

# Geoquímica Analítica dos Elementos Terras Raras. Aplicação da Técnica de Análise por Ativação Neutrônica

*L.S. Marques*

*Instituto Astronômico e Geofísico da USP*

*Departamento de Geofísica*

*A.M.G. Figueiredo*

*M. Saiki*

*M.B.A. Vasconcellos*

*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – CNEN/SP*

*Divisão de Radioquímica*

## RESUMO

A análise por ativação com nêutrons, seguida de espectrometria de raios X e gama, empregando detectores de Ge(Li) e de Ge hiperpuro de alta resolução, é atualmente muito utilizada para a determinação dos elementos terras raras (ETR) em amostras geológicas. Os resultados obtidos por essa técnica apresentam boa precisão e exatidão.

Em geral, é possível realizar uma análise puramente instrumental, que permite a determinação da maior parte dos ETR.

Nos casos onde a análise instrumental não apresenta bons resultados, há necessidade de se efetuar uma separação química dos ETR.

As técnicas mais utilizadas para a separação de interferentes são troca iônica, extração com solventes e coprecipitação.

Apresenta-se uma discussão sobre os principais aspectos da técnica, bem como alguns resultados obtidos para a análise dos ETR nos padrões geológicos internacionais G-2, GSP-1 e GS-N.

## INTRODUÇÃO

Existem várias técnicas para a determinação de ETR em solos, rochas e minerais, entretanto as mais utilizadas são espectrometria de massa, espectrometria de plasma e ativação neutrônica.

O método de análise por ativação neutrônica é empregado em um grande número de laboratórios por apresentar alta sensibilidade, fornecendo também resultados com exatidão e precisão necessárias para estudos geoquímicos.

Em comparação com outros métodos, a análise por ativação neutrônica associada à espectrometria gama de alta resolução apresenta como grande vantagem a rapidez, com a possibilidade de analisar simultaneamente em torno de oito ETR (geralmente La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu) a níveis de traços de forma puramente instrumental, ou seja, sem efetuar separações químicas. Além disso, a técnica utiliza pequenas quantidades de material para análise, sendo bastante adequada para estudos em fases minerais separadas.

A precisão do método instrumental para análise de rochas com baixa concentração ( $\Sigma\text{ETR} \approx 150\text{ppm}$ ) é inferior a 10% na análise dos elementos La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb e Lu. O método fornece também resultados com exatidão em torno de 5% para La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb e Lu (Henderson & Pankhurst, 1984).

A utilização de separações químicas aumenta grandemente a sensibilidade do método, sendo possível analisar os quatorze ETR. O processamento químico é em geral bastante simples e pode ser efetuado antes ou após a irradiação das amostras no reator. Separações radioquímicas permitem analisar ETR em concentrações inferiores a 0,1ppm. Separações químicas antes do processo de ativação com nêutrons são particularmente empregadas em análises de rochas com teores relativamente altos de urânio.

Na Divisão de Radioquímica do IPEN, as primeiras

análises de ETR em rochas iniciaram-se em 1975. Desde então foram analisadas, dentre outras, rochas alcalinas de Jacupiranga (Vasconcellos & Lima, 1978), rochas vulcânicas da bacia do Paraná (Marques, 1983; Sousa, 1983), rochas da suíte peralcalina da ilha de Pantelleria (Civetta et alii, 1984), diques toleíticos mesozóicos do Escudo Guiano (Choudhuri et alii, 1984) e padrões nacionais e internacionais (Marques & Figueiredo, 1986; Figueiredo et alii, 1987a).

A precisão e exatidão do método foram apresentadas por Atalla et alii (1985). Em um trabalho de revisão (Vasconcellos et alii, 1986) foram discutidos diversos aspectos importantes da análise por ativação dos ETR, tais como as possibilidades da análise por ativação instrumental, tipos de ativação e equipamentos de detecção mais favoráveis, emprego de métodos de separação química etc.

Os trabalhos efetuados mostram que a técnica de análise por ativação neutrônica é bastante sensível e rápida, fornecendo resultados com exatidão e precisão incontestáveis. O método requer, entretanto, laboratórios apropriados para a utilização de material radioativo e de grande experiência do analista.

## PRINCÍPIOS DO MÉTODO

Amostras e padrões são submetidos a um fluxo de nêutrons, produzidos em um reator nuclear, dando origem a isótopos radioativos dos elementos presentes. Após a ativação, a radiação gama induzida emitida pelos radioisótopos é medida e comparada à radiação dos padrões.

Uma vez que cada radioisótopo, produzido no processo de ativação, possui características de emissão próprias (meia vida e energia da radiação gama), é possível identificar a presença de um determinado isótopo, sendo a intensidade da radiação emitida diretamente proporcional à quantidade do isótopo presente.

As medidas da radiação gama e raios X emitidos pelo isótopo ativado são efetuadas em detectores de semicondutores de alta resolução e eletrônica associada.

A resolução desses detectores permite a análise dos ETR em vários tipos de rochas, podendo-se realizar as medidas, na maior parte dos casos, sem separações químicas.

A concentração de um determinado ETR na amostra é diretamente proporcional à área do pico associado ao isótopo radioativo formado. A relação entre a área obtida na amostra e no padrão é usada para calcular a concentração do elemento de interesse. A precisão do método depende, portanto, primariamente, da estatística de contagem.

## METODOLOGIA DE ANÁLISE

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

## Preparação das Amostras

A análise de elementos-traço exige uma série de cuidados, independentemente do método adotado, para não ocorrerem contaminações durante a preparação das amostras que possam comprometer os resultados.

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

Moinhos constituídos por aço contaminam as amostras com Fe e Cr em quantidades significativas e com traços de Dy (Hickson & Juras, 1986), não sendo recomendados na 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 constituídos por carvão de tungstênio (Vasconcellos & Lima, 1978; Marques, 1983). Embora não haja nesse 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 detectados por Hickson & Juras (1986) somente traços de Ba, 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.

Como a técnica de ativação neutrônica requer pequenas quantidades de material para análise, a amostra pulverizada deve estar muito bem homogeneizada.

## Preparação de Amostras e Padrões para Irradiação

As amostras são preparadas de modo que cerca de 100mg de material pulverizado é acondicionado em envelopes de papel-alumínio comercial (para períodos de irradiação prolongados) ou em cápsulas de polietileno de alta pureza especiais para análise por ativação (para períodos de irradiação inferiores a 24 horas).

Como referência utilizam-se geralmente padrões geológicos certificados por organismos como o National Bureau of Standards (NBS), United States Geological Survey (USGS), Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) etc. Costuma-se também utilizar padrões preparados no próprio laboratório, consistindo em soluções com concentrações conhecidas de cada um dos ETR.

As alíquotas em número máximo de dezoito, consistindo em amostras e padrões, são envoltas em papel-alumínio e os conjuntos são inseridos em tubos de alumínio desenvolvidos para uso no reator nuclear IEA-R1.

## Contagem

São utilizados dois sistemas para espectrometria de raios X e gama, consistindo em detectores de germânio hiperpuro e de germânio-lítio com resoluções de 0,58 keV para o pico de 122 keV do  $^{57}\text{Co}$  e 2,8 keV para o pico de 1332,49 keV do

$^{60}\text{Co}$ , respectivamente. O detetor de germânio hiperpuro é apropriado para medidas de fótons de baixa energia, operando na faixa de 6 a 190 keV, enquanto o de germânio-lítio opera na faixa de 90 a 2000 keV.

Os detetores são acoplados a analisadores com 4096 canais interligados com minicomputadores que efetuam o tratamento dos dados, calculando as áreas e os desvios-padrão dos picos presentes nos espectros de raios gama, por meio de programas específicos.

Antes de efetuar as contagens, as alíquotas que foram irradiadas em papel-alumínio devem ser transferidas para recipientes não-irradiados para evitar interferências causadas pela presença de impurezas (La, Sm, U etc.) existentes no papel-alumínio comercial (Marques, 1983) que podem prejudicar as análises.

### Análise Instrumental

Nesse tipo de análise podem ser efetuadas irradiações com nêutrons térmicos ou lentos (energia mais provável de 0,026 keV) e epitérmicos ou rápidos (com energias entre 1 eV e 1 MeV). A importância de ativações epitérmicas reside no fato de que alguns ETR (Sm, Gd e Tb) apresentam seções de choque bastante elevadas para essa faixa de energia.

Em análises instrumentais costuma-se utilizar padrões de rochas, preparados para irradiação do mesmo modo que as amostras, por apresentarem as mesmas características físicas garantindo uma geometria de irradiação e de medida semelhantes.

As alíquotas são irradiadas, sob um fluxo da ordem de  $10^{12}$  a  $10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>.s, por períodos que vão em geral de 8 a 72 horas, dependendo das concentrações dos ETR nas amostras. No caso de Dy, Pr e Ho que dão origem a radioisótopos de meias vidas curtas (da ordem de algumas horas), a duração da irradiação é de cerca de 30 minutos.

As medidas são iniciadas de 3 a 5 dias após o término da ativação. Uma vez que os vários radioisótopos apresentam meias vidas diferentes, é conveniente efetuar pelo menos duas séries de medidas. Os tempos de contagem variam de 50 a 800 minutos, dependendo da concentração do elemento na amostra.

#### Ativações com Nêutrons Térmicos

Esse tipo de ativação favorece especialmente a determinação de Eu, Yb e Lu. Os elementos La, Ce, Sm e Nd podem ser analisados desde que a concentração de U seja pequena em comparação com a dos ETR, pois o  $^{235}\text{U}$ , ao sofrer fissão, origina os radioisótopos  $^{140}\text{La}$ ,  $^{141}\text{Ce}$ ,  $^{147}\text{Nd}$  e  $^{153}\text{Sm}$  que são os mesmos utilizados para os cálculos de concentração dos respectivos elementos químicos.

Além do urânio, os elementos Na, Fe e Sc podem prejudicar as análises de ETR por darem origem a altas atividades induzidas e causarem interferências espectrais, particularmente os dois primeiros que são, em geral, elementos maiores de amostras geológicas. A presença desses elementos pode prejudicar a análise de La, Ce, Sm e Tb.

Os elementos Th e Ta, mesmo em baixas concentrações, podem afetar as análises de Sm, Gd e Yb, pois os radio-

isótopos produzidos no processo de ativação causam interferências espectrais.

Parte dos problemas de interferências de picos nos espectros gama é minimizada empregando-se detetores de fótons de baixa energia. A resolução desses detetores é suficiente para separar certas interferências, possibilitando também analisar elementos que dão origem a radioisótopos emissores de raios X ou gama de baixa energia, permitindo a obtenção de melhores resultados para Ce, Sm, Gd, Nd e Yb.

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

#### Ativações com Nêutrons Epitérmicos

Para efetuar ativações desse tipo, envolvem-se as amostras com um absorvedor de nêutrons de baixa energia, como cádmio.

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

Esse tipo de ativação é também empregado com bastante sucesso em rochas que apresentam concentrações de urânio significativas, pois nesse caso a fissão do  $^{235}\text{U}$  é bastante suprimida e os elementos La, Ce, Nd e Sm podem ser determinados sem interferências.

Em análises epitérmicas são determinados os elementos La, Ce, Nd, Sm, Eu e Tb. Em condições favoráveis é possível analisar também Gd, Yb e Lu.

### Análise com Separação Química

As separações químicas são empregadas quando a análise puramente instrumental não apresenta resultados satisfatórios. Isso ocorre, principalmente, quando há interferências espectrais, absorção da radiação gama pela amostra, saturação do equipamento devido à alta atividade induzida em alguns elementos da amostra e interferências devido à formação de produtos de fissão do urânio.

O processamento químico pode ser feito antes ou depois da irradiação da amostra no reator.

Uma das vantagens de se realizar uma pré-separação química é o fato de se evitar exposição à radiação, podendo-se processar várias amostras ao mesmo tempo. Além disso, não há necessidade de se trabalhar em laboratórios equipados para manuseio com material radioativo. O processamento antes da irradiação é utilizado principalmente para evitar erros devido à presença de teores relativamente altos de U (acima de 30ppm) na amostra.

Esse tipo de separação é também empregado na análise dos elementos Dy, Pr e Ho (Voldet & Haerdi, 1978; Figueiredo et alii, 1987b), cujos radioisótopos produzidos no processo de ativação apresentam meias vidas relativamente curtas.

As separações radioquímicas apresentam a vantagem de não haver o risco de contaminação da amostra pelos reagentes químicos utilizados no processamento.

A dissolução da amostra pode ser feita por digestão alcalina ou ácida. Esta última tem sido mais utilizada, com o emprego de bombas de teflon, onde a dissolução é efetuada com ácidos concentrados, como fluorídrico, nítrico e perclórico.

Os métodos mais comumente empregados na separação dos ETR são troca iônica e retenção em trocadores inorgânicos (Atalla et alii, 1985), precipitação e coprecipitação (Csajka, 1973; Brunfelt et alii, 1973) e extração com solventes (Figueiredo et alii, 1987a).

Em suma, as principais vantagens do emprego de separações químicas são o aumento da sensibilidade do método, permitindo determinar concentrações inferiores a 5ppb para elementos como Eu, Tm e Lu e de 0,005 a 0,1ppm para Ce e Nd (Chou, 1980), além da possibilidade de analisar todos os ETR.

## RESULTADOS OBTIDOS

Utilizando-se um procedimento experimental já estabelecido através da análise de um grande número de amostras geológicas determina-se rotineiramente, na Divisão de Radioquímica do IPEN, nove ETR (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb e Lu).

Por análise por ativação instrumental, utilizando-se detectores de Ge (Li), é possível determinar com certeza e de forma relativamente simples e rápida os elementos La, Nd, Sm, Eu, Tb e Lu. Os elementos Ce, Sm e Yb apresentam melhores resultados empregando-se detectores de fótons de baixa energia.

A determinação de Gd só é possível após uma separação radioquímica, pois os equipamentos disponíveis não apresentam poder de resolução suficiente para eliminar interferências espectrais produzidas pelos radioisótopos  $^{182}\text{Ta}$  e  $^{233}\text{Pa}$  (proveniente do  $^{232}\text{Th}$ ).

Os radioisótopos utilizados para o cálculo da concentração dos elementos analisados e as condições de irradiação e contagem são apresentados na tabela 1. As condições em que foram obtidos os melhores resultados estão assinaladas com um asterisco.

Com a finalidade de se verificar a precisão e a exatidão do método foram analisados os padrões geológicos internacionais G-2 e GSP-1 (USGS) e GS-N (CRPG), cujos resultados encontram-se na tabela 2.

Os valores apresentados correspondem às médias obtidas

por análise por ativação instrumental e com separação química, exceto para o Gd.

Os resultados obtidos concordam com os valores da literatura (Gladney et alii, 1983; Govindaraju, 1984) para a maioria dos elementos analisados apresentando erros relativos inferiores a 10%. Somente para os elementos Nd e Gd no padrão G-2 foram obtidos erros relativos de 13 e 15%, respectivamente. Entretanto, as concentrações determinadas situam-se nos intervalos de variação dos valores propostos por Gladney et alii (1983). A concentração obtida para o Gd no padrão GS-N concorda com dados apresentados na literatura (Figueiredo et alii, 1987a).

A precisão dos dados obtidos é boa, com desvios-padrão relativamente inferiores ou da ordem de 15%, exceto para o elemento Lu onde são de 25 e 18% nos padrões GSP-1 e GS-N, respectivamente. Nesse caso, deve-se considerar a baixa concentração desse elemento nos padrões analisados (cerca de 0,2ppm).

## CONCLUSÃO

O método de análise por ativação com nêutrons seguido de espectrometria de raios gama e X de alta resolução, empregando detectores de Ge (Li) e de Ge hiperpuro, como é efetuado atualmente no IPEN, é apropriado para a determinação de vários ETR.

É um método rápido e simples não requerendo, na maior parte dos casos, a destruição química da amostra, permitindo a análise de pelo menos oito ETR (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu) com grande confiabilidade.

Devido à importância da determinação do Gd para a verificação e quantificação de possíveis anomalias do Eu, são efetuadas separações radioquímicas que permitem obter resultados exatos e precisos para esse elemento.

O número de elementos analisados é suficiente para a construção de curvas normalizadas em relação aos condritos, pois são determinados tanto ETRL como ETRP.

Além disso, simultaneamente à análise dos ETR, pode-se obter a concentração de outros elementos-traço, tais como U, Th, Ta, Hf, Rb, Ba, Cs, Sc, Co etc., também muito importantes em estudos geoquímicos.

*Agradecimentos*

*Este trabalho foi parcialmente financiado pela FAPESP.*

**Tabela 1** – Radioisótopos Utilizados para a Determinação das Concentrações dos ETR Analisados. Condições de Ativação e Contagem.

Elemento	Radioisótopo	Energia (keV)	Tipo de Ativação	Tempo de Decaimento (dias)	Tipo de Detetor
La	<sup>140</sup> La	815.5, 1595.4	T, E*	≈ 5	Ge (Li)
Ce	<sup>141</sup> Ce	145.4	T	15 – 30	Ge*
		145.4	E*	15 – 30	Ge (Li)
Nd	<sup>147</sup> Nd	91.4	T	5 – 15	Ge
		531.0	T, E	5 – 15	Ge (Li)
Sm	<sup>153</sup> Sm	47.0 (Kβ <sub>1</sub> Eu), 69.6, 103.0	T	≈ 5	Ge*
		103.0	E	≈ 5	Ge (Li)
Eu	<sup>152</sup> Eu	45.4 (Kβ <sub>1</sub> Sm), 121.8	T	15 – 30	Ge
		1407.5	T	15 – 30	Ge (Li)
Gd**	<sup>153</sup> Gd	97.5, 103.2	T	30 – 60	Ge (Li)
Tb	<sup>160</sup> Tb	298.6, 879.4	T, E*	15 – 30	Ge (Li)
Yb	<sup>169</sup> Yb	50.7 (Kα <sub>1</sub> Tm), 63.0	T	15 – 30	Ge*
		177.0, 197.8	T	15 – 30	Ge (Li)
Lu	<sup>177</sup> Lu	113.0, 208.4	T	≈ 15	Ge, Ge (Li)*

\* Condições de ativação e contagem que fornecem os melhores resultados.

\*\* Determinação após separação radioquímica.

E = ativação epitérmica; T = ativação térmica.

**Tabela 2** – Concentrações (ppm) dos ETR Determinados por Meio de Análise por Ativação Neutrônica nos Padrões Geológicos Internacionais G-2, GSP-1 e GS-N. Comparação com Dados da Literatura.

Elemento	G-2				GSP-1				GS-N				Govindaraju (1984)	
	Este trabalho <sup>1</sup>		Gladney et alii (1983)		Este trabalho <sup>2</sup>		Gladney et alii (1983)		Este trabalho <sup>3</sup>					
La	87	± 5	( 1,2)	86,0	± 5,0	168	± 17	( 8,2)	183	± 13	72	± 5	( 4,0)	<u>75</u>
Ce	168	± 14	( 5,7)	159,0	± 11,0	394	± 25	( 3,0)	406	± 20	133	± 7	( 5,0)	<u>140</u>
Nd	60	± 8	(13,2)	53,0	± 8,0	203	± 15	( 6,8)	190	± 17	49	± 7	( 2,0)	<u>50</u>
Sm	7,1	± 0,3	( 1,4)	7,2	± 0,6	24	± 3	(10,4)	26,8	± 2,5	7,7	± 0,7	( 6,1)	<u>8,2</u>
Eu	1,42	± 0,03	( 0,7)	1,41	± 0,12	2,5	± 0,4	( 5,9)	2,36	± 0,22	1,6	± 0,1	( 5,9)	<u>1,7</u>
Gd	4,7	± 0,4	(14,6)	4,1	± 0,8				13	± 2	5,5	± 0,4		
Tb	0,45	± 0,01	( 6,3)	0,48	± 0,07	1,4	± 0,2	( 2,9)	1,36	± 0,14	0,65	± 0,07	( 8,3)	0,6
Yb	0,7	± 0,1	(10,3)	0,78	± 0,14	1,5	± 0,1	(11,8)	1,7	± 0,4	1,8	± 0,3	( 5,9)	<u>1,7</u>
Lu	0,11	± 0,01	( 2,7)	0,113	± 0,024	0,20	± 0,05	( 9,1)	0,220	± 0,050	0,22	± 0,04	(10,0)	0,2

(1) Resultados obtidos por análise instrumental, exceto para os elementos Nd e Gd.

(2) Resultados obtidos com separação química antes da irradiação.

(3) Valores médios obtidos por análise instrumental e com separação química. A concentração de Gd foi determinada após separação radioquímica.

Os números entre parênteses correspondem aos erros relativos em comparação com os dados da literatura (valores recomendados estão sublinhados).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATALLA, L.T.; MANTOVANI, M.S.M.; MARQUES, L.S.; SOUSA, M.A. de. 1985. Determinação de terras raras e outros elementos-traço em rochas através de análise por ativação neutrônica. *Anais Acad. Brasil. Ciênc.*, 57(1):19-33.
- BRUNFELT, A.O. & STEINNES, E. 1973. Determination of rare earths in silicate rocks by epithermal neutron activation and a simple group separation. *J. Radioanal. Chem.*, 13:11-20.
- CHOU, C.L. 1980. Radiochemical neutron activation analysis. In: MUECKE, G.K. (ed.). *Neutron activation analysis in the geosciences*. Mineral. Assoc. Can., 5:133-166.
- CHOUDHURI, A.; IYER, S.S.; VASCONCELLOS, M.B.A. 1984. U, Th and rare-earth elements in mesozoic tholeiite dykes from Northern Guiana Shield. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 2, Manaus, 1984. *Anais... Manaus, SBG*, 171-177.
- CIVETTA, L.; CORNETTE, Y.; CRISCI, G.; GILLOT, P.Y.; ORSI, G.; REQUEJO, C.S. 1984. Geology, geochronology and chemical evolution of the island of Pantelleria. *Geological Magazine*, 121(6):541-568.
- CSAJKA, M. 1983. Fast radiochemical separation of rare earths from rock samples by retention on lanthanum oxalate. *Radiochem. Radioanal. Letters*, 13(2):151-159.
- FIGUEIREDO, A.M.G.; MARQUES, L.S.; SAIKI, M. 1987a. Determination of rare earth elements, U and Th in the standard rock GS-N by neutron activation analysis. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE BASIC AND APPLIED CHEMISTRY OF f-TRANSITION (LANTHANIDE AND ACTINIDE) AND RELATED ELEMENTS, 2, Lisboa, 1987, Abstracts, P (VI) 30.
- ; MAY, S.; PINTE, G. 1987b. Determination de la teneur des elements Dy, Eu, Gd, Pr, Sm et La dans la roche étalon GS-N par activation neutronique. *Analisis*, 15(4):179-182.
- GLADNEY, E.S.; BURNS, C.E.; ROELANDTS, I. 1983. 1982 compilation of elemental concentrations in eleven United States Geological Survey rock standards. *Geostand. Newsl.*, 7(1):3-226.
- GOVINDARAJU, K. 1984. 1984 compilation of working values and sample description for 170 international reference samples of mainly silicate rocks and minerals. *Geostand. Newsl.* 8, Special Issue.
- HENDERSON, P. & PANKHURST, R.J. 1984. Analytical chemistry. In: HENDERSON, P. (ed.). *Rare earth element geochemistry*. Amsterdam, Elsevier, 467-499.
- HICKSON, C.J. & JURAS, S.J. 1986. Sample contamination by grinding. *Canadian Mineralogist*, 24:585-589.
- MARQUES, L.S. 1983. Estudo do comportamento geoquímico de alguns elementos-traço determinados em rochas vulcânicas da bacia do Paraná. Dissertação de mestrado, IAG/USP, 172 p.
- & FIGUEIREDO, A.M.G. 1986. Determinação de elementos terras raras e outros elementos-traço nos padrões geológicos brasileiros BB-1 e GB-1, por meio de análise por ativação neutrônica. In: CONGR. BRAS. GEOL., 34, Goiânia, 1986. Resumos... Goiânia, SBG, 193.
- SOUSA, M.A. de. 1983. Distribuição de elementos-traço no perfil Guatá-Bom Jardim da Serra, formação Serra Geral. Dissertação de mestrado, IAG/USP, 176 p.
- 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.
- ; ATALLA, L.T.; FIGUEIREDO, A.M.G.; MARQUES, L.S.; REQUEJO, C.M.; SAIKI, M.; LIMA, F.W. 1986. Alguns aspectos do problema de análise por ativação dos lantanídeos. In: SIMPÓSIO ANUAL DA ACADEMIA DE CIÊNCIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO, 10, São Paulo, 1985. *Anais... São Paulo*, v. 1, nº 50, 1-19.
- VOLDET, P. & HAERDI, W. 1978. Determination of rare earth elements in rocks by neutron activation followed by high-resolution X-ray spectrometry or G-spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* 97:185-189.