

**ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA EM AMOSTRAS GEOLÓGICAS
CONTENDO TERRAS RARAS, URÂNIO E TÓRIO**

Responsáveis: Dra. Marina B.A. Vasconcellos e Dra. Ana Maria G. Figueiredo

Participantes: José Roberto Berrutta, Júlio César A.C.R. Soares, Luciano Fratin, Odair Leão Gonçalves, Susana Botelho

RESUMO

Utilizando-se o método de análise por ativação com neutrons instrumental foram determinados os elementos terras raras, tório e outros traços no padrão geológico JB-1 (GSJ). O método de contagem de neutrons retardados de fissão foi utilizado para a determinação de urânio nos padrões S-13 e S-8 (IAEA). Os resultados obtidos mostraram boa precisão e foram concordes com valores apresentados na literatura.

I. Introdução

A determinação da concentração de urânio, tório e dos elementos terras raras (ETR) em materiais geológicos tem despertado interesse cada vez maior, visando aplicações tanto de importância econômica como para estudos geoquímicos.

Os ETR podem fornecer informações sobre a origem e evolução das rochas e minerais, auxiliando a investigação de problemas petrogenéticos de difícil interpretação. Além disso, nos últimos anos, o uso de ETR em processos industriais tem aumentado muito, tornando-se cada vez mais interessante sua mineração e exploração.

A análise por ativação com neutrons seguida de espectrometria gama de alta resolução vem sendo largamente utilizada para a determinação dos ETR, U e Th e outros elementos traços em materiais geológicos, por apresentar elevada precisão e exatidão, além de alta sensibilidade⁽¹⁻³⁾. Esta técnica permite determinar simultaneamente, em medidas puramente instrumentais (sem destruição da amostra), em geral oito ETR (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu), urânio e tório presentes a níveis de traços^(4,5).

A Divisão de Radioquímica do IPEN há vários anos vem aplicando a técnica de análise por ativação com neutrons ao estudo da composição das rochas e minerais^(6,7). Tem sido realizados trabalhos de pesquisa, em colaboração com pesquisadores da área de Geociências, assim como prestação de serviços a firmas de mineração.

A análise de urânio e tório em amostras geológicas também tem sido realizada utilizando-se a técnica de contagem de neutrons retardados de fissão, técnica esta bem conhecida para a análise desses elementos⁽⁸⁾.

A Divisão de Radioquímica dispõe de um sistema de contagem de neutrons retardados de fissão semi automático, que vem sendo utilizado para a análise de urânio, para fins de exploração mineral e para estudos geoquímicos.

O objetivo dos presentes experimentos foi aplicar a técnica de análise por ativação com neutrons para a análise dos ETR, tório e outros elementos traços e a técnica de contagem de neutrons retardados de fissão para a análise de urânio, em amostras geológicas. Foram analisados os padrões geológicos 5-8 e 5-13 (International Atomic Energy Agency) para a análise de urânio e o padrão geológico JB-1 (Geological Survey of Japan), que possuem valores certificados para a concentração dos elementos analisados, para se verificar a precisão e exatidão dos resultados.

II. Princípio do método de análise por ativação com neutrons seguida de contagem de neutrons retardados

O princípio envolvido na técnica de contagem de neutrons retardados de fissão é que materiais fissíveis (na prática restritos a U e Th), por captura de neutrons, sofrem fissão dando origem a alguns produtos de fissão que decaem por emissão de neutrons seguindo o decaimento β^- . Esses emissores de neutrons retardados podem ser convenientemente divididos em seis grupos com meias vidas variando de aproximadamente 0,17s a 56s. Portanto, a emissão de neutrons retardados é específica para materiais fissíveis com duas exceções: ^9Li ($T_{1/2} = 0,17\text{s}$) e ^{17}N ($T_{1/2} = 4,2\text{s}$) que decaem para emissores de neutrons em estado excitado.

O número de neutrons emitidos pelo elemento que sofre fissão é proporcional à massa do elemento presente na amostra, de modo que a medida desses neutrons permite a realização de uma análise quantitativa.

Neutrons térmicos fissionam apenas nuclídeos fissíveis, isto é, ^{233}U , ^{235}U , ^{239}Pu , enquanto que a fissão de nuclídeos férteis, tais como ^{238}U e ^{232}Th , só pode ser causada por neutrons rápidos.

Esta técnica pode ser utilizada para a determinação de urânio e tório em uma amostra⁽⁸⁾ e também para o cálculo da razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ⁽⁹⁾.

O cálculo para a determinação da massa de urânio contida na amostra é efetuado utilizando-se a seguinte equação:

$$m_a = \frac{c_a - B_G}{c_p - B_G} \times m_p$$

onde m_a = massa de urânio na amostra

m_p = massa de urânio no padrão

c_a e c_p são as contagens de neutrons retardados na amostra e no padrão, respectivamente

B_G = radiação de fundo

III. Princípio do método de análise por ativação com neutrons seguida de espectrometria de raios gama de alta resolução

Neste método, amostras e padrões, contendo concentrações conhecidas dos elementos de interesse, são submetidos a um fluxo de neutrons e as ativi-

dades induzidas são medidas, nas mesmas condições, em detectores de Ge(Li) ou de Ge de alta pureza.

Uma vez que cada radioisótopo tem meia-vida e energias da radiação gama características, é possível, em geral, identificar o isótopo do elemento. A quantidade deste elemento na amostra é diretamente proporcional à taxa de contagem da radiação gama.

Se amostras e padrões são submetidos às mesmas condições de irradiação (tempo de irradiação e fluxo de neutrons), a concentração de um determinado elemento de interesse é obtida comparando-se as taxas de contagem dos espectros da amostra e do padrão. Esta concentração é calculada a partir da expressão:

$$C_a^i = \frac{A_a^i \cdot m_p^i}{A_p^i \cdot M_a} e^{-(t_a - t_p) 0.693/T_{1/2}}$$

onde A_p^i e A_a^i são as taxas de contagem (áreas dos picos) do elemento i no padrão e na amostra, respectivamente; m_p^i é a massa do elemento i no padrão; M_a é a massa total da amostra; $T_{1/2}$ é a meia-vida do radioisótopo, t_a e t_p são os tempos de decaimento da amostra e padrão, respectivamente.

IV. Parte Experimental

IV.1. Determinação de urânio por contagem de neutrons retardados de fissão

Pesaram-se cerca de 50 mg das amostras em recipientes de polietileno que foram acondicionados em dispositivos próprios para irradiação no reator IEA-RI ("coelho"). Como padrão, utilizou-se uma solução de concentração conhecida de urânio.

A irradiação foi feita por um tempo de um minuto na estação pneumática, em um fluxo de aproximadamente 10^{11} n.cm⁻².s⁻¹. O tempo de trânsito no sistema pneumático foi da ordem de 12 segundos.

A contagem foi feita em um sistema de contagem de neutrons retardados consistindo de um tanque de parafina, para a termalização dos neutrons, dentro do qual estão inseridos seis detectores a gás BF_3 enriquecidos em ^{10}B , dispostos circularmente em torno do centro. A amostra irradiada é depositada automaticamente pelo sistema automático no poço de contagem situado no centro do tanque de parafina. As paredes desse poço são de chumbo (2,5 cm de espessura) para corte da radiação beta e atenuação da radiação gama. A discriminação da radiação gama é feita pelo ajuste no limiar inferior de amplitude

do pulso dos detectores. O tempo de espera foi de 20 segundos e o de contagem de 1 minuto.

Cada amostra foi irradiada três vezes. Para a determinação da radiação de fundo foram irradiados e medidos cinco "coelhos" vazios, nas mesmas condições que as amostras.

As contagens consideradas nos cálculos foram as médias aritméticas de cada série de medidas e as incertezas foram os desvios-padrão das médias.

IV.2. Determinação de elementos terras raras e tório por análise por ativação com neutrons instrumental

Cerca de 100 mg do padrão JB-1 foram pesados em um recipiente de polietileno de alta pureza, próprio para irradiação.

Como referência, foi utilizado o padrão geológico G-2 (USGS) e também padrões preparados no próprio laboratório, consistindo em soluções de concentrações conhecidas dos ETR analisados.

As amostras e os padrões foram inseridos em tubos de alumínio desenvolvidos para uso no reator nuclear IEA-R1 e irradiados sob um fluxo da ordem de 10^{12} n.cm⁻².s⁻¹ por um período de 8 horas.

Foram realizadas duas séries de medidas, uma 5 dias após o término da ativação, para a medida dos ETR La e Sm e a segunda após 14 dias de irradiação, para a medida dos ETR Ce, Nd, Eu e Yb e dos elementos Th, Ba, Rb, Hf, Co e Sc.

As medidas das atividades induzidas foram realizadas em um sistema de espectrometria gama consistindo em um detector de Ge de alta pureza, com resolução de 2,5 keV para o pico de 1332 keV do ⁶⁰Co, acoplado a um analisador de 4096 canais e eletrônica associada.

Os espectros de raios gama foram processados usando uma versão modificada do programa FALA⁽¹⁰⁾, em linguagem Pascal. Este programa localiza os picos e calcula as energias dos raios gama e as áreas líquidas dos picos.

A Tabela 1 mostra os radioisótopos utilizados para calcular a concentração dos elementos analisados e suas características nucleares.

TABELA 1

Radioisótopos utilizados e principais energias dos raios gama
dos elementos analisados ⁽¹¹⁾

Elemento	Radioisótopo	Meia-Vida	Energia (keV)
La	¹⁴⁰ La	40,27 h	815,5 , 1595,4
Ce	¹⁴¹ Ce	32,5 d	145,4
Nd	¹⁴⁷ Nd	11,06 d	531,0
Sm	¹⁵³ Sm	47,1 h	103,0
Eu	¹⁵² Eu	12,2 a	1407,5
Yb	¹⁶⁹ Yb	30,6 d	177,0 , 197,8
Th	²³³ Pa	27,0 d	311,5
Ba	¹³¹ Ba	11,5 d	496,3
Rb	⁸⁶ Rb	18,66 d	1076,6
Hf	¹⁸¹ Hf	44,6 d	482,2
Co	⁶⁰ Co	5,24 a	1332,4
Sc	⁴⁶ Sc	83,9 d	889,4

V. Resultados

V.1. Determinação de urânio pela contagem de neutrons retardados de fissão

Na Tabela 2, encontram-se os resultados obtidos nas medidas de contagem de neutrons retardados e na Tabela 3, os valores de concentração de urânio encontrados nas amostras, bem como os valores certificados para os padrões analisados.

T A B E L A 2

Resultados das medidas de contagem de neutrons retardados de fissão.

Amostra	Massa (g)	cpm	Média
S13	0,54075	4456	4765 ± 277
		4981	
		4863	
S8	0,53460	14828	15606 ± 708
		16212	
		15780	
Padrão de urânio	525,42 × 10 ⁻⁶	13585	13597 ± 189
		13793	
		13415	
BG		174	225 ± 15
		225	
		208	
		270	
		246	

TABELA 3

Resultados obtidos para a concentração de urânio nos padrões S-13 e S-8 (IAEA).

Padrões da IAEA	Concentração de urânio (ppm)	
	Este experimento	Valor certificado
S-13	329 ± 20	331 (12)
S-8	1130 ± 54	1196 (13)

V.2. Determinação de elementos terras raras, tório e outros traços por análise por ativação com neutrons.

Os resultados obtidos para a concentração dos ETR La, Ce, Nd, Sm, Eu e Yb e para outros elementos traços a saber, Th, Ba, K, Hf, Co e Sc no padrão JB-1 estão na Tabela 4, bem como os resultados apresentados por Govindaraju⁽¹⁴⁾.

Os valores de concentração apresentados foram calculados em relação ao padrão de referência G-2. Para os elementos La e Sm, os resultados são as médias dos valores encontrados usando-se como referência o padrão G-2 e soluções de concentração conhecida desses elementos preparados no laboratório.

TABELA 4

Concentração dos ETR e outros elementos traços no padrão geológico JB-1 comparado a valores da literatura.

Elemento	Concentração (ppm)	
	Este experimento	Govindaraju ⁽¹⁴⁾
La	37 ± 4	36
Ce	$56,3 \pm 0,7$	67
Nd	28 ± 8	27
Sm	$5,10 \pm 0,08$	5,16
Eu	$1,6 \pm 0,2$	1,5
Yb	$1,9 \pm 0,2$	2,1
Th	$8,9 \pm 0,1$	9,0
Ba	489 ± 54	490
Nb	40 ± 7	41,2
Nf	$3,2 \pm 0,4$	3,4
Co	38 ± 2	38,4
Sc	$26,7 \pm 0,2$	27,0

VI. Conclusões

Pelos resultados obtidos, pode-se ver que, tanto o método de contagem de neutrons retardados de fissão, para a determinação de urânio, como o método de análise por ativação com neutrons, para a determinação dos elementos terras raras, tório e outros traços, em material geológico, apresentam resultados com boa precisão e exatidão. Os métodos são bastante simples, não requerendo a destruição química da amostra.

Resultados ainda melhores podem ser obtidos quando se melhora a estatística de contagem (por exemplo, aumentando o tempo de contagem) e analisando-se mais de uma vez a mesma amostra. Além disso, outros elementos podem ser determinados variando-se os tempos de irradiação e de resfriamento para as medidas.

Referências Bibliográficas

1. VASCONCELLOS, M.B.A., LIMA, F.W. Activation analysis of alkaline rocks. A comparison between destructive and non-destructive methods. *J.Radianal Chem.* 44(1): 55-81, 1978.
2. FIGUEIREDO, A.M.G., MAY, S., PINTE, G. Détermination de la teneur des éléments dysprosium, europium, gadolinium, praseodyme, samarium et lanthane dans la roche étalon "granite GS-N" par activation neutronique. *Analusis*, 15(4): 179-182, 1987.
3. FIGUEIREDO, A.M.G., SAIKI, M., MARQUES, L.S. Determination of rare earth elements, U and Th in the standard rock GS-N by neutron activation analysis. *Inorganica Chim.Acta*, 140:285-287, 1987.
4. VASCONCELLOS, M.B.A., ATALLA, L.T., FIGUEIREDO, A.M.G., MARQUES, L.S., REQUEJO, C.M., SAIKI, M., LIMA, F.W. Alguns aspectos do problema de análise por ativação dos lantanídeos. X Simp. Anual Acad. Ci. Est. São Paulo, Anais, 1:1-19, 1986.
5. MARQUES, L.S., FIGUEIREDO, A.M.G., SAIKI, M., VASCONCELLOS, M.B.A. Geoquímica analítica dos elementos terras raras. Aplicação da técnica de análise por ativação neutrônica. Geoquímica dos elementos terras raras no Brasil, CPRM/DNPM, Sociedade Brasileira de Geoquímica, p.15-20, 1989.
6. ATALLA, L.T., MANTOVANI, N.S.M., MARQUES, L.S., SOUSA, M.A. de Determinação de terras raras e outros elementos traços em rochas através de análise por ativação neutrônica. *An.Acad.Brasil.Ciênc.*, 57(1):19-33, 1985.
7. FIGUEIREDO, A.M.G., MARQUES, L.S. Determination of rare earths and other trace elements in the Brazilian geological standards BB-1 and GB-1 by neutron activation analysis. *Geochimica Brasiliensis* 3(1): 1-8, 1989.
8. ARDELIN, M.J.A., VASCONCELLOS, M.B.A. An evaluation of the delayed neutron counting method for simultaneous analysis of uranium and thorium and for $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotopic ratio determination. *J.Radianal. Nucl.Chem., Articles*, 110(1): 37-47, 1986.

9. VASCONCELLOS, M.B.A., ARMELIN, M.J.A., FIGUEIREDO, A.M.G., MAZZILLI, B.P., SAIKI, M. A comparative study of some nuclear methods for $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotopic ratios determination. J.Radioanal.Nucl.Chem., Articles, 111(2): 357-370, 1987.
10. LIMA, F.W., ATALLA, L.T. A program in BASIC language for analysis of gamma spectra using on-line minicomputers. J.Radioanal.Chem., 20:769-777, 1974.
11. ADAMS, F. DAME, R. A compilation of precisely determined gamma-transition energies of radionuclides produced by reactor irradiation. J.Radioanal. Chem. 3:99-125, 1969.
12. International Atomic Energy Agency, Certificate, Analytical Quality Control Group, July 1973.
13. International Atomic Energy Agency, Certificate, Analytical Quality Control Group, March 1975.
14. GOVINDARAJU, L. 1984 compilation of working values and sample description for 170 international reference samples of mainly silicate rocks and minerals. Geostand.NeWSl. 8, Special Issue, 1984.