a precisão nas determinações de La, Ce, Nd, Sm, Eu e Tb. Em condições favoráveis, é possível analisar também Gd, Yb e Lu.

II.1.5. MEDIDAS DA ATIVIDADE INDUZIDA

O principal equipamento necessário para a realização da AAN é um detector de raios gama de alta resolução. O detector é usado associado a outros módulos eletrônicos, como um analisador multicanal e/ou computador para analisar o espectro de raios gama da amostra irradiada.

A especificação do detector vai controlar em parte os procedimentos analíticos e de computação adotados, e mesmo a gama de elementos que podem ser analisados. Consequentemente, o

detector, que é um dos componentes mais caros do sistema de espectrometria gama, deve ser escolhido com cuidado.

São dois os tipos mais comumente utilizados: detectores coaxial e planar, constituídos de cristais de Ge(Li) ou de Ge. Atualmente, os detectores comercializados são quase sempre de Ge hiperpuro, por necessitarem de resfriamento com nitrogênio líquido somente quando em operação.

Os detectores do tipo coaxial, de Ge hiperpuro, podem ser do tipo n, que operam numa faixa de energia mais ampla (raios X e raios γ), e do tipo p, que operam normalmente de 100 a 2000 keV. Os detectores coaxiais permitem analisar maior número de elementos, sendo portanto mais utilizados. Em geral, pode-se determinar, por AANI, oito ETR utilizando esse tipo de equipamento, a saber: La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu. Os detectores do tipo planar, com resolução de cerca de 600 eV (FWHM a 122 keV, são apropriados para medidas de raios X e raios γ de baixa energia (até cerca de 350 keV). Esse poder de resolução permite solucionar alguns problemas de interferências, e vários pesquisadores têm utilizado esse tipo de detector para a análise por ativação de ETR (Henderson e Williams, 1981; Laul et al., 1982). A possibilidade de se utilizar a região de baixa energia do espectro de raios gama se torna muito interessante, pois, com exceção do La e do Pr, os ETR produzem, por ativação neutrônica, radioisótopos que decaem com emissão de energia nesta região. Outra vantagem é a do espectro em baixa energia ser menos complexo, e ser influenciado em menor escala pela atividade de elementos como sódio, presentes na matriz.

Assim, o uso desse tipo de detector possibilita a

obtenção de melhores resultados para Ce, Nd, Sm, Yb e Tm, que possuem picos de raios gama em energias menores que 200 keV (Gibson e Jagam, 1980; Figueiredo, 1988).

Além disso, se for realizada uma separação química, para eliminar alguns elementos interferentes como Na, Ta, Th e Sc, pode-se chegar a determinar mais facilmente elementos como Dy, Ho e Gd, que apresentam picos de raios gama inferiores a 100 keV.

Para a determinação de ETR, e de outros elementos traços, em materiais geológicos por AANI, a medida das amostras ativadas em ambos os tipos de detectores possibilita a determinação de um maior número de elementos, e muitos laboratórios adotam essa estratégia (Jagam e Muecke, 1980).

A análise dos espectros de raios gama é realizada por programas de computação específicos que localizam os fotopicos, determinam suas energias, calculam as áreas e os desvios padrões.

Os programas de análise de espectros de raios gama tiveram grande desenvolvimento nos últimos anos, estando cada vez mais sofisticados e possibilitando a resolução de problemas de interferências que antes só eram solucionados por meio de separações químicas. Empresas como a EG & G ORTEC vendem "pacotes" de programas de análise espectros, e varios laboratórios desenvolvem programas próprios, de acordo com as suas necessidades, baseados em programas conhecidos, como por exemplo o "SAMPO" (Routti e Prussin, 1989).

II.2. PRINCIPAIS INTERFERÊNCIAS NA DETERMINAÇÃO DOS ETR POR AANI

As interferências mais importantes para a determinação dos ETR por análise por ativação com nêutrons instrumental, além das já citadas, devidas principalmente à fissão do urânio, e às atividades de elementos presentes em altas concentrações na matriz, como sódio e ferro, são descritas a seguir, para cada elemento, considerando-se o radioisótopo utilizado para a sua determinação.

Lantânio - ^{140}La ($t_{1/2} = 40,27\text{h}$). O pico de 1595,4 keV praticamente não apresenta interferências. O pico de 328,6 keV apresenta interferência do ^{54}Cr (320,0 keV) e do ^{239}Np (334,1 keV). Esse pico conduz, em geral, a uma menor precisão por estar localizado em uma região de radiação de fundo mais elevada.

Cério - ^{141}Ce ($t_{1/2} = 32,5\text{ d}$) - O pico de 145,4 keV é o único resultante desse radionuclídeo. Esse pico, quando o espectrômetro não tem boa resolução na zona de baixas energias, não separa bem do pico de 142,6 keV do ^{59}Fe . Usando-se porém, um detector de raios gama de baixa energia, esses dois picos são separados. Outra interferência possível é do ^{175}Yb ($t_{1/2} = 101\text{h}$, $E_{\gamma} = 144,7\text{ keV}$). Ela pode, no entanto, ser eliminada deixando-se decair o ^{175}Yb .

Praseodímio - ^{142}Pr ($t_{1/2} = 19,2\text{ h}$) - Apresenta um único pico em 1575,5 keV. Esse pico sofre grande interferência do ^{140}La , e sua

determinação puramente instrumental é muito difícil. É um caso onde quase sempre é necessária uma separação química.

Neodímio - ^{147}Nd ($t_{1/2} = 11,1 \text{ d}$) - O pico de 531,0 keV praticamente não apresenta interferências, sendo porém muito menos intenso que o pico de 91,4 keV. Com detectores de raios gama para baixas energias, o pico de 91,4 keV pode ser utilizado. Uma interferência significativa é o pico de 93,6 keV do ^{160}Yb .

Samário - ^{153}Sm ($t_{1/2} = 47,1 \text{ h}$) - O pico de 103,2 keV apresenta várias interferências, quando o espectro não é obtido utilizando detectores de raios gama de baixas energias, principalmente as descritas a seguir:

a) devida ao ^{239}Pa ($t_{1/2} = 27 \text{ d}$), em particular aos picos $K_{\alpha 1}$ (98,4 keV) e $K_{\alpha 2}$ (94,6 keV) do urânio;

b) devida ao ^{239}Np ($t_{1/2} = 2,35 \text{ d}$), em particular aos picos $K_{\alpha 1}$ (101,0 keV) e $K_{\alpha 2}$ (97,0 keV) do neptúnio e ao pico de raios gama de 106 keV;

c) devida ao ^{159}Gd ($t_{1/2} = 241,6 \text{ d}$), em particular aos picos de 97,5 keV e 103,2 keV.

No entanto, como o samário tem uma elevada secção de choque para nêutrons, e tanto o ^{239}Pa como o ^{239}Np provém da desintegração, respectivamente, do ^{239}Th e do ^{239}U , produzidos a partir do tório e do urânio, as interferências são, em geral, desprezíveis, principalmente quando as razões das concentrações de samário e tório e de samário e urânio na amostras são suficientemente grandes (Cabral et al., 1979). A interferência do ^{159}Gd é, via de regra, pouco significativa, principalmente se a

medida for realizada antes que a maior parte do ^{152}Sm tenha decaído.

Európio - ^{152}Eu ($t_{1/2} = 12,2 \text{ a}$) - O pico de 1408,0 keV não apresenta interferências. Pode-se usar também o pico de 121,8 keV, o qual, praticamente, não apresenta interferências nos espectros obtidos com o detector para raios gama de baixas energias.

Gadolínio - ^{158}Gd ($t_{1/2} = 241,6 \text{ d}$) - Os picos de 97,5 keV e 103,2 keV apresentam varias interferências, principalmente as devidas ao ^{158}Sm , ^{238}Pa e ^{239}Np , como já foi citado para o samário. As interferências do ^{158}Sm e ^{239}Np podem ser todavia totalmente eliminadas, deixando decair esses radioisótopos um tempo suficientemente longo (maior que 24 dias). A interferência do ^{238}Pa é pouco significativa quando se usa um detector de raios gama para baixas energias, e pode, em certos casos, ser completamente desprezada, em particular quando a razão entre a concentração do Gd e Th for suficientemente grande.

Iérbio - ^{160}Tb ($t_{1/2} = 72,1 \text{ d}$) - O pico de 879,4 keV é praticamente livre de interferências, a não ser de certas perturbações resultantes da interferência do pico muito intenso do 889,4 keV do ^{46}Sc , e também do efeito Compton relativo aos raios gama de 1098,6 keV do ^{59}Fe e de 1120,3 keV do ^{46}Sc . Pode-se usar também os picos de 87,0 keV e 298,6 keV, mas estes apresentam interferência do ^{238}Pa , notadamente os picos de 86,6 keV e 300,1 keV,

respectivamente, o que obriga a fazer correções. Para o pico de 298,6 keV, essas correções podem ser feitas pelo pico mais sensível do ^{238}Pa , em 311,8 keV. A razão obtida pela contagem a 300,1 keV dividida pela contagem a 311,8 keV, em um padrão puro de ^{238}Pa , fornece a contribuição do tório na detecção do ^{160}Tb .

Disprósio - ^{165}Dy ($t_{1/2} = 2,36 \text{ h}$) - O pico de 94,6 keV apresenta interferências, principalmente do ^{152}Sm . A alta intensidade devida aos picos de 69,6 keV e 103,2 keV do ^{152}Sm dificulta muito a determinação do ^{165}Dy , levando-se em conta sua meia vida muito curta em relação à meia vida do ^{152}Sm ($t_{1/2} = 47,1 \text{ h}$). Além disso, existe uma interferência pronunciada devida à alta atividade da matriz, decorrente de elementos de meia vida curta presentes em concentrações elevadas, como por exemplo o manganês, que dá origem ao ^{56}Mn ($t_{1/2} = 2,58 \text{ h}$). A determinação de disprósio por análise instrumental é, portanto, difícil.

Hólmio - ^{166}Ho ($t_{1/2} = 26,9 \text{ h}$) - O pico de 80,6 keV sofre interferências nessa região de raios gama de baixas energias, além de interferências de outros radioisótopos de meias vidas relativamente curtas, que produzem alta atividade na matriz, como ^{24}Na , ^{140}La e ^{152}Sm .

Érbio - ^{174}Er ($t_{1/2} = 7,52 \text{ h}$) - O principal raio gama desse radionuclídeo é de 308,3 keV. O érbio é raramente determinado por AAN devido à sua meia-vida ser muito longa para irradiações curtas (como por exemplo para o Dy) e muito curta para as condições de

irradiação e contagem empregadas para os outros ETR (Henderson & Pankhurst, 1984).

Túlio - ^{170}Tm ($t_{1/2} = 130$ d) - Apresenta um único pico em 84,4 keV. Utilizando-se um detector para raios gama de baixas energias, e um tempo de decaimento adequado, a interferência principal se reduz ao pico de 84,7 keV do ^{182}Ta ($t_{1/2} = 115$ d).

Itérbio - Podem ser utilizados dois radioisótopos para sua determinação:

a) ^{169}Yb ($t_{1/2} = 30,6$ d) - O pico de 177,0 keV apresenta interferências do pico de 179,5 keV do ^{182}Ta . Pode-se usar também o pico de 197,8 keV mas este sofre interferência do pico de 198,4 keV do ^{182}Ta .

b) ^{175}Yb ($t_{1/2} = 101$ h) - Pode-se usar os picos de 282,5 e de 396,1 keV. As principais interferências são devidas aos picos de 277,5 e 285,3 keV do ^{239}Np ($t_{1/2} = 2,35$ d), e ao pico de 398,2 keV do ^{233}Pa ($t_{1/2} = 27$ d).

Lutécio - ^{177}Lu ($t_{1/2} = 6,75$ d) - O pico de 208,4 keV tem uma única interferência do pico de 208,8 keV do ^{239}Np . Ela só é significativa, entretanto, quando o teor de urânio é elevado.

II.3. ANÁLISE DOS ETR COM SEPARAÇÃO QUÍMICA

As separações químicas são empregadas quando a análise puramente instrumental não apresenta resultados satisfatórios.

As principais vantagens do emprego das separações químicas são o aumento da sensibilidade do método, permitindo determinar concentrações inferiores a 5 ppb para elementos como Eu, Tm e Lu, e de 0,05 e 0,1 ppm para Ce e Nd (Chou, 1980), além da possibilidade de analisar todos os ETR. As operações químicas utilizadas na separação dos ETR podem envolver múltiplos estágios para a separação destes elementos como grupo, ou mesmo chegar à obtenção de cada um isoladamente. Os ETR são exemplos típicos de esquemas analíticos para a separação como grupo. Separações individuais desses elementos consomem muito tempo, além disso a disponibilidade do uso de detectores semicondutores de elevado poder de resolução torna as separações em grupo suficientes.

Na escolha do método de separação, deve-se estar atento a efeitos de contaminação, provocados durante a condução da análise, e procurar mantê-los no nível mais baixo possível.

Pode-se efetuar o processamento químico da amostra antes ou após a sua irradiação, oferecendo as duas possibilidades vantagens particulares.

A grande vantagem apresentada pelas separações após a irradiação é a de se evitar problemas de contaminação das amostras, uma vez que as operações são conduzidas com o material já

irradiado.

A utilização de um processamento pré-irradiação apresenta a vantagem de não expor o analista a doses de radiação, e de não necessitar de laboratório especialmente equipado para manuseio de material radioativo (Croudace, 1980; Terakado et al, 1989).

Uma separação desse tipo permite também determinar espécies radioativas de meias vidas curtas, o que nem sempre é possível nas separações com o material irradiado, nas quais esses radioisótopos decaem significativamente durante a execução da análise (Duke e Smith, 1987).

Qualquer que seja a opção por um procedimento ou outro, para todo processamento químico em que se opere com soluções, torna-se fundamental garantir a total dissolução da amostra. Na análise de material geológico, isto pode representar alguma dificuldade, em função da complexidade química da rocha considerada.

Os procedimentos utilizados no ataque de material geológico incluem a fusão alcalina, ou a abertura por meio de misturas de ácidos minerais (Sulcek et al., 1977).

O ataque ácido emprega misturas com composições e proporções variadas de H_2SO_4 , HNO_3 , HCl e $HClO_4$, que atuam simultaneamente em várias estruturas do cristal. Todos os procedimentos empregam HF , por ser este o único ácido que ataca o SiO_2 insolúvel, formando um composto gasoso, que elimina o silício da solução, e libera os componentes catiónicos do cristal.

Na prática os procedimentos analíticos mais utilizados para o isolamento quantitativo dos ETR são a extração com solventes

e a cromatografia de troca iônica.

A extração com solventes orgânicos de elementos metálicos baseia-se no uso de reagentes adequados para a formação seletiva de complexos metálicos, que são transferidos para a fase orgânica. Dos agentes extratores os mais usados para os ETR são os reagentes organofosforados (Fidelis e Krejzer, 1976).

Sherington (1983) relaciona as variáveis envolvidas para uma extração quantitativa dos ETR, para vários agentes extratores.

Um aprimoramento da técnica de extração líquido-líquido é a cromatografia de partição de fase reversa. A técnica consiste em reter um agente complexante, seletivo para os ETR, em um suporte sólido inerte. A função do agente complexante é a de funcionar como extrator dos ETR. Os reagentes utilizados são os mesmos da extração líquido-líquido. A técnica consiste, na realidade, numa combinação da extração líquido-líquido com as vantagens dos métodos cromatográficos (McClendon e La Fleur, 1973).

Mais recente para a determinação de ETR em materiais geológicos, é a utilização de outra técnica cromatográfica, a "HPLC" (High Performance Liquid Chromatography) (Hwang et al, 1981).

Empregam-se também combinações de técnicas analíticas, em adição à extração com solventes. Koerbert (1987) propõe uma separação prévia de interferentes como Fe, Co, por cromatografia de troca iônica, e posterior extração dos ETR da solução aquosa do eluente com TBP. Após a separação das fases aquosa e orgânica os ETR são precipitados na forma de oxalatos.

A cromatografia de troca iônica, utilizando resinas

sintéticas, é o procedimento analítico mais amplamente descrito para a separação de traços de ETR em material geológico. As seqüências para a eluição de ETR em diversos meios são apresentadas, na literatura, há décadas (Nervik, 1955; James et al, 1961).

As resinas trocadoras de ions são basicamente polímeros cruzados, que possuem grupos iônicos ligados à estrutura polimérica, e que são trocáveis com o meio (Olof, 1955).

Em trocadores catiônicos, esses radicais são grupos ácidos como SO_3H , CO_2H e PO_3H . No caso de trocadores aniônicos esses grupamentos são básicos, como aminas alifáticas e aromáticas e amônia quaternária.

A cromatografia de troca iônica quando aplicada à separação dos ETR, utilizando resinas aniônicas, baseia-se na retenção de interferentes como U, Fe e Co, que formam complexos aniônicos, que são retidos na resina, enquanto os ETR são recolhidos na fase solução.

As resinas preferencialmente utilizadas para a separação dos ETR são as do tipo catiônico, que além de elevada capacidade de troca (definida como o número de grupos ionizáveis/unidade de massa ou volume) possuem excepcional estabilidade, resistindo ao ataque de ácidos concentrados .

A separação de ETR operando com trocadores catiônicos fortes, do tipo Dowex 50, é descrita frequentemente na literatura (Croudace , 1980), sendo as condições experimentais ajustadas de acordo com o número de elementos a separar. Trata-se de um trocador com grupos sulfônicos ligados à estrutura da rede polimérica de

estireno divinil benzeno (DVB). É um material que apresenta grande estabilidade frente ao ataque de ácidos e bases fortes, bem como a agentes oxidantes moderados, sendo por isso operável em largo intervalo de pH. Comercialmente se encontra disponível em várias granulometrias e em vários graus de cruzamento com o DVB. (Osborn, 1955).

A efetividade na separação, para um dado trocador, dependerá de fatores como tipo, concentração e pH do eluente, do fluxo de eluição, das dimensões da coluna, além das características do material trocador, como tipo e tamanho de suas partículas.

Os ETR são retidos em resinas catiónicas fortes, a partir de soluções diluídas de ácidos inorgânicos. Existe porém uma adsorção seletiva para os elementos da série, que se deve às diferenças nos raios dos íons hidratados desses metais. Assim, em função da natureza eletrostática da adsorção, os íons menores são mais fortemente retidos na resina. Esse efeito na série dos ETR leva a uma adsorção que diminui progressivamente com o aumento do número atômico, a partir do La, e que determina a ordem de aparecimento dos ETR nas frações eluídas.

As diferenças na afinidade resina-íon para os vários elementos da série não são contudo suficientes para assegurar uma separação individual dos ETR, devido à pequena diferença nos coeficientes de distribuição.

A fixação dos ETR, em resinas catiónicas, é uma técnica clássica na cromatografia de troca iônica (Terakado et al, 1969).

Ebihara (1967) apresenta uma variação, utilizando meio bromídrico, e discute o comportamento dos ETR nessas condições.

Para aumentar a seletividade na separação dos ETR em resinas catiônicas, pode ser utilizado na eluição um agente complexante. Nessas condições os cations se distribuirão da resina para o eluente, de acordo com a estabilidade do complexo formado, de maneira sequencial. Novamente a desorção seguirá a ordem inversa dos números atômicos.

Das (1988) demonstra o uso de ácido ascórbico como efetivo complexante dos ETR, tanto na aplicação direta em soluções, ou por troca iônica em coluna catiônica Dowex 50, usando ascorbato de sódio como eluente.

A cromatografia de troca iônica tem sido aplicada por vários autores à análise de materiais de referência de diversas origens. Laul et al (1982) aplicaram a técnica a padrões geológicos, a padrões biológicos e a amostras biológicas.

Meloni (1987) empregou a técnica na análise de padrões biológicos do NBS. Procedimento semelhante foi apresentado por Hamajima (1985), aplicado a padrões geológicos japoneses.

Voldet e Haerdi (1976) utilizaram separação gravimétrica do grupo dos ETR, combinada com a cromatografia de troca iônica, empregando uma resina catiônica forte, para a determinação de Eu e Dy em diversos padrões geológicos de referência.

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo, é apresentada a investigação das melhores condições experimentais para o processamento químico pré-irradiação, o estabelecimento do método, sua aplicação aos padrões geológicos internacionais analisados e aos padrões geológicos brasileiros BB-1 E GB-1.

III.1 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Para as diferentes etapas do trabalho foram utilizados os seguintes sistemas de espectrometria gama:

- Detector de germânio hiperpuro, de 30 cm³, da marca Ortec, modelo 20190-P, com resolução determinada de 1332,4 keV do ⁶⁰Co, e eficiência nominal de 20%.
- Multianalisador de raios gama com 4096 canais, da marca Hewlett-Packard, modelo 5422-B.
- Amplificador de pulsos da marca Ortec, modelo 572.
- Fonte de alta tensão da marca Ortec, modelo 450, operando a 2000 V positivos.
- Pulsador eletrônico da marca Ortec, modelo 419.

-Minicomputador da marca Hewlett-Packard, modelo 2100-A.

-Impressora Teletype.

O detector, mantido à temperatura do nitrogênio líquido (-195°C) por meio de criostato, operou dentro de blindagem de chumbo revestida internamente por folhas de cádmio e cobre, que reduzem o espalhamento gama. O sistema de detecção permitiu a identificação de energias entre 100 keV e 2000 keV.

-Detector de iodeto de sódio ativado com tálio, NaI(Tl), do tipo poço, com 5,1 cm x 4,5 cm.

-Circuito eletrônico completado por analisador monocanal, de fabricação IPEN.

Utilizaram-se também os seguintes equipamentos:

-pHmetro da marca Metrohm, modelo E 350 B.

-Centrifuga da marca Clay Adams Incorporation, modelo CT1004/D.

-Ultrassom da marca Multisonic.

III.2 SOLUÇÕES UTILIZADAS

- HCl nas concentrações 0,1 N ; 4 N ; 6 N ; 8 N ; e 10 N .
- HNO_3 0,1 N
- NH_4OH solução 2:1 em volume.
- ácido oxálico solução saturada (aproximadamente 70 g/l).
- FeCl_3 : 1 mg de Fe / ml de solução.
- CaCl_2 : 1 mg de Ca / ml de solução.
- NaCl 0,5 N

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico. As soluções foram preparadas com água deionizada e destilada em destilador de quartzo.

III.3 ESTABELECIMENTO DAS CONDIÇÕES PARA A CROMATOGRAFIA DE TROCA IÔNICA

A determinação das condições para uma separação analítica dos ETR, em coluna de resina do tipo catiónico, exigiu a realização de provas prévias com soluções de traçadores radioativos de alguns desses elementos, com o objetivo de estudar seu comportamento durante os processos de retenção e eluição. Para estimar o comportamento da totalidade da série escolheram-se os elementos La, Eu e Yb, representantes respectivamente dos ETR leves, intermediários e pesados. O elemento Yb foi escolhido ao invés do Lu devido às suas características nucleares mais favoráveis para o uso como traçador radioativo.

Depois de definidas as condições cromatográficas, calculou-se o rendimento da separação para cada radioisótopo empregado.

III.3.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES DE TRAÇADORES RADIOATIVOS.

Cerca de 2 mg dos óxidos de La, Eu e Yb, de pureza espectroscópica, foram acondicionados separadamente em envelopes de papel alumínio (1 cm²). O conjunto foi inserido em recipiente apropriado para uso no reator IEA-R1, sendo então irradiado por 8 horas, sob um fluxo de nêutrons térmicos da ordem de 10^{12} n.cm⁻²s⁻¹.

Os principais radioisótopos obtidos na irradiação foram ¹⁴⁰La (t_{1/2}=40,3 horas), ¹⁵²Eu (t_{1/2}=12,2 anos), ¹⁶⁰Yb (t_{1/2}=30,6 d) e ¹⁷⁵Yb (t_{1/2}=101 horas).

Após um tempo de decaimento de um dia para o La, e de 5 dias para Eu e Yb, prepararam-se soluções individuais dos elementos irradiados, por dissolução a quente de seus óxidos, em HCl 0,1 N. Obtiveram-se assim soluções da ordem de 0,2 mg/ml para cada um dos ETR. As concentrações foram escolhidas de modo que uma alíquota de 1 ml de cada solução de traçador produzisse uma contagem da ordem de $1,5 \cdot 10^6$ contagens por minuto, em um detector de NaI(Tl), acoplado a um analisador monocanal. Essa atividade foi suficiente para acompanhar os radioisótopos durante o processo cromatográfico.

III.3.2 RESINA DE TROCA IÔNICA UTILIZADA.

A resina utilizada foi a Dowex 50 W X 8 (200-400 mesh), fabricada pela Dowex Chemical Co. of Midland (Michigan-USA).

O tratamento prévio da resina consistiu em várias lavagens com água deionizada, para eliminar o material finamente particulado, que poderia obstruir o escoamento durante a eluição.

O material assim tratado foi acondicionado em uma coluna de vidro de 15 mm de diâmetro e 120 mm de altura, passando-se, em seguida, 50 ml de solução 0,5 N de NaCl, e lavando-se com água deionizada, até prova negativa para cloreto. A resina foi então condicionada percolando-se 50 ml de HCl 4 N.

III.3.3 SOLUÇÃO CARGA

As soluções carga foram preparadas a partir de amostras das rochas BB-1 e GB-1. Tomou-se esse cuidado visando reproduzir as mesmas condições encontradas na análise de amostras geológicas, pois os resultados obtidos usando somente as soluções de traçadores radioativos poderiam não ser representativos, devido à presença de outros elementos na matriz.

Desse modo prepararam-se soluções contendo, cada uma, 1 ml de cada solução de traçador, que foram adicionadas aos 5 ml da

solução obtida no processo de dissolução da rocha, como descrito em seguida, no item III.4.3.

A seguir, essa mistura foi transferida quantitativamente para o topo da coluna contendo a resina tratada.

III.3.4 OBTENÇÃO DAS CURVAS DE ELUIÇÃO

Depois de percolada a solução, tentou-se a eluição dos ETR com HCl 4 N, como descrito por Voldet e Haerdi (1976). Nessas condições não houve a eluição do La, mesmo após a utilização de 200 ml do ácido.

Passou-se então a utilizar-se como eluente HCl 6 N, condição que se mostrou satisfatória para a eluição de todos os traçadores. A vazão foi ajustada para 0,5 ml/minuto.

Durante a eluição foram tomadas alíquotas de 1 ml, a cada 2 ml de eluído. Essas alíquotas foram submetidas à medida de suas atividades no detector de NaI(Tl) já descrito. O eluído foi recolhido até que não se detectou mais nenhuma atividade nas frações coletadas. A partir das atividades determinadas pode-se construir a curva de atividade X volume (Fig. III.1). Constatou-se na análise de tais curvas que, nas condições estudadas, a série dos ETR foi totalmente eluída no intervalo de 10 a 140 ml, começando pelos ETR leves e finalizando com os mais pesados.

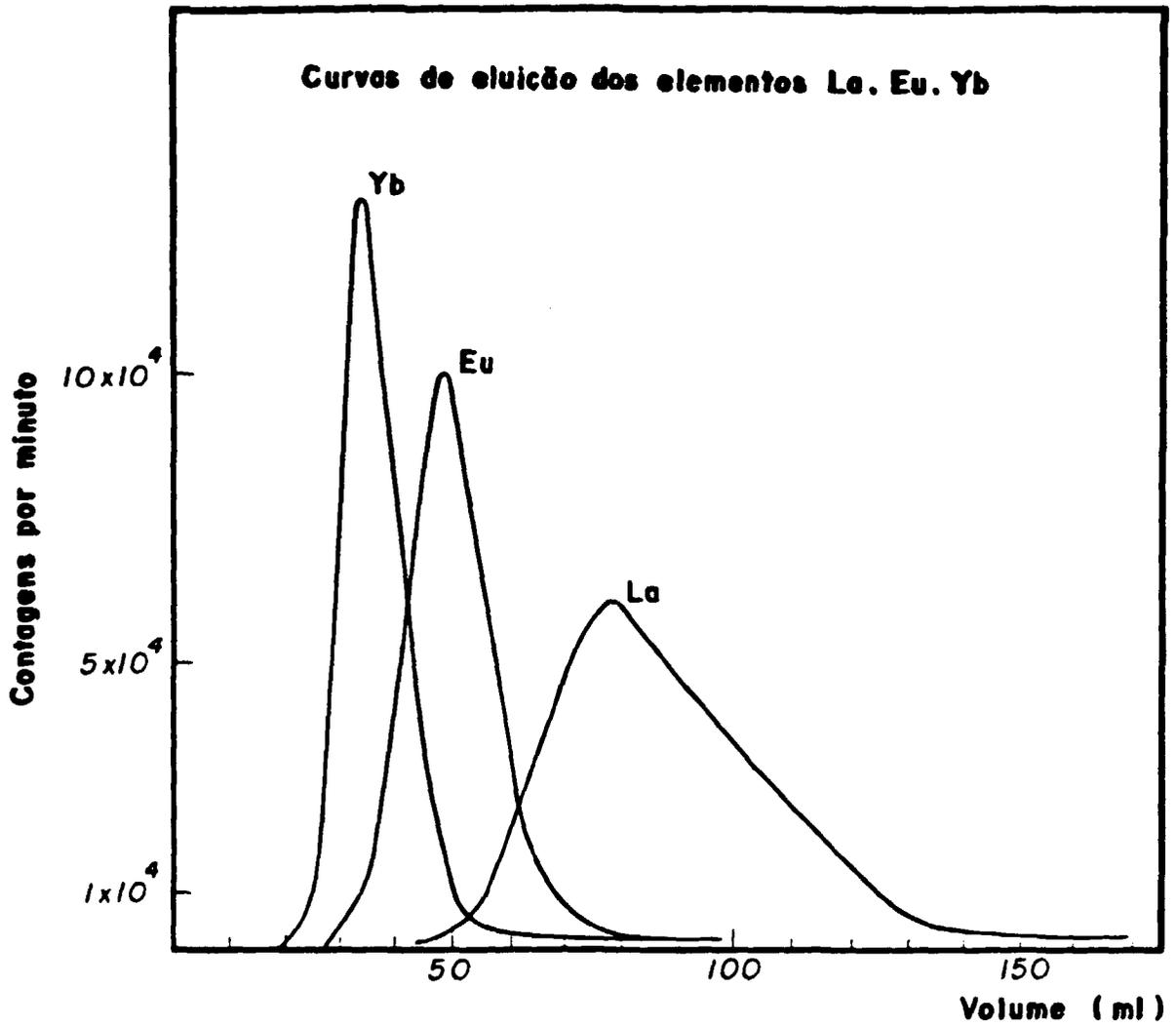


FIGURA III.1 - Curvas de Eluição Referentes aos Elementos La, Eu e Yb.

III.3.5 REGENERAÇÃO DA RESINA

Em função da dificuldade de se obter o material trocador, estudou-se a possibilidade de sua reutilização, baseando a sua regeneração na eluição de elementos presentes na resina, após a separação dos ETR.

Com essa finalidade irradiaram-se 200 mg da rocha BEN, por 8 horas em um fluxo da ordem de 10^{12} n $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, submetendo-a, após um intervalo de decaimento de 5 dias, ao processamento químico usual, até a fase de eluição dos ETR com HCl 6N. A partir daí, passou-se a tentar a eluição dos radioisótopos que ainda permaneciam na resina, utilizando, para tal, HCl em concentrações mais elevadas.

Tentou-se, primeiramente, a eluição destes elementos com HCl 8 N. O eluído foi recolhido em alíquotas de 2 ml, para determinação da atividade, em contagens por minuto, usando detector de NaI (Tl). Após terem sido percolados cerca de 150 ml do eluente, notou-se que os elementos presentes na resina continuavam a ser eluídos, pois as alíquotas recolhidas ainda apresentavam atividade.

Passou-se então a usar como eluente HCl 10 N, não sendo detectada atividade após a passagem de 100 ml do ácido, numa coluna com as condições já determinadas, e que continha aproximadamente 10 g de resina.

Lavou-se a resina com água deionizada, até a

neutralização do excesso de ácido. A seguir a resina foi transferida para recipientes apropriados para contagem, que foi efetuada em detector de Ge, já descrito.

A amostra foi medida por cerca de 15 horas, notando-se uma atividade residual muito baixa. Assim a resina regenerada foi considerada em condições de ser reutilizada.

III.4 APLICAÇÃO DO MÉTODO DE SEPARAÇÃO PRE-IRRADIAÇÃO AOS PADRÕES GEOLÓGICOS

Após a definição das condições experimentais da cromatografia de troca iônica, aplicou-se o método aos padrões geológicos, escolhidos para a análise. Os padrões empregados para esse fim, (com suas respectivas procedências) foram:

AGV-1: United States Geological Survey

JB-1: Geological Survey of Japan

BE-N: Groupe Internationale de Travail-International Work Group

A seguir o método foi aplicado ao material de interesse deste trabalho, os padrões geológicos brasileiros BB-1 e GB-1.

III.4.1 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES PADRÃO

Como padrões foram utilizadas soluções de ETR, preparadas a partir da dissolução de quantidades convenientes de seus óxidos, de pureza espectroscópica, em HCl 0,1N. Os óxidos foram previamente calcinados a 800°C por 30 minutos (Hamajima et al, 1985). Assim obtiveram-se soluções diluídas, de concentrações bem definidas. Do cuidado no trabalho com os padrões depende em grande parte a qualidade dos resultados. Assim, todas as diluições foram feitas com o material de vidro previamente calibrado.

Para diminuir o número de padrões a serem manipulados nas análises, as soluções individuais dos ETR foram agrupadas em três conjuntos de padrões mistos. O critério para este agrupamento observou a não interferência espectral entre os componentes da mistura. Prepararam-se os seguintes grupos de padrões:

GRUPO I

Elemento	Concentração (mg/ml)
Dy	0,1795
Eu	0,07425
Pr	0,6776
Ho	0,4417
Gd	1,0640

GRUPO II

Elemento	Concentração (mg/ml)
Sm	0,40131
La	0,42235
Lu	1,14516
Nd	1,99149

GRUPO III

Elemento	Concentração(mg/ml)
Tb	0,3309
Yb	1,9333

Aliquotas de 50 μ l do padrão misto I , 25 μ l do grupo II e 25 μ l do grupo III, foram pipetadas sobre diferentes pedaços de aproximadamente 1 cm² de papel de filtro Whatman n^o 42, sendo a seguir evaporadas sob lâmpada de raios infravermelhos. Os suportes de papel de filtro assim preparados, e contendo os padrões, foram cuidadosamente acondicionados em cápsulas de polietileno, para serem submetidos à irradiação, juntamente com as amostras.

III.4.2 DISSOLUÇÃO DAS AMOSTRAS

Utilizou-se, neste trabalho, o procedimento usualmente empregado na Divisão de Radioquímica do IPEN, na dissolução de material geológico para análise de ETR, (Figueiredo e Marques 1989), tratando-se as amostras com 6 ml de uma mistura de ácidos fluorídrico, nítrico e perclórico, concentrados, e no mesmo volume (2 ml para cada um dos ácidos).

A dissolução foi efetuada em sistema fechado, composto por bomba de pressão com carcaça em aço inoxidável e bequer de teflon. O conjunto contendo cerca de 200 mg de amostra mais os ácidos foi colocado em estufa a 90°C por 8 horas. Essas condições mostraram-se eficientes para a dissolução das amostras das rochas analisadas, exceto para o padrão GB-1 que, mesmo após o aquecimento, não se apresentou totalmente dissolvido.

Alteraram-se então as condições do ataque para essa amostra, passando-se a utilizar a agitação sob ultrassom por um período mínimo de 2 horas, como foi sugerido por Shihomatsu e Iyer (1988). Pretendeu-se assim garantir um ataque homogêneo por toda a superfície da amostra. As demais condições foram mantidas inalteradas. Mesmo assim, após o usual aquecimento, sob pressão, a solução ainda apresentava alguma turbidez, indicando a sua não completa dissolução.

Empregaram-se então condições mais energéticas no ataque desse tipo de amostra, aumentando-se o tempo de aquecimento para 30

horas, e a quantidade dos ácidos, passando-se a utilizar a mistura fluorídrico/ nítrico/ perclórico em aliquotas de 4ml/ 4ml/ 2ml, respectivamente. Nestas novas condições, as amostras se apresentaram dissolvidas, permitindo o prosseguimento da análise.

III.4.3 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO CARGA

Garantida a dissolução das amostras, evaporaram-se os ácidos até quase a secura, em banho de areia, para evitar a perda de material, retomando-se em seguida o resíduo em aproximadamente 25 ml de ácido nítrico 0,1 N.

Na solução obtida, precipitou-se o hidróxido de ferro por adição de hidróxido de amônio concentrado. Na formação do hidróxido de ferro, ocorre também a coprecipitação dos ETR, o que garantiu uma primeira separação destes elementos daqueles que permaneceram em solução.

Para a rocha GB-1, foi necessário adicionar à solução carregador de ferro, devido à concentração de Fe nessa rocha não ser suficiente para a precipitação quantitativa do $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Para isto, adicionou-se 1 ml de solução de FeCl_3 de concentração igual a 1mg de Fe/ml.

Separou-se, por centrifugação, o precipitado que continha os ETR, por 15 minutos, tempo suficiente para garantir a sedimentação do precipitado.

A seguir o precipitado, livre do sobrenadante, foi lavado

com água destilada contendo algumas gotas de hidróxido de amônio, para evitar a dissolução do material. Repetida a centrifugação, passou-se a trabalhar com o precipitado de hidróxidos.

Os hidróxidos foram dissolvidos nos próprios tubos de centrifugação, usando-se o menor volume possível de HCl 4 N, sendo a solução então transferida para um bequer de 10 ml, onde foi evaporada até quase a secura, em banho de areia.

O produto resultante foi retomado em 5ml de HCl 0,1 N, obtendo-se assim a solução a ser utilizada na etapa cromatográfica.

III.4.4 CROMATOGRAFIA DE TROCA IÔNICA

As operações da fase cromatográfica, incluindo a preparação da coluna e as condições de eluição, foram anteriormente determinadas quando do estudo com traçadores radioativos, e aparecem descritas no item III.2.

De acordo com o verificado no estudo com traçadores, os ETR foram eluídos no intervalo compreendido entre 10 ml e 140 ml. Esta faixa de volume foi então coletada para o prosseguimento da análise.

III.4.5 PRECIPITAÇÃO DOS OXALATOS

Na solução obtida após a etapa de eluição, procedeu-se à coprecipitação dos ETR com oxalato de cálcio. Para tal adicionou-se ao eluído 1 mg de carregador de cálcio. Em seguida, a solução foi evaporada até a secura, retomando-se o resíduo em 5 ml de HCl 0,1 N e 2 ml de solução saturada de ácido oxálico. Os oxalatos foram precipitados com solução 2:1 de hidróxido de amônio, até a solução atingir pH 5. Essa solução foi centrifugada por 15 minutos .

Desprezou-se o sobrenadante, sendo os oxalatos lavados com água contendo algumas gotas de hidróxido de amônio. Realizou-se então nova centrifugação, e o precipitado foi separado do sobrenadante e seco em estufa regulada a 90°C , por um período mínimo de 8 horas.

Os oxalatos secos foram então transferidos quantitativamente para cápsulas de polietileno de elevada pureza, próprias para irradiação.

III.4.6 VERIFICAÇÃO DO RENDIMENTO DA SEPARAÇÃO

Para se verificar o rendimento da separação química dos ETR nas rochas estudadas, utilizaram-se traçadores radioativos dos elementos Eu, La, e Yb, preparados conforme descrito no item III.3.1.

Aliquotas de 100 μ l da solução de La, 50 μ l da solução de Eu e 50 μ l da solução de Yb, foram adicionadas às soluções obtidas após a dissolução das amostras das rochas BB-1 e GB-1.

As soluções foram assim submetidas ao processamento químico, até a precipitação dos oxalatos. A atividade dos precipitados de oxalatos, obtidos do processamento das rochas BB-1 e GB-1 foi medida em espectrômetro de raios gama, e comparada à atividade de aliquotas idênticas das soluções de traçadores utilizadas. Este procedimento foi repetido duas vezes para cada rocha, tendo sido obtidos rendimentos superiores a 95 % e desvios da ordem de 5 % para os resultados de todas as análises.

III.4.7 IRRADIAÇÃO

O conjunto de cápsulas de polietileno, de iguais dimensões, contendo padrões e amostras (oxalatos), foi colocado em dispositivos cilíndricos de alumínio, desenvolvidos para uso no reator IEA-R1, procurando-se ocupar a menor altura possível destes recipientes, para minimizar os efeitos da variação do fluxo de nêutrons no reator (Gibson e Jagam, 1980).

O tempo de irradiação foi de 8 horas, sob um fluxo de nêutrons térmicos da ordem de $10^{12} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$.

III.4.8 MEDIDA DA ATIVIDADE

Após intervalos de decaimento adequados, variando estes de 2 a 60 dias, as cápsulas irradiadas foram colocadas diretamente em suportes apropriados para uso nos sistemas de espectrometria gama da Divisão de Radioquímica do IPEN, evitando assim perda de material irradiado em função de transferências.

A determinação dos radionuclídeos foi realizada utilizando o sistema descrito no item III.1. Amostras e padrões irradiados foram medidos em diferentes tempos de decaimento, tendo em vista a diversidade de radioisótopos de interesse formados, e as diferenças de suas meias vidas. Assim realizaram-se 4 séries de contagens para cada amostra, a intervalos regulares de tempo, procurando determinar o maior número possível de elementos da série.

Os radioisótopos formados, os tempos de resfriamento observados, e as características desses nuclídeos são apresentadas na tabela III.1

Os tempos de contagem foram iguais ou superiores a 45 minutos para as amostras e 20 minutos para os padrões.

TABELA III.1 - Características Nucleares dos Elementos Analisados. Energias dos Raios Gama Utilizados nos Cálculos e Tempos de Decaimento para as Contagens.

ELEMENTO	RADIOISOTOPO	MEIA VIDA	ENERGIA (keV)	DECAIMENTO (d)
La	¹⁴⁰ La	40.3 h	328.6 486.8 1595.4	2 - 5
Ce	¹⁴¹ Ce	32.5 d	145.4	10 - 15
Pr	¹⁴² Pr	19.2 h	1575.5	2
Nd	¹⁴⁷ Nd	11.1 d	531.0	10 - 15
Sm	¹⁵³ Sm	47.1 h	103.2	2 - 5
Eu	¹⁵² Eu	12.2 a	121.8 344.2 1407.5	10 - 15
Gd	¹⁵³ Gd	236 d	97.5 103.2	30 - 60
Tb	¹⁶⁰ Tb	73 d	298.6 879.4	10 - 15
Ho	¹⁶⁶ Ho	26.9 h	80.6	2
Yb	¹⁷⁵ Yb	101 h	396.1	10 - 15
	¹⁶⁹ Yb	30.6 d	177.0 197.8	10 - 15
Lu	¹⁷⁷ Lu	6.75 d	113.0 208.4	10 - 15

h = Horas ; d = Dias ; a = Anos

CAPITULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, apresentam-se os resultados obtidos para os padrões geológicos internacionais e nacionais analisados. Os valores das concentrações dos ETR são analisados em termos de precisão e exatidão, comparando-os com valores existentes na literatura. Discutem-se eventuais discrepâncias e, para os padrões brasileiros, apresentam-se os diagramas normalizados para os valores dos condritos.

IV.1 TRATAMENTO DOS DADOS

A análise dos espectros de raios gama foi efetuada usando-se o programa "FALA", desenvolvido em linguagem Basic, por Lima e Atalla (1974). Este programa pode ser usado para cobrir toda a memória do multianalisador, ou subdividi-la em intervalos de interesse.

A primeira parte do programa consiste na calibração da escala de canais em unidades de energia. Após o estabelecimento destas condições estas serão retomadas automaticamente para cada amostra a ser contada.

Numa etapa posterior o programa realiza a análise do espectro, localizando os picos de energia, determinando seus centróides, calculando suas energias em keV, a área de cada pico, bem como o desvio padrão a ele associado.

O programa inclui ainda operações de tratamento estatístico dos dados, e correções para perdas nas taxas de contagem, devidas a valores elevados de tempo morto (utilizando um pulsador durante a acumulação do espectro).

Os valores obtidos para as áreas dos picos são divididos pelo tempo real de contagem, e os resultados finais expressos em contagens por minuto (cpm).

IV.2 CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS ANALISADOS

As atividades determinadas para amostras e padrões foram comparadas para se obter as concentrações dos elementos em análise.

O princípio fundamental que permite o cálculo dessas concentrações é a proporcionalidade entre massa e atividade. A relação entre a concentração do elemento e a sua atividade, corrigida para o tempo de decaimento em que amostra e padrão foram contados, é expressa por:

$$C_a^i = \frac{A_a^i \cdot m_p \cdot C_p^i \cdot e^{-\lambda t}}{A_p^i \cdot m_a}$$

onde:

C_a^i = concentração do elemento i na amostra

C_p^i = concentração do elemento i no padrão

A_a^i = atividade do radioisótopo i na amostra no tempo $t=t$

A_p^i = atividade do radioisótopo i no padrão no tempo $t=0$

m_a = massa da amostra

m_p = massa do padrão

λ = constante de decaimento do radioisótopo formado ($0,693/t_{1/2}$)

t = tempo de decaimento

Para o cálculo das concentrações utilizou-se o programa ESP-1, desenvolvido na Divisão de Radioquímica.

IV.3 RESULTADOS

A seguir são apresentadas as concentrações para os ETR nas rochas analisadas. Discutem-se a precisão, e a exatidão do método pela comparação com os valores publicados na literatura.

Para os padrões nacionais foram construídos os diagramas normalizados para os condritos, com os valores deste trabalho, bem como para aqueles já publicados, com o intuito de melhor comparar os resultados.

Na tabela IV.1 encontram-se os resultados obtidos para os padrões geológicos internacionais, juntamente com os valores indicados por Govindaraju (1984). As concentrações referem-se à média de cinco determinações, e são acompanhadas dos respectivos desvios-padrões para cada série de medidas.

A análise dos resultados, para esses materiais de referência, mostrou boa precisão, com desvios-padrões inferiores a 15 % para os elementos La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, e Yb.

Já para o elemento Pr, estes desvios foram maiores, atingindo 15 % no padrão BE-N e 25 % no padrão AGV-1. Para o padrão JB-1, o resultado refere-se a uma única determinação, não sendo por isso acompanhado do desvio. Deve-se considerar que este elemento, por ativação neutrônica, dá origem ao radioisótopo ^{142}Pr ($t_{1/2}=19$ h), que possui um único pico em 1575 Kev, que sofre interferência da alta atividade do pico de 1595 Kev do ^{140}La ($t_{1/2}= 40,3$ h). Em vista disso, pode-se entender a dificuldade na determinação do Pr.

Em termos de exatidão, os valores obtidos concordaram com aqueles apresentados por Govindaraju (1984), com erros relativos inferiores a 11 %, excetuando-se o Lu e o Pr. Para o elemento Lu há maior discrepância nos resultados, porém os erros podem ser considerados aceitáveis para as baixas concentrações com que este elemento se apresenta nas rochas analisadas (cerca de 0,3 ppm).

As maiores concordâncias, com erros relativos inferiores a 5 %, foram verificadas para os elementos Ce e Sm. Assim os resultados obtidos para as três rochas indicam a boa exatidão do método.

TABELA IV.1 - Resultados para as Concentrações dos ETR nos Padrões Geológicos Internacionais AGV-1, BE-N e JB-1 (ppm)

E L E M.	PADRAO AGV-1		PADRAO BE-N		PADRAO JB-1	
	ESTE TRABALHO	GOVINDARAJU (1984)	ESTE TRABALHO	GOVINDARAJU (1984)	ESTE TRABALHO	GOVINDARAJU (1984)
La	35+-2	37	75+-8	82	33+-1	36
Ce	66+-2	66	152+-13	152	67+-1	67
Pr	8+-2	6,5	13+-2	-	9,6+-0,1	8,7
Nd	31+-4	34	67+-6	70	24+-1	27
Sm	5,8+-0,3	5,9	12+-1	12	4,9+-0,5	5,16
Eu	1,6+-0,1	1,66	3,5+-0,4	3,6	1,4+-0,1	1,5
Tb	0,62+-0,02	0,7	1,24+-0,15	1,3	0,44+-0,01	0,47
Yb	1,6+-0,2	1,7	1,7+-0,2	1,8	2,1+-0,3	2,1
Lu	0,25+-0,07	0,28	0,32+-0,07	0,24	0,38+-0,07	0,3

As concentrações encontradas para os ETR nos padrões geológicos nacionais são apresentadas na tabela IV.2 (valores médios e desvios-padrões para cinco determinações), onde também se encontram os valores publicados para esses elementos por Figueiredo e Marques (1989), utilizando a análise por ativação com nêutrons, e por Dutra (1984), que usou a técnica de espectrometria de emissão com fonte de plasma.

Com base nesses dados, adotou-se o procedimento convencionalmente empregado, para avaliar a distribuição dos ETR em material geológico, relacionando as concentrações observadas para cada elemento com seus teores correspondentes nos condritos, um grupo de meteoritos que, estima-se, tenham a mesma idade da terra e assim representariam sua composição original. Os valores das concentrações dos ETR nos condritos utilizados nos diagramas são os apresentados por Boynton (1984).

Os resultados são apresentados nas figuras IV.1 e IV.2, numa escala logarítmica, em função do número atômico (Voldet, 1982). Foram construídos também nessas figuras os diagramas correspondentes aos valores propostos por Dutra (1984), e por Figueiredo e Marques (1989).

Os resultados observados são curvas similares, especialmente próximas para os trabalhos que empregaram a AAN.

De maneira geral, as curvas seguem uma distribuição suave, caracterizada por um decréscimo progressivo das concentrações com o aumento do número atômico. A anomalia negativa de Eu é mais pronunciada para o granito GB-1.

A análise dos resultados para os padrões BB-1 e GB-1,

TABELA IV.2 - Resultados para as Concentrações dos ETR nos Padrões Geológicos Brasileiros BB-1 e GB-1 (ppm)

E L E M.	PADRAD BB-1			PADRAD GB-1		
	ESTE TRABALHO	FIGUEIREDO E MARQUES (1989)	DUTRA (1984)	ESTE TRABALHO	FIGUEIREDO E MARQUES (1989)	DUTRA (1984)
La	32+-2	32+-2	31.8	66+-5	66+-3	63
Ce	60+-5	68+-4	63.3	94+-2	119+-4	108
Pr	7.4+-0.5	-	-	11.5+-0.9	-	-
Nd	32+-2	32+-5	32.7	37+-4	38+-6	39
Sm	6.0+-0.7	6.7+-0.6	8.1	6.3+-0.8	6.6+-0.8	7.8
Eu	1.6+-0.1	1.60+-0.09	1.6	1.0+-0.1	0.98+-0.05	0.97
Gd	5.8+-0.8	5.6+-0.6	6.0	3.7+-0.4	3.9+-0.4	3.9
Tb	0.81+-0.05	0.88+-0.07	-	0.32+-0.05	0.40+-0.02	-
Hb	0.89+-0.03	-	1.2	0.34+-0.05	-	0.35
Yb	2.2+-0.2	2.6+-0.2	2.5	0.64+-0.08	0.73+-0.09	0.61
Lu	0.41+-0.07	0.42+-0.04	0.34	0.11+-0.02	0.12+-0.01	0.079

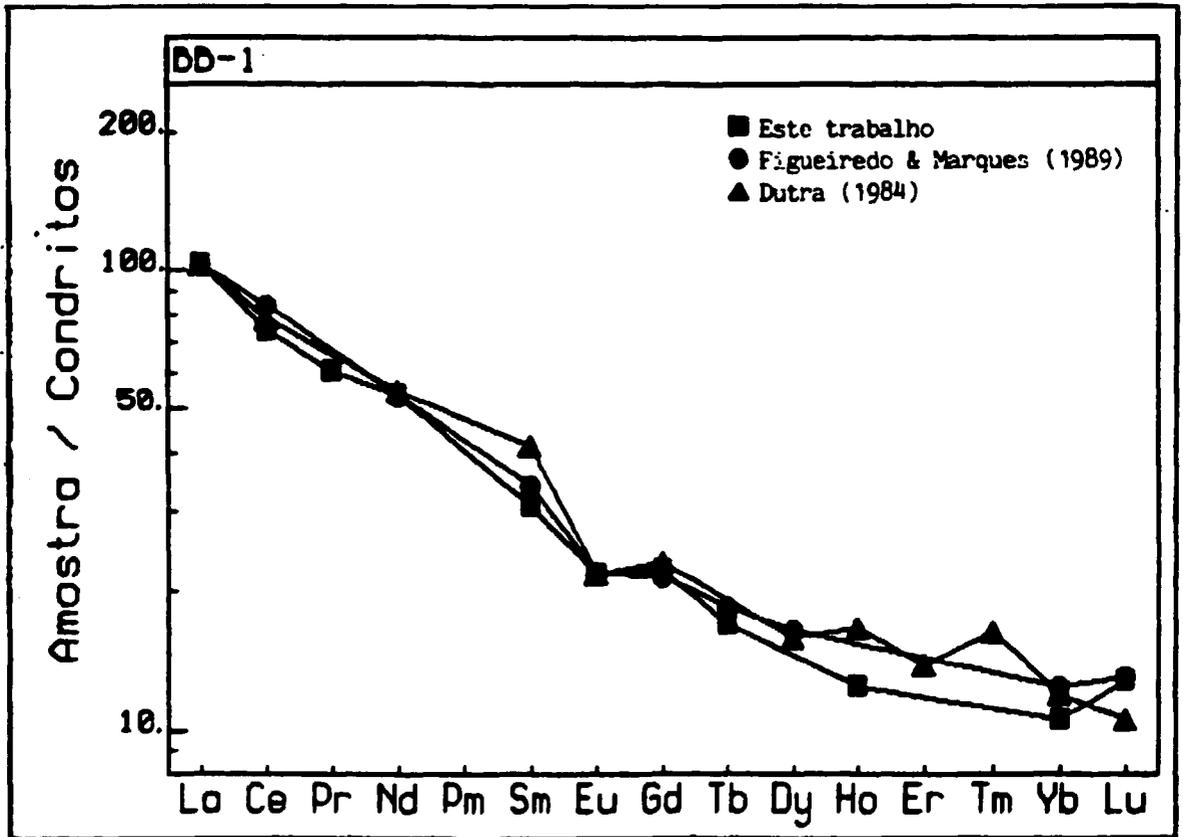


FIGURA IV.1 - Padrões de Abundância de ETR, Normalizados por Condritos, da Rocha BB-1.

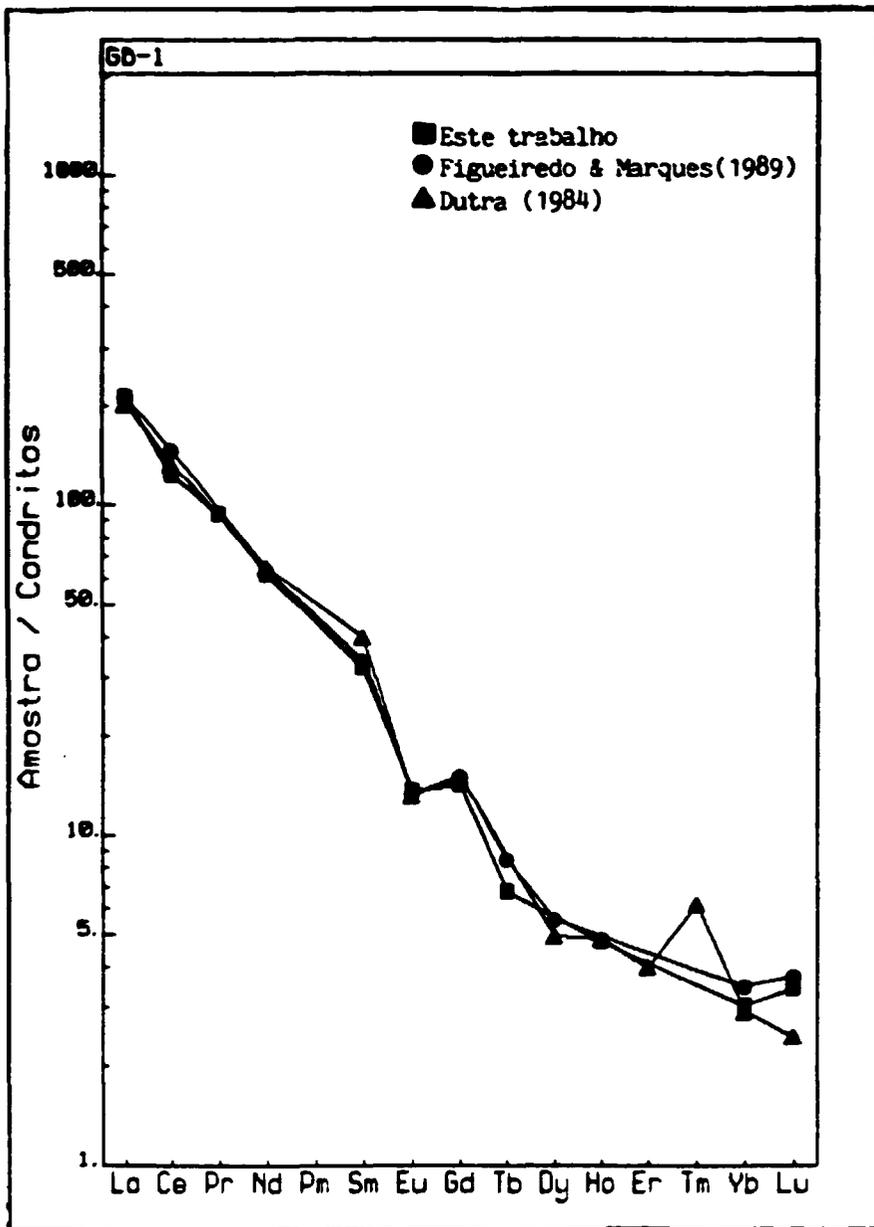


FIGURA IV.2 - Padrões de Abundância de ETR, Normalizados por Condritos, da Rocha GB-1.

revelou, em geral, boa precisão dos dados, com desvios-padrões relativos da ordem de ou inferiores a 15 % . As maiores discrepâncias (da ordem de 18 %), registradas para o Lu, não são muito significativas, considerando as baixas concentrações desse elemento nas rochas analisadas (0,4 ppm para o padrão BB-1 e 0,1 ppm para o padrão GB-1).

Observou-se que, para os elementos La, Nd, Eu e Gd, os valores mostraram-se concordantes com os existentes, dentro de uma faixa de erro de 0 a 5 %. Já para o Ce, os valores obtidos apresentam um desvio da ordem de 20 %.

A concentração obtida para o elemento Sm no padrão BB-1 foi 10 % inferior ao valor observado por Figueiredo e Marques (1980), e 25 % inferior ao resultado de Dutra (1984). Para o padrão GB-1, a concentração deste trabalho é menor 5 % em relação à obtida por Figueiredo e Marques (1980), e chega a ser cerca de 20 % mais reduzida que a determinada por Dutra (1984). Porém, deve-se ressaltar que a análise das curvas normalizadas para os condritos apresentaram-se contínuas para os valores apresentados neste trabalho, como anteriormente discutido. Deve ainda ser observado que, para esse elemento, o erro se manteve na ordem de 5 % na análise de padrões internacionais.

Para o Lu, os resultados obtidos em ambos os padrões foram bastante concordantes (erros relativos inferiores a 8 %) com os valores de Figueiredo e Marques (1980), que utilizaram a AANI. Entretanto, há um desvio maior em relação aos valores de Dutra (1984), principalmente para o padrão GB-1. Novamente, deve-se levar

em consideração as baixas concentrações desse elemento nessas rochas, e que são ainda os primeiros resultados propostos para a concentração desse elemento nesses padrões.

Para os elementos Ho e Tb, dispõe-se apenas de um dado de literatura para cada um deles (Tb por AANI e Ho por ICP). Pode-se apenas dizer que os resultados foram concordantes com os já existentes.

Não pode, da mesma maneira, ser feita uma comparação para o Pr, pois, para este elemento, não existem dados na literatura, sendo a sua determinação uma das contribuições deste trabalho.

Os valores obtidos permitem concluir pela eficiência da separação proposta.

CAPITULO V

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Finalizando este trabalho, retomam-se, de maneira condensada, os principais aspectos apresentados e discutidos anteriormente.

O método de pré-separação desenvolvido permitiu a separação quantitativa dos ETR, presentes a nível de traços, nas rochas analisadas, empregando para esse fim procedimentos analíticos simples e rápidos, que permitem o processamento simultâneo de várias amostras.

Em relação às separações radioquímicas, apresenta a vantagem de evitar o manuseio de material radioativo, além de não requerer a utilização de laboratórios especialmente equipados para essa finalidade.

O processo de pré-separação possibilitou a determinação do elemento Pr, que produz um radioisótopo de meia vida relativamente curta ($t_{1/2}=10$ h), que não pode ser determinado pelas separações radioquímicas convencionais, por decair significativamente durante o processamento com a amostra irradiada.

Os resultados obtidos na análise de padrões internacionais, com valores certificados para as concentrações dos ETR, indicam que o processamento ocorreu sem perdas durante a

condução da análise, podendo-se considerar os resultados exatos para a maioria dos elementos (erros relativos entre 0 e 10 %).

A partir dos valores apresentados, tanto para os padrões geológicos internacionais, como para os nacionais, pode-se concluir que o método é reprodutível, com desvios relativos, em geral, inferiores a 15 %, aceitáveis para essa faixa de concentração (ppm).

O método mostrou-se eficiente para a separação do grupo de elementos interferentes no espectro de raios gama, principalmente tântalo, tório e ferro. O primeiro prejudica a análise de Yb, o tório interfere na determinação de Gd e Tb e o ferro na determinação de Ce.

Além disso, uma vez que o urânio é eliminado no processo de separação pré-irradiação, não há formação dos produtos de fissão ^{140}La , ^{150}Sm , ^{141}Ce e ^{147}Nd .

Uma vez livre das interferências, obtiveram-se espectros de raio gama menos complexos, observando-se de forma qualitativa apenas a presença de escândio e cálcio (devido à adição deste elemento como carregador) e sódio (em pequenas quantidades).

Para os elementos da série não determinados neste trabalho, deve-se observar que, no caso do Dy, a partir do processamento proposto, a adoção de outros parâmetros de irradiação e contagem podem possibilitar a detecção do ^{165}Dy ($t_{1/2}=2,36$ h).

Por outro lado, a utilização de detectores de raios gama de baixa energia pode permitir a determinação de túlio, uma vez que o processamento eliminou Ta, sério interferente na análise desse elemento.

Além da contribuição geral para a caracterização das rochas padrão nacionais, a determinação de Pr constituiu uma contribuição original deste trabalho.

Do que foi exposto, pode-se concluir que o método apresenta-se como valioso instrumento para a determinação dos ETR em amostras geológicas, mesmo se a técnica analítica empregada não for a análise por ativação com nêutrons, uma vez que possibilita a separação dos ETR como grupo.

Este trabalho teve também o intuito de contribuir para uma futura utilização dos padrões BB-1 e GB-1 como padrões de referência na comunidade geoquímica nacional.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Barnes, S. J. & Gorton, M. P. Trace element analysis by neutron activation with a low flux reactor (Slowpoke II). Results for international reference rocks. *Geostandards Newsletter*, 8 (1): 17-23, 1984.

Bereznai, T. Activation analysis of rare earth elements. *J. Radioanal. Chem.*, 9: 81-100, 1971.

Bereznai, T.; Bodiz, D.; Keomley, G. Investigations on the comparator technique used in epithermal neutron activation analysis. *J. Radioanal. Chem.*, 36: 509-24, 1977.

Bowen, H. J. M. & Giblons, D. *Radioactivation analysis*. London, Oxford University Press, 1963, cap. 7.

Bowen, H. J. M. Radiochemical methods in analysis In: Coomber, D. I., ed. *Activation analysis*. New York, N. Y., Plenum Press, 1975, p. 271-80.

Boynton, W. V. Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In: Henderson, P. ed. *Rare earth element geochemistry*. Elsevier, 1984, p. 63-114.

Cabral, J. M. P.; Gouveia, M. A.; Prudencio, M.I. *Determinacao de terras raras e outros oligoelementos em rochas por ativacao com neutrons termicos.* Boletim do Museu e Laboratorio Mineralogico e Geologico da Faculdade de Ciencias, 16 (1): 205-18, 1979.

Chou, C. L. Neutron activation analysis in the Geosciences. In: Muecke, G. D. ed. *Radiochemical neutron activation analysis in the Geosciences.* Mineral. Assoc. Can., 1980, 5 : p. 133-86.

Croudace, I. W. The use of pre-irradiation group separation with neutron activation analysis for the determination of rare earth elements in silicate rocks. *J. Radioanal. Chem.*, 59 (2): 323-30, 1980.

Das, N. R. Pre concentration of rare earths in geological materials with ascorbic for their neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, 122 (1): 207-213, 1988.

Duke, M. J. M. & Smith, A. D. Rare earth elements determination in silicate rocks using neutron activation analysis and mass spectrometry. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, 110 (1): 207-13, 1987.

Dutra, C. V. Método para determinação de traços e subtraços de terras raras por espectrometria de plasma (ICP). Aplicação em petrogênese. In: *Anais do XXXIII Congresso Brasileiro de Geologia*, Rio de Janeiro, 1984, p 4792-4805.

Ebihara, M. Determination of ten lanthanoids in chondritic meteorites by radiochemical neutron activation using coaxial and planar type pure Ge detectors *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, 110 (2):385-97, 1987.

Emmerman, R.; Daleva, L.; Schneider, J. Petrologic significance of rare earths distribution in granites. *Contrib. Mineral. Petrol.*; 52:267-83, 1975.

Enoshita, M. *Estudo do metodo para determinacao de elementos combustiveis nucleares para analise quantitativa de ¹⁴⁸Nd.* São Paulo, 1978. (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).

Fidelis, I. & Krejzer, J. Separation factors of lanthanides extracted with dibutylphosphat- practical significance of the double-double effect. *J. Radioanal. Chem.*, 31; 45-86, 1976.

Figueiredo, A. M. G. *Uso de detectores de fotons de baixa energia para a determinacao de terras raras em rochas.* São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, out. 1988. (Publicação IPEN 221).

Figueiredo, A. M. G. & Marques, L. S. Determination of rare earth and other trace elements in the Brazilian Geological Standards BB1 and GB1. *Geochim. Brasiliensis*, 3 (1):1-8, 1989.

Figueiredo, A. M. G. & Saiki, M. Determinação de terras raras em rochas uraníferas pelo método da análise por ativação com nêutrons. In: Associação Brasileira de Energia Nuclear: Anais do 3º Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, 1990, 11:p.12-19.

Fowler, A. D. & Doig, R. The significance of Eu anomalies in the rare earth elements spectra of granites and pegmatites, Mount Laurier, Quebec. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 47: 1131-37, 1983

Gibson, I. L. & Jagam, P. Neutron activation analysis in the Geosciences. In: Muecke, G. D. ed. *Instrumental neutron activation analysis of rocks and minerals Mineral. Assoc. Can.*, 1980, 5: 109-31.

Gladney, E. S.; Burns, C. E.; Roelandts, J. Compilation of elemental concentration in eleven United States Geological Survey rock standards. *Geostandards Newsl.*, 7 (1): 3-226, 1983.

Glascok, M. D.; Nabelec, P. I.; Weinrich, D. ; Coveney, N. H. Correction for U fission in the instrumental neutron activation analysis of the high-uranium rocks. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, 99 (1): 121-31, 1985.

Goldsmicht, V. M. *Geochemistry*. London, A Muir ed., Claredon Press Oxford, Group III A, 1954.

Govindaraju, K. Compilation of work values and sample description for 170 international reference samples of mainly silicate rocks and minerals. *Geostand. Newsl.*, 8 (special issue), 1984.

Halliday, A. N. Coupled Sm-Nd and U-Pb systematics in late Caledonian granites and basement under Northern Britain. *Nature*, 307 (19): 229-33, 1984.

Hamashima, Y.; Koba, M.; Endo, K.; Nakahara, H. Determination of lanthanoids in Japanese syandrd rocks by radiochemical activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, 89 (2): 315-21, 1985.

Henderson, P. & Willians, C. T. Application of intrinsic Ge detectors to the instrumental neutron activation analysis for the rare earth elements in rocks and minerals. *J. Radioanal. Chem.*, 67 (2); 445-52, 1981.

Henderson, P. & Pankurst, R. J. Analytical Chemistry In: Henderson, P. ed. *Rare earth elements geochemistry*. Amsterdam, Elsevier, 1984, p.467-99.

Haskin, L. A.; Helmke, P. A.; Allen, R. O. Activation analysis in geochemistry and cosmochemistry. In; Aried, O. B. & Steiness, E., eds, *Rare earths in meteoritic, terrestrial and lunar matter*.

Kjeller, Norway, Scandinavian University Books, 1971, p. 201-08.

Haskin, L. A. Neutron activation analysis in Geosciences. In: Muecke, G. D. ed. *An overview of neutron activation analysis in geochemistry*. Mineral. Assoc. Can., 1980, 5: p 1-19.

Hwang, J. M.; Shih, J. S.; Yeh, Y. C.; Wu, S. C.
Determination of rare earths in monazites sand and rare earths impurities in high pure rare earth oxides, by high performance liquid chromatography. *The analyst*, 106: 869-73, 1981.

Hickson, C. J. & Juras, S. J. Sample contamination by grinding. *Canadian Mineralogist*, 24: 585-89, 1986.

Jagam, P.; Muecke, G. K. Neutron activation analysis in the Geosciences. In: Muecke, G. D. ed. *Instrumentation in neutron activation analysis* Mineral. Assoc. Can. 1980, 5: 73-108.

James, D. B. Cation-exchange elution sequence-I-Divalent and rare earths cations with EDTA, HEDTA, Citrat. *J. In. Nucl. Chem.*, 19: 133-41, 1961.

Joron, J. L. & Ottonelo, G. Radiochemical neutron activation analysis of rare earth elements in peridotitic rocks. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, 88 (2): 259-70, 1985.

Kantipuly, J. C. & Westland, A. D. Review of methods for determination of lanthanides in geological samples. *Talanta*, 35 (1); 1-13, 1988.

Koerberl, C.; Kluger, F.; Kiesel, W. Rare earth element determination at ultra-trace abundance levels in geological materials. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, 112 (2); 481-87, 1987.

Landsberger, S. Spectral interferences from uranium fission in neutron activation analysis. *Chem. geolog.*, 57: 415-21, 1986.

Laul, J. C. Neutron activation analysis of geological materials. *Atomic En. Review*, 17 (3); 603-95, 1979.

Laul, J. C.; Lepel, E. A.; Weimer, W. C. Wogman, N. A. Precise trace rare earth analysis by radiochemical neutron activation analysis. *J. Radioanal. Chem.*, 69 (1-2) 181-96, 1982.

Laul, J. C. & Lepel, E. A. Rare earth element patterns in biotite, muscovit and tourmaline minerals. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, 112 (2): 461-71, 1987.

Lee, J. D. Química inorgánica: um novo texto conciso. In: Edgard Blucher ed., *Elementos do bloco f* São Paulo, 1980, cap.7, p. 395-419.

Lima, F. W. & Atalla, L. T. A simple program in "Basic" language for analysis of gamma-spectra using an on-line minicomputer. *J. Radioanal. Chem.*, 20:769-77, 1974.

Loureiro, F. E. V. L.; Figueiredo, C. M. V.; Martinho, J. T. Geoquímica dos ETR no Brasil In: Formoso, M. L.; Nardi, L. V. S.; Hartmann, L. A. eds *Os ETR nos complexos carbonatíticos brasileiros* Rio de Janeiro, RJ, Sociedade Brasileira de Geoquímica, 1989, cap. III, p.47-62.

Martim, R. F.; Withey, J. E.; Wooley, A. R. An investigation of rare earth mobility: Fertilized, Quartzites, Bowalan Complex, N. W. Scotland. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 66: 69-73, 1978.

Marques, L. S. *Estudo do comportamento geoquímico de alguns elementos traços determinados em rochas vulcânicas da Bacia do Paraná*. São Paulo, 1983. (Dissertação de mestrado, Instituto Astronômico e Geofísico, Univ. São Paulo).

Marques, L. S.; Figueiredo, A. M. G.; Saiki, M.; Vasconcellos, M. B. A. Geoquímica dos ETR no Brasil In: Formoso, M. L.; Nardi, L. V. S.; Hartmann, L. A. eds. *Geoquímica analítica dos elementos terras raras. Aplicação da técnica da análise por ativação neutronica*. Rio de Janeiro, RJ, Sociedade Brasileira de Geoquímica, 1989, cap. I, p.15-20.

McClendon, L. T. & La Fleur, P. D. Determination of rare earths in standard reference material glass using neutron activation analysis and reversed phase chromatography. *J. Radioanal. Chem.*, 16: 123-26, 1973.

Meloni, S.; Genova, N.; Oddone, M. Rare earth elements in the NBS standard reference materials, spinach, orchard leaves, pineneedes and bovine live. *Science Total Environ.*, 64 (1-2): 13-20, 1987.

Melson, J. M.; Bancroft, G. M.; Nesbitt, H. W.; Jonasson, R. G. Analysis for rare earths in accessory minerals by specimen isolated secondary ion mass spectrometry. *Nature*, 307: 347-49, 1984.

Muecke, G. D.; Moller, P. The not so rare earths. *Scientific America*, Jan., 62-67, 1988.

Nakamura, N. Determination of rare earth elements, Ba, Fe, Mg, Na and K in carbonaceous ordinary chondrites. *Geoch. Cosm. Acta*, 38: 757-78, 1974.

Nervick, N. E. An improved method for operating ion-exchange resin columns in separating the rare earth elements. *J. Phys. Chem.*, 59: 690, 1955.

Nuclebras (1989) Nucleon areias monazíticas e associados.
Empresas Nucleares Brasileiras S.A ,PM 972, Folheto 1001.

Olof, S. *Ion exchangers in analytical Chemistry.* New York, N. Y., John Wiley & Sons, 1956.

Osborn, G. H. (1955) *Synthetic ion exchangers. Recent developments in theory and applications.* New York, N.Y., Chapman and Hall , 1955.

Prouza, Z. & Rakovic, M. R. *The resonance neutrons in activation analysis. Part I: Theory.*
Isotopenpraxis, 3,389-94, 1967.

Prudencio, M. I. & Cabral, J. M. P. *Rare earths and other trace elements in cretaceous clays from Central Portugal.*
J. Radioanal. Nucl. Chem. Art., 123 (1): 309-20, 1987.

Routti, J. T. & Prussin, S. G. *Photopeak method for the computer analysis of gamma-ray spectra from semiconductors.* *Nucl. Instr. Meth.*, 72: 124-42, 1969.

Sherington, L. *Comercial process for rare earths and thorium*
In: *Handbook of solvent extraction.* Lo, T. C.; Baird, M. H. I.; Hanson, C. eds. 717-25, 1983.

Shiomatsu, H. M. & Iyer, S.S. *Caracterisacao da emissao termioionica do uranio e sua determinacao com a aplicacao da tecnica de diluicao isotopica por espectrometria de massa usando tracador enriquecido com ²³⁹*. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1988 (Publicação IPEN 214-005).

Sulcek, Z.; Povondra, P.; Dolezal, J. *Decomposition procedures in inorganic analysis. CRC -Critical Reviews in Analytical Chemistry, Jun., 260-90, 1977.*

Terakado, Y.; Fujitani, T.; Takada, J. *Precise determination of rare earth elements in rocks by neutron activation analysis. - A pre irradiation group separation method and a problem concerning granitic rock analysis. J. Radioanal. Nucl. Chem. Art., 129 (1):23-31, 1989.*

Vasconcellos, M. B. A. & Lima, F. W. (1978) *Activation analysis of alkaline rocks. A comparison between destructive and non destructive methods. J. Radioanal. Chem., 44: 55-81, 1978.*

Voldet, P. & Haerdi, W. *Determination fo Eu and Dy in rocks by neutron activation and high resolution X-ray spectrometry. An. Chim. Acta, 87: 227-31, 1976.*

Voldet, P. *Determination of the rare earth elements in basic rocks by neutron activation and high-resolution X-ray or gamma-ray*

spectrometry. *Trends in Anal. Chem.* (11):1-6, 1982.

Witley, J. E.; Moyes, A. B.; Bowden, P. Determination of rare earths in geological samples by neutron activation analysis. *J. Radioanal. Chem.*, 48: 147-58, 1979.

Zinner, L. B. Produção e aplicação das terras raras. Um campo pouco explorado no Brasil. In: Academia de Ciências do Estado de São Paulo, *Anais do VI Simposio Anual da ACIESP, São Paulo, Anais do VI Simpósio Anual da ACIESP, 1982, v. 1, p. 110-42.*