

# DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRA RARAS E OUTROS TRAÇOS EM SOLEIRAS DE DIABÁSIO DA PROVÍNCIA MAGMÁTICA DO PARANÁ POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

Eduardo R.V. Rocha Jr.<sup>1</sup>, Leila S. Marques<sup>1</sup> e Ana M. G. Figueiredo<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG - SP)  
Universidade de São Paulo - USP  
Rua do Matão, 1226  
05508-090 São Paulo, SP  
[erocha@iag.usp.br](mailto:erocha@iag.usp.br); [leila@iag.usp.br](mailto:leila@iag.usp.br)

<sup>2</sup> Laboratório de Análise por Ativação com Nêutrons, Centro do Reator Nuclear de Pesquisas – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (LAN / CRPq – IPEN / CNEN - SP)  
Caixa Postal 11049  
05422-970, São Paulo, SP, Brasil  
[grafigue@curiango.ipen.br](mailto:grafigue@curiango.ipen.br)

## RESUMO

Este trabalho apresenta a determinação de elementos terras raras e outros traços em soleiras de diabásio da Província Magmática do Paraná pela técnica de análise por ativação com nêutrons térmicos e epitérmicos. Uma vez que a concentração destes elementos é bastante baixa nas rochas investigadas, da ordem de  $\mu\text{g/g}$ , foi proposta uma otimização do método, aumentando o tempo de irradiação com nêutrons térmicos e diminuindo o tempo de resfriamento (tempo decorrido entre a irradiação e a medida da atividade gama induzida nas amostras), tanto na ativação com nêutrons térmicos quanto com nêutrons epitérmicos. O procedimento analítico foi validado pela análise do material de referência JB-1 (GSJ), que possui valores certificados para os elementos analisados. A otimização deste método permitiu a determinação da grande maioria dos elementos químicos analisados com precisão relativa e exatidões inferiores a 10%, possibilitando sua utilização para o estudo da gênese dos magmas que originaram as soleiras de diabásio da Província Magmática do Paraná (PMP).

## 1. INTRODUÇÃO

O estudo do comportamento geoquímico de elementos traços, como Ba, Rb, Ta, Th, U, Hf, Cs, Sc e Co, bem como elementos terras raras (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu) é uma ferramenta muito útil na investigação de problemas petrogenéticos, visto que tais elementos servem de indicadores das condições físico-químicas que atuaram na formação de rochas e minerais [1].

Diversas técnicas para análise de elementos traços têm-se desenvolvido rapidamente em resposta à crescente necessidade de medidas precisas de concentrações extremamente baixas em diversas matrizes. Dentre elas, a técnica de análise por ativação com nêutrons (AAN) mostrou-se a mais sensível, ou seja, com menor limite de detecção [2], em medidas puramente instrumentais.

A análise por ativação com nêutrons é um método analítico que se baseia na medida da radiação gama induzida na amostra pela irradiação com nêutrons. Quando submetidos a um fluxo de nêutrons produzidos em um reator de pesquisa, os núcleos atômicos sofrem reações nucleares, sendo que a reação  $(n,\gamma)$  é uma das mais utilizadas, quando associada à espectrometria gama de alta resolução. No caso de amostras geológicas, como as do presente estudo, a determinação de elementos traços obedece a uma rotina experimental envolvendo a pulverização e acondicionamento das amostras, irradiação com nêutrons térmicos e epitérmicos, contagem da atividade gama induzida e cálculo das concentrações.

Este trabalho apresenta os primeiros resultados obtidos na irradiação com nêutrons térmicos, por 16 horas, sob um fluxo de  $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , com o objetivo de otimizar ao máximo a rotina de análise de amostras geológicas, de modo a determinar, com elevados níveis de precisão e exatidão, o maior número de elementos traços, em medidas puramente instrumentais. Estão sendo também realizadas ativações com nêutrons epitérmicos, por 24 horas, com o objetivo de verificar se a rotina de análise de amostras geológicas possui níveis de precisão e exatidão adequados. Estas condições estão sendo verificadas na determinação das concentrações de elementos compatíveis e incompatíveis em rochas intrusivas e extrusivas do nordeste da Província Magmática do Paraná (PMP), com o objetivo de investigar e quantificar os processos de origem e evolução dos magmas que as originaram, bem como de ampliar o conhecimento sobre a natureza das fontes mantélicas (litosférica e/ou astenosférica) envolvidas em sua gênese [1].

## **2. O MÉTODO DA ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA**

O método de análise por ativação com nêutrons é uma técnica muito bem estabelecida [3] e baseia-se na formação de isótopos radioativos, por meio de reações nucleares. A análise por ativação neutrônica permite determinar as concentrações de vários elementos independentemente da forma química em que se encontram na amostra [3]. O método utiliza nêutrons que ao interagirem com um núcleo alvo, por meio de uma colisão inelástica, dá origem a um núcleo composto, em um estado altamente excitado. Este núcleo pode perder sua energia através da emissão de partículas e/ou de raios gama prontos, que duram da ordem de  $10^{-16}$  a  $10^{-14}$  s.

A sensibilidade da AAN depende do fluxo de nêutrons a que a amostra está submetida, da abundância isotópica do núcleo alvo, e da seção de choque, que é a probabilidade de um nêutron interagir com o núcleo do elemento de interesse. A meia-vida do nuclídeo formado, as energias e o tipo das radiações emitidas por esses nuclídeos podem interferir na sensibilidade da análise.

## **3. PROCEDIMENTO ANALÍTICO**

### **3.1. Preparação das amostras e padrões**

A preparação das amostras é fundamental para obtenção de resultados precisos e exatos, considerando a possibilidade de contaminação nesta etapa. Inicialmente, os fragmentos das amostras de rocha são triturados em frações menores, diâmetro máximo de 0,5 cm. A seguir os fragmentos são lavados com água e álcool técnico, em peneira de aço de 80 mesh (ou 0,177 mm de diâmetro), para eliminação de grãos finos produzidos no processo de britagem. A etapa seguinte consiste em pulverizá-los em uma granulação inferior a 100 mesh (ou 0,149 mm de diâmetro), em almofariz de ágata para evitar processos de contaminação. Em seguida o material deve ser muito bem homogeneizado, uma vez que a quantidade recomendada para irradiação é da ordem de 100 mg.

Depois que as amostras estão pulverizadas, inicia-se a sua preparação para ativação com nêutrons térmicos e epitérmicos. Para a irradiação com nêutrons térmicos, alíquotas de amostras e padrões geológicos certificados são pesadas e acondicionadas em envelopes de polietileno, enquanto que na ativação com nêutrons epitérmicos as amostras e os padrões são acondicionados em envelopes de alumínio. As alíquotas são irradiadas por 16 horas com nêutrons térmicos e por 24 horas com nêutrons epitérmicos, sob um fluxo total de nêutrons de  $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  no reator nuclear IEA-R1 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN/SP). No caso da ativação com nêutrons epitérmicos, as amostras são ainda envolvidas por uma chapa de cádmio, de aproximadamente 1 mm de espessura, uma vez que este elemento possui alta seção de choque para nêutrons térmicos. Os materiais geológicos de referência de granito GS-N (ANRT), basalto BE-N (GIT-IWG) e basalto JB-1 (GSJ) são usados como padrões para os cálculos de concentração por meio de análises comparativas.

### **3.2. Irradiação e contagem**

Amostras e padrões foram inseridos em recipientes de alumínio, especialmente desenvolvidos para uso no reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP e irradiados por 16 horas (irradiação térmica) e 24 horas (irradiação epitérmica).

Após tempos de decaimento adequados, as amostras e padrões ativados com nêutrons térmicos foram transferidos para recipientes de alumínio e, no caso da irradiação com nêutrons epitérmicos, as alíquotas foram transferidas para cápsulas de polietileno. As medidas da atividade gama induzida foram efetuadas em um espectrômetro de raios gama constituído de um detector de germânio hiperpuro CANBERRA modelo GX2020, cuja resolução nominal é de 2,0 keV, para o pico de 1332,49 keV de  $^{60}\text{Co}$ , com 20% de eficiência. As medidas são, no caso da ativação térmica, iniciadas cerca de 7 dias após o término da irradiação, enquanto que na ativação epitérmica, são efetuadas duas contagens, uma após 7 dias e outra após 14 dias da irradiação, sendo que a duração de cada contagem é de 4000s.

### **3.3. Determinação da concentração dos elementos traços**

No método de ativação neutrônica, cada radioisótopo é determinado de acordo com sua energia característica da emissão gama, sendo que alguns deles são determinados através da utilização de mais de um fotopico. Em cada tipo de ativação (térmica e epitérmica), é

possível determinar um grupo de diferentes elementos químicos. O  $^{239}\text{Np}$  e  $^{233}\text{Pa}$  são utilizados para determinar a concentração de U e Th, respectivamente.

A rotina para a determinação das concentrações dos elementos terra raras e de outros traços a partir da medida da radiação gama emitida pelos respectivos radioisótopos estão detalhadas em [4]. As concentrações nas amostras são determinadas com o auxílio da expressão clássica de análise por ativação pelo método comparativo:

$$C_a^i = \frac{A_a^i m_p C_p^i}{A_p^i m_a} e^{\lambda^i \Delta t} \quad (1)$$

Onde:

$C_a^i$  e  $C_p^i$  = concentração do elemento i amostra e padrão, respectivamente;

$A_a^i$  e  $A_p^i$  = atividade do radioisótopo i na amostra e padrão, respectivamente;

$m_a$  e  $m_p$  = massa da amostra e padrão, respectivamente;

$\lambda^i$  = constante de decaimento do radioisótopo i;

$\Delta t$  = intervalo de tempo de decaimento entre as contagens do padrão e da amostra.

Os valores das concentrações para os elementos de interesse, presentes nas amostras investigadas, foram obtidos por comparação com aqueles dos materiais de referência GS-N, BE-N e JB-1, utilizando-se apenas as alíquotas pertencentes ao mesmo conjunto de irradiação, evitando-se assim problemas adicionais devido a possíveis variações no fluxo de nêutrons.

### 3.4. Tratamento estatístico

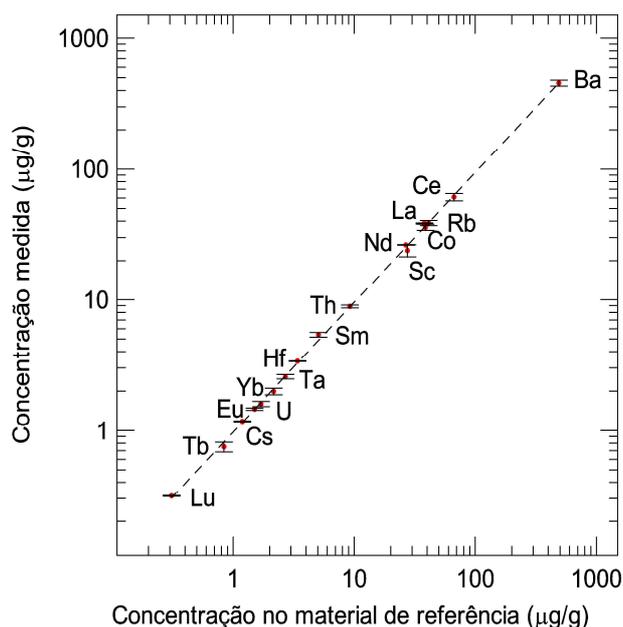
O tratamento estatístico dos dados obtidos foi efetuado em várias etapas. Primeiramente, foram calculados alguns parâmetros estatísticos básicos, tais como médias e desvios padrões. Os valores representativos das grandezas medidas foram obtidos através do cálculo da média e desvios padrões que fornecem uma indicação a respeito da reprodutibilidade do método analítico utilizado, e que fornecem a precisão dos resultados [5, 6].

Em seguida, foi efetuada a eliminação de dados anômalos que ocorreram em algumas determinações, os quais podem comprometer os resultados finais. Esta etapa consiste no emprego do teste de  $r_{\min}$  e  $r_{\max}$  que verifica a homogeneidade de um conjunto de resultados. Os detalhes desta técnica encontram-se em [5, 6].

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos por esta metodologia foram satisfatórios para maioria dos elementos químicos analisados. A exatidão do método empregado foi verificada pela análise do material de referência JB-1 (basalto), obtendo-se erros relativos inferiores a 15% (Fig. 1). Após o tratamento estatístico dos dados de concentração de cada amostra, obtiveram-se desvios padrão relativos entre 0,3 e 9,0%.

Os fotopicos da radiação gama emitida pelos radioisótopos de  $^{147}\text{Nd}$  (531,01 keV),  $^{169}\text{Yb}$  (177,21 keV e 197,8 keV) não foram utilizados, pois estes resultados foram bastante discrepantes. Os valores de concentração de lantânio calculados pelos fotopicos do radioisótopo  $^{140}\text{La}$  (328 keV, 487 keV e 1596,2 keV) considerados nesta análise, foram apenas os obtidos na ativação com nêutrons epitérmicos, uma vez que esta forneceu resultados mais precisos e exatos na análise do material de referência JB-1.



**Figura 1. Valores obtidos para o material de referência JB-1 em relação aos valores certificados. Concentrações determinadas utilizando-se os materiais de referência GS-N e BE-N. Os erros referem-se à incerteza de  $1\sigma$ .**

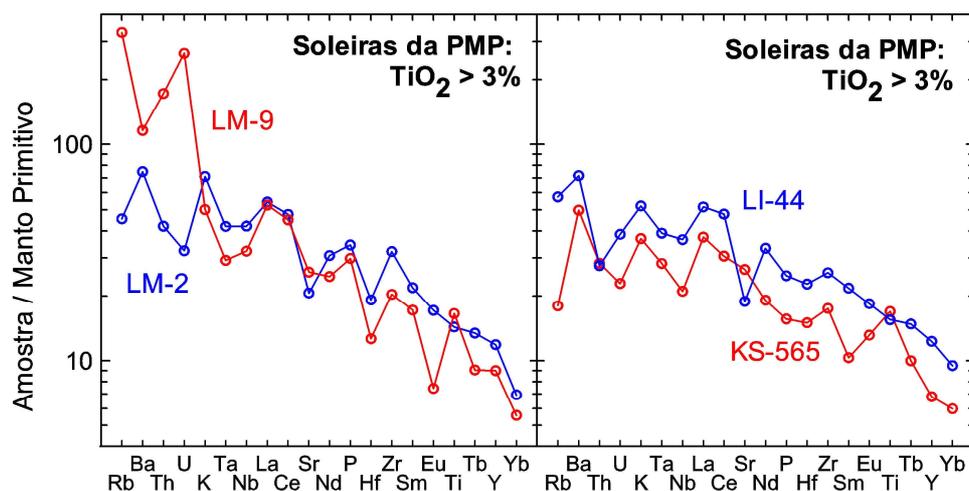
Os resultados mostram ainda, que o aumento no tempo de irradiação das amostras com nêutrons térmicos para 16 horas, melhorou sensivelmente as determinações de Lu, Nd e Yb, a partir dos radioisótopos  $^{177}\text{Lu}$  (208,36 keV),  $^{147}\text{Nd}$  (91,1 keV) e  $^{175}\text{Yb}$  (396,33 keV), respectivamente.

Os resultados obtidos na análise do material de referência JB-1 mostram que método adotado é adequadamente preciso e exato para a determinação de concentrações de elementos traços nas amostras investigadas. A título de ilustração encontram-se apresentados na Fig. 2 alguns resultados obtidos na análise de amostras de soleiras da PMP.

#### 4. CONCLUSÕES

Com esse estudo, observou-se que a rotina adotada forneceu resultados exatos e precisos, sendo possível obter informações necessárias para investigação dos processos petrogenéticos

que atuaram nos magmas que originaram as soleiras, incluindo processos de fracionamento *in situ* nos corpos mais espessos. Além disso, investigações futuras fornecerão as possíveis contribuições de fontes litosféricas e/ou astenosféricas que originaram estas rochas, pela comparação com dados de basaltos do assoalho oceânico (N-MORB) e da ilha Tristão da Cunha.



**Figura 2. Padrões de abundância de elementos incompatíveis, normalizados em relação ao manto primitivo, referentes às amostras de algumas soleiras de diabásio da PMP.**

## AGRADECIMENTOS

À Regina Beck Ticianelli e ao Leandro J. Gabioli pelas sugestões relativas à preparação das amostras e método de ativação neutrônica. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP: processos 04/03892-0 e 04/10081-9) pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

1. L. S. Marques & M. Ernesto, “*Geologia do continente Sul-Americano: Evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*”, capítulo XV: O magmatismo toleítico da Bacia do Paraná, ed. Beca, São Paulo, Brasil (2004).
2. R. J. C. Brown & M. J. T. Milton, “Analytical techniques for trace element analyses: an overview”, *Trends in Analytical Chemistry*, UK, Março, Vol. 24, pp. 266-274 (2005).
3. L. S. Marques, “Estudo do comportamento geoquímico de alguns elementos traços determinados em rochas vulcânicas da Bacia do Paraná”, *Dissertação de Mestrado*, IAG/USP, São Paulo, Brasil, (1983).

4. A. M. G. Figueiredo & L. S. Maques, "Determination of rare earths and other trace elements in the Brazilian geological standards BB-1 and GB-1 by neutron activation analysis", *Geochimica Brasiliensis*, Brasil, Vol. 3, pp. 1-8 (1989).
5. L. T. Atalla, "*Interpretação quantitativa de resultados experimentais*", Informação IEA 60, COURP-ARQ 7, Instituto de Energia Atômica, São Paulo, Brasil (1978).
6. V. V. Nalimov, "*The application of mathematical statistics to chemical analysis*", Reading, Mass., Addison-Wesley (1963).