

**DETERMINAÇÃO NÃO DESTRUTIVA DE URÂNIO EM
MINERAIS DE BAIXO TEOR POR ESPECTROMETRIA DE
RAIOS GAMA: MEDIDA INDIRETA PELO
FOTOPICO DO ^{234}Th**

HARKO T. MATSUDA e ALCÍDIO ABRÃO

PUBLICAÇÃO IEA N.º 288

Abril — 1973

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
SAO PAULO — BRASIL

**DETERMINAÇÃO NÃO DESTRUTIVA DE URÂNIO EM
MINERAIS DE BAIXO TEOR POR ESPECTROMETRIA DE
RAIOS GAMA: MEDIDA INDIRETA PELO
FOTOPICO DO ²³⁴Th**

Harko T. Matsuda e Alcídio Abrão

**Departamento de Engenharia Química
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil**

**Publicação IEA Nº 288
Abril - 1973**

Instituto de Energia Atômica

Conselho Superior

Eng^o Roberto N. Jafet – Presidente
Prof.Dr.Emilio Mattar – Vice-Presidente
Prof.Dr.José Augusto Martins
Dr.Affonso Celso Pastore
Prof.Dr.Milton Campos
Eng^o Helcio Modesto da Costa

Superintendente

Rômulo Ribeiro Pieroni

DETERMINAÇÃO NÃO DESTRUTIVA DE URÂNIO EM MINERAIS DE BAIXO TEOR POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS GAMA: MEDIDA INDIRETA PELO FOTOPICO DO ^{234}Th

Harko T. Matsuda e Alcídio Abrão

RESUMO

Apresenta-se neste trabalho um método não destrutivo de determinação de urânio em minerais de baixo teor, por espectrometria gama. O método foi aplicado especialmente para o mineral do Morro do Agostinho, Poços de Caldas - Minas Gerais.

A determinação de urânio por este método baseia-se na medida da altura do fotopico de 93 KeV correspondente ao Tório - 234, descendente imediato do urânio-238. O método é simples, pois, utiliza um simples analisador monocanal de raios gama. O equipamento pode ser instalado junto à usina de tratamento do mineral, facilitando o trabalho de controle nos estudos de aproveitamento de urânio. A determinação radiométrica é rápida e pode fornecer resultados com um erro inferior a 10%.

O método é aplicável a qualquer mineral uranífero desde que o mesmo se encontre em equilíbrio secular e não apresente teor de tório superior a 0,25% em ThO_2 .

I - INTRODUÇÃO

A região de Poços de Caldas, Estado de Minas Gerais e São Paulo vem sendo objeto de estudos há muitos anos, quer pela natureza das rochas aí encontradas, quer pela ocorrência de minerais, algumas delas apresentando interesse econômico. A pesquisa minuciosa e sistemática dessa região que vem se desenvolvendo há aproximadamente dez anos permitiu a descoberta, em 1965, de uma nova área de interesse para o urânio. Situa-se ela na parte central do planalto do maciço alcalino, mais precisamente no local conhecido pela designação de Morro do Agostinho.

A análise quantitativa de urânio e de tório em matrizes complexas, tais como as encontradas na natureza, tem sido objeto de extremas pesquisas. Assim, os métodos convencionais de análise como o volumétrico, o gravimétrico, o espectrofotométrico e o fluorimétrico, cuja escolha depende em cada caso da quantidade de urânio presente na amostra, da natureza de seus componentes e dos elementos interferentes, foram aplicados com resultados satisfatórios, porém, são métodos que consomem muito tempo e requerem um tratamento químico muito laborioso.

Considerando-se a importância crescente desses elementos na indústria nuclear, e em vista das dificuldades experimentais para sua determinação, procurou-se dar maior ênfase aos métodos analíticos não destrutivos como a radiometria, a medida através dos nêutrons atrasados emitidos na fissão de núcleos físséis, a espectrometria de raios X fluorescentes e a análise por ativação.

Encontram-se na literatura numerosos trabalhos baseados na radioatividade natural do

urânio e do tório^(1,2,3,4) ou de ambos simultaneamente^(5,6,7,8,9).

A análise radiométrica pode ser feita por meio de medidas integrais ou medidas diferenciais. Entre as medidas integrais, o método beta-gama permite determinar o conteúdo de urânio na amostra, independente do equilíbrio radioativo, por contagem simultânea das radiações beta e gama^(1,2). Deve-se mencionar, também, os métodos que empregaram a combinação de duas contagens integrais diferentes de um mesmo tipo de partícula, como por exemplo, os métodos gama-gama e alfa-alfa⁽⁵⁾. DeLange⁽⁶⁾ desenvolveu o método beta-gama para a análise de urânio e de tório nos minérios, quer esteja ou não a amostra em equilíbrio secular.

Considerando um minério radioativo, o qual tem uma idade geológica (maior ou igual a 10^6 anos) suficiente para garantir o estado de equilíbrio secular, mesmo que esta condição seja satisfeita, pode ocorrer uma desordem que perturba o equilíbrio da família de urânio. As perturbações mais frequentes do equilíbrio radioativo são: a separação do urânio do rádio devido aos agentes físicos ou químicos e perda de radônio por difusão.

Do ponto de vista teórico, os métodos diferenciais são considerados melhores porque resolvem completamente o problema da detecção e da determinação de vários componentes das famílias do urânio e do tório. O método diferencial de energia gama emprega geralmente como detector um cristal cintilador de iodeto de sódio ativado com tálio e um simples analisador monocanal de raios gama. Tendo, porém, um minério em equilíbrio radioativo, a determinação é muito facilitada quando se usa um analisador multicanal de raios gama para a resolução dos fotopicos individuais dos descendentes de urânio e do tório. Dessa maneira, Adams⁽⁷⁾ determinou o conteúdo do urânio e de tório nos minérios medindo os fotopicos de 1,76 MeV do bismuto-214 e 2,62 MeV de tálio-208, embora estes radioisótopos tenham uma atividade relativamente baixa, mas explorando a possibilidade de contagem por um tempo maior.

Uken e Col.⁽⁸⁾ aplicaram o método radiométrico para a determinação simultânea do urânio e do tório em minerais, usando uma técnica que requer a amostra em equilíbrio radioativo. Assim, com as amostras dos minerais em equilíbrio secular, estes autores mediram o fotopico de 0,240 MeV de chumbo-212 para a determinação de tório e o fotopico de 0,352 MeV de chumbo-214 para a determinação de urânio.

Yabuhovich e Zaitseu⁽⁹⁾ determinaram os elementos urânio, tório, rádio e potássio em minerais, medindo os seguintes fotopicos: tório-234 (93 KeV), chumbo-212 (240 KeV), chumbo-214 (340 KeV) e potássio-40 (450 KeV), contando cada amostra durante 30 minutos e resolvendo um sistema de 4 equações matemáticas. Este método requer, ainda, que a amostra se encontre em equilíbrio secular.

Avril e Grenier⁽³⁾ aplicaram o fotopico do chumbo-214 para uma pré-concentração de minérios de urânio.

Bloxam⁽⁴⁾ fez a determinação quantitativa de urânio e de tório em rochas silícicas e de outros materiais geológicos através da contagem gama nos fotopicos de 1,76 MeV e 2,62 MeV, respectivamente.

Bourseau, Fabre e Zini⁽¹⁰⁾ determinaram o conteúdo de urânio em efluentes de lixívias

de minérios de urânio, usando o fotopico do urânio-235, sendo este pico medido com auxílio de um analisador monocanal. Entretanto, as soluções analisadas continham radioatividades provenientes das diferentes concentrações dos radioisótopos de rádio-226 e tório-230, estes tendo uma energia gama próxima à do fotopico do urânio-235, sendo assim grave interferência. Para evitar tais interferências os autores fizeram uma separação química por coprecipitação de tório-230 e de tório-234 com fluoreto de cálcio, e de rádio-226 com sulfato de bário.

Abrão e Tamura⁽¹¹⁾ fizeram o uso de um método radiométrico para a determinação de urânio, por espectrometria gama, baseado na medida do fotopico do urânio-235 (185 KeV). Com este procedimento, analisaram várias soluções de sais de urânio preparadas por dissolução de diuranato de sódio relativamente novo, precipitado há menos de 10 anos. Assim sendo, as soluções não continham rádio-226 e tório-230 com atividade suficientemente alta para interferir na medida do fotopico do urânio-235.

Neste trabalho apresenta-se um método não destrutivo de determinação de urânio em minerais, por espectrometria gama, visando a sua determinação rápida e facilitando assim, os trabalhos de controle nos estudos de aproveitamento de urânio e mesmo numa possível usina de controle que poderia ser instalada no local.

Este método radiométrico para determinação de urânio e de tório em minerais apresenta grande interesse, por tratar-se de uma análise não destrutiva e rápida. É ainda de grande importância, pois, permite distinguir facilmente se a radioatividade de um mineral é devida ao urânio, ao tório, ou a ambos. Esta informação é obtida por meio de uma análise de espectro das radiações gama dos descendentes das famílias do urânio e do tório.

Como o mineral apresenta baixo teor de urânio, não foi possível medi-lo através do fotopico do urânio-235 (185 KeV), pois não se conseguiu detectar esta energia com muita precisão com o uso de um simples analisador monocanal. Recorreu-se então ao fotopico do tório-234 (93 KeV), descendente imediato do urânio-238, para a determinação indireta do urânio. Exige-se, neste caso, que o mineral se encontre em equilíbrio radioativo e que ele não contenha ou tenha baixa porcentagem de tório, pois, este interfere na medida do fotopico de tório-234. Ainda mais, o método que aqui se descreve foi aplicado e responde somente à determinação de urânio neste mineral, sendo temerária sua aplicação a outros minerais uraníferos de ocorrência diversa da que constitui o objeto deste trabalho, sem uma adaptação prévia.

II - PARTE EXPERIMENTAL

1 - Princípio do Método

A determinação não destrutiva de urânio no mineral, por espectrometria gama, baseia-se na medida da altura do fotopico de 93 KeV correspondente ao tório-234, descendente imediato do urânio-238.

2 - Técnica da Medida

O mineral deve estar finamente moído antes de se proceder a qualquer medida radiométrica. Para a determinação do urânio por espectrometria gama estudou-se, inicialmente, a influência de granulometria na medida da atividade da amostra. Preparou-se uma série de amostras do mesmo mineral (Morro do Agostinho - MG) variando-se o tamanho da partícula da seguinte maneira: -200+325, -150+200, -100+150, -65+100 e -20+65 malhas. Pesou-se uma quantidade mais ou menos constante de cada uma das amostras em tubos plásticos de contagem, mantendo sempre o mesmo volume (3ml), para não alterar a geometria de contagem. Foi feita uma leitura da atividade total durante 10 minutos para cada amostra e os resultados podem ser vistos na tabela I.

Pode-se verificar que não há muita influência da granulometria, notando-se apenas uma pequena diminuição da atividade nas amostras com grânulos maiores, provavelmente por absorção da radiação na própria amostra. Porém, para a análise de urânio, por espectrometria de raios gama, estabeleceu-se o seguinte padrão: granulometria de 100 malhas.

Para a determinação de urânio, basta medir diretamente 3 ml do mineral no tubo de contagem de 1 cm de diâmetro por 12 cm de comprimento aproximadamente, pesando-se analiticamente a amostra. Usar em cada determinação um volume bem próximo de 3 ml é muito importante. Como se pode observar pela figura 1 existe uma proporcionalidade entre a altura do fotopico e o volume da amostra analisada. Esta relação linear só é observada até um volume de 3 ml, razão pela qual se estabeleceu este valor para todas as determinações. Para a determinação dessa geometria foi usada uma solução de nitrato de urânio 90 g U/l, medindo a atividade no fotopico do urânio 235 e 185 KeV.

Em seguida, resta registrar o espectro gama. Em todas as determinações foi usado um detector de NaI (TI) de 2 polegadas e um analisador monocanal com um registrador. A figura 2 mostra o espectro do mineral do Morro do Agostinho, cobrindo um intervalo de energias de zero a 0,5 MeV, onde se pode notar o pico do tório-234 (UX_1) de 93 KeV.

3 - Curva de Calibração

A curva de calibração foi feita usando-se as próprias amostras do mineral uranífero do Morro do Agostinho, de conteúdo de urânio variável. O teor de urânio foi determinado quimicamente por método volumétrico^(12,13). Os dados obtidos estão na tabela 2. Seguiu-se sempre a mesma técnica de medida já descrita para todas as amostras.

Construiu-se uma curva de calibração (figura 3) colocando-se na ordenada a altura do fotopico do tório-234 medida em milímetros por grama de minério e na abscissa o conteúdo de

TABELA 1**INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA NA MEDIDA DA ATIVIDADE. CONTAGEM-GAMA TOTAL.**

Granulometria (malhas)	Mineral (g)	Tempo contag. (min.)	Atividade total	CPM	CPM - BG	CPM - P.G/g.mineral
-200+325	1,504	10	14654	1465	987±25	657±17
-150+200	1,536	10	14739	1474	996±25	648±16
-100+150	1,283	10	12348	1235	757±24	590±18
- 65+100	1,618	10	13996	1400	922±25	570±15
- 20+ 65	1,489	10	13191	1319	841±25	565±17

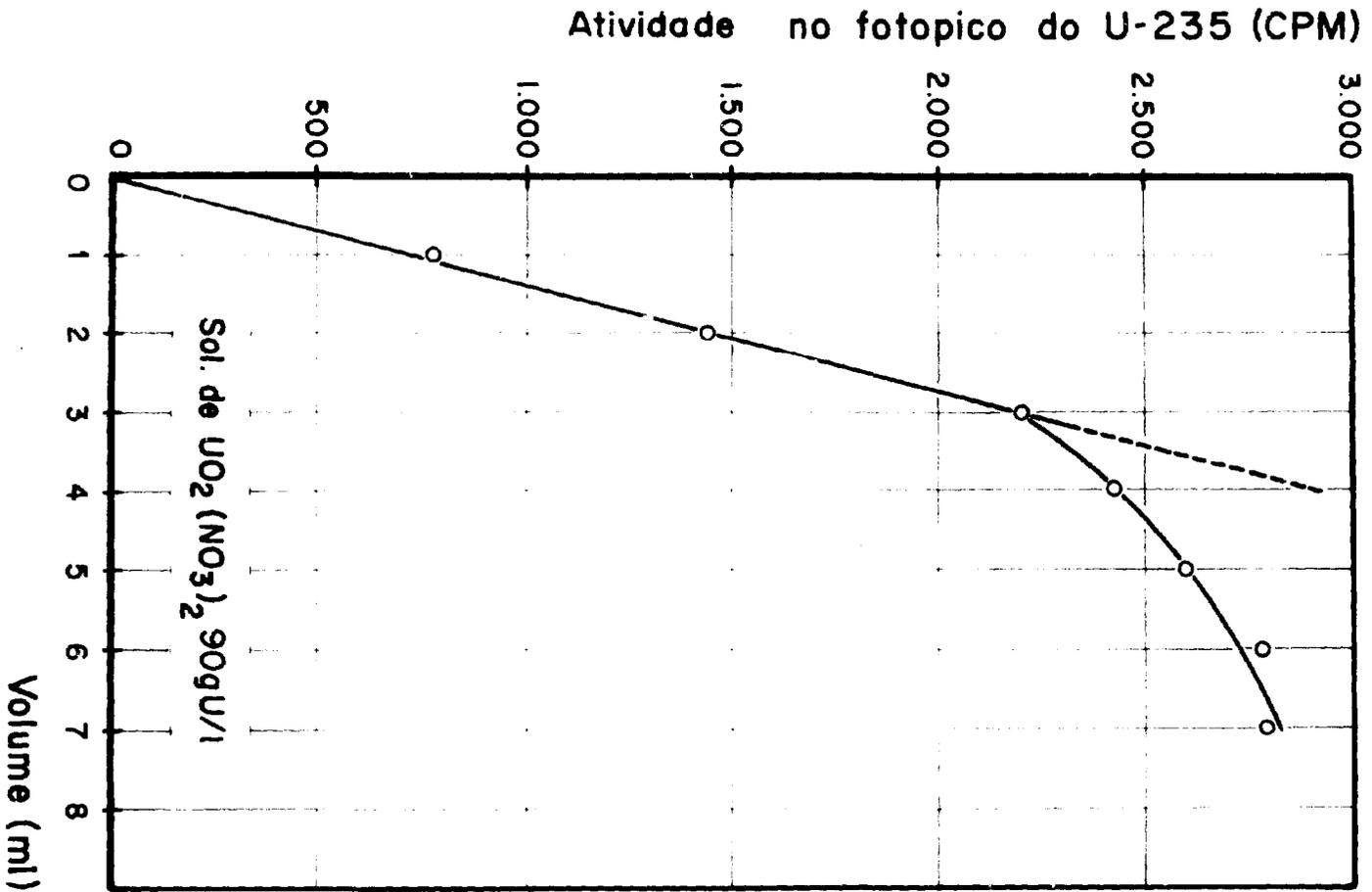


Figura 1 - Eficiência de contagem em função do volume de solução

urânio expresso como % de U_3O_8 . A melhor reta foi traçada pelo método dos mínimos quadrados.

4 - Interferências

Na análise de urânio em minerais, por espectrometria de raios gama, baseado no fotopico do tório-234, as principais fontes de erro são:

- a) rompimento do equilíbrio secular
- b) presença de tório e de rádio
- c) variação do conteúdo do tório-232.

A condição principal no método aqui descrito é que o minério se encontra em equilíbrio secular. O rompimento deste equilíbrio traz alterações na altura do fotopico do tório-234. Caso a medida se baseia neste fotopico, a presença de tório-232 é um interferente muito sério, pois, este apresenta um descendente, chumbo-212, com energia gama próxima à do tório-234. Há, portanto uma soma de energia aumentando a altura do fotopico do tório-234. A figura 4 mostra a série natural do tório e seus descendentes.

Para verificar qualquer interferência do tório na análise radiométrica do urânio, foi feita uma análise química do tório no mineral^(14,15). Esta última análise revelou, porém, uma concentração muito baixa de tório, cerca de 0,45% em ThO_2 . Verificou-se, entretanto, que esta concentração não chega a interferir na análise radiométrica de urânio. Para isto, quantidades conhecidas de ThO_2 (relativamente velho, de 8 a 10 anos) foram adicionadas ao mineral, com a finalidade de estudar sua contribuição na altura do fotopico do tório-234.

A figura 5 mostra o espectro do mineral uranífero sem e com adição de 0,05% em ThO_2 /mineral. Observa-se que nesta proporção, perfazendo no total aproximadamente 0,1% em ThO_2 (0,045% já existente mais 0,05% adicionando) a altura do fotopico permanece inalterável. Pequena influência começa a ser notada quando se acrescentam cerca de 0,25%, como pode se observar na figura 6. Uma influência maior na altura do fotopico do tório-234 pode ser notada com uma adição de 0,5% de ThO_2 como se observa na figura 7.

No caso de haver variação do conteúdo de tório no mineral, ultrapassando o limite de 0,5% em ThO_2 , é possível reconhecê-lo no próprio espectro através do fotopico do chumbo-212 (240 KeV), descendente do tório-232. A figura 8 apresenta o espectro do mineral com adição de 5% em ThO_2 , onde se pode notar o aparecimento do fotopico do chumbo-212.

A determinação de urânio, segundo o método descrito, usando como padrão o próprio mineral uranífero, pode fornecer bons resultados, desde que certas condições sejam observadas: mineral em equilíbrio secular e tório em quantidade inferior a 0,25% em ThO_2 .

5 - Aplicação do método na determinação de urânio em algumas amostras do mineral e comparação com o método químico.

Para a verificação do método foram feitas análises de urânio em algumas amostras do mineral do Morro do Agostinho. Todas as amostras foram moídas e usadas na granulometria de 100 malhas e os espectros foram registrados segundo a técnica já mencionada. As medidas das

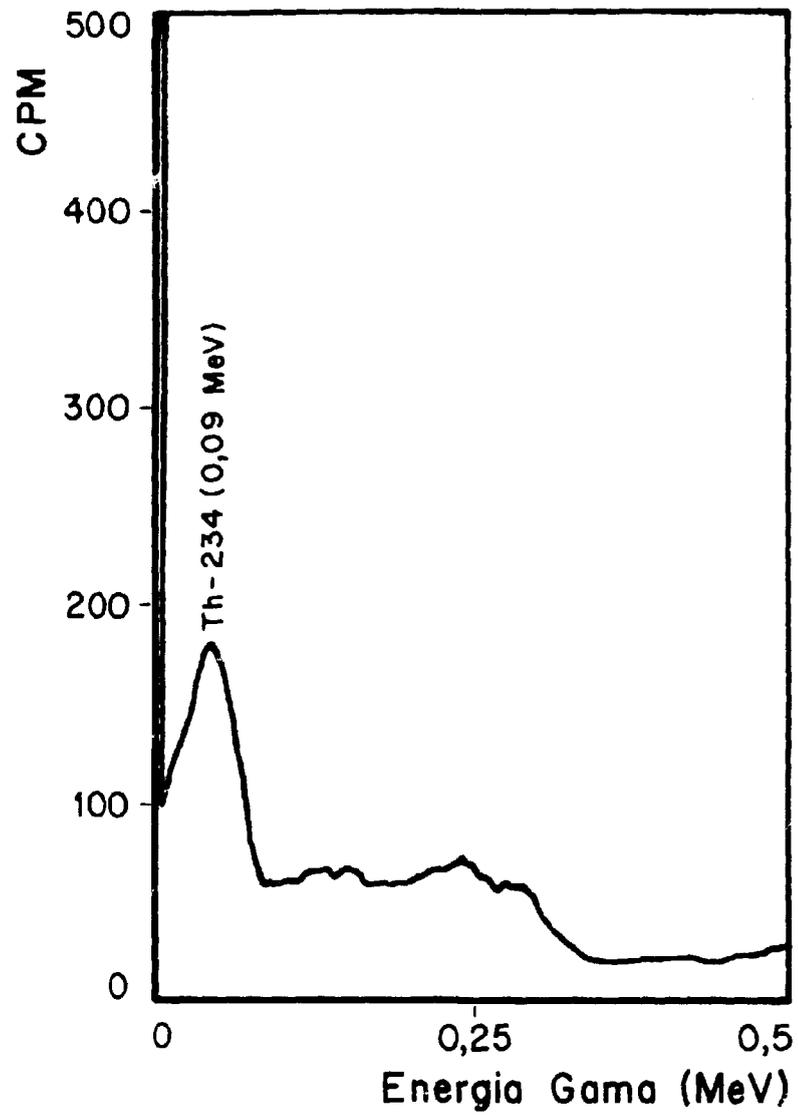


Figura 2 - Espectro do Mineral do Morro do Agostinho

TABELA 2

DADOS OBTIDOS PARA CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO (fig. 3)
 PARA A DETERMINAÇÃO DE URÂNIO PELA MEDIDA DO
 FOTOPICO DO ^{234}Th (93 KeV).

Amostra n ^o	Peso (g)	Altura do Fotopico do ^{234}Th		% U_3O_8 (det. química)
		mm	mm/g.mineral	
IEA	3,834	14,3	3,7	0,120
IPR/CO3	3,311	13,5	4,1	0,138
C	2,000	12,5	6,3	0,229
A	3,000	25,0	8,3	0,320
B	3,000	31,0	10,3	0,401
1	2,927	36,0	12,3	0,501
D	3,000	43,0	14,3	0,583
2	2,943	47,5	16,1	0,662

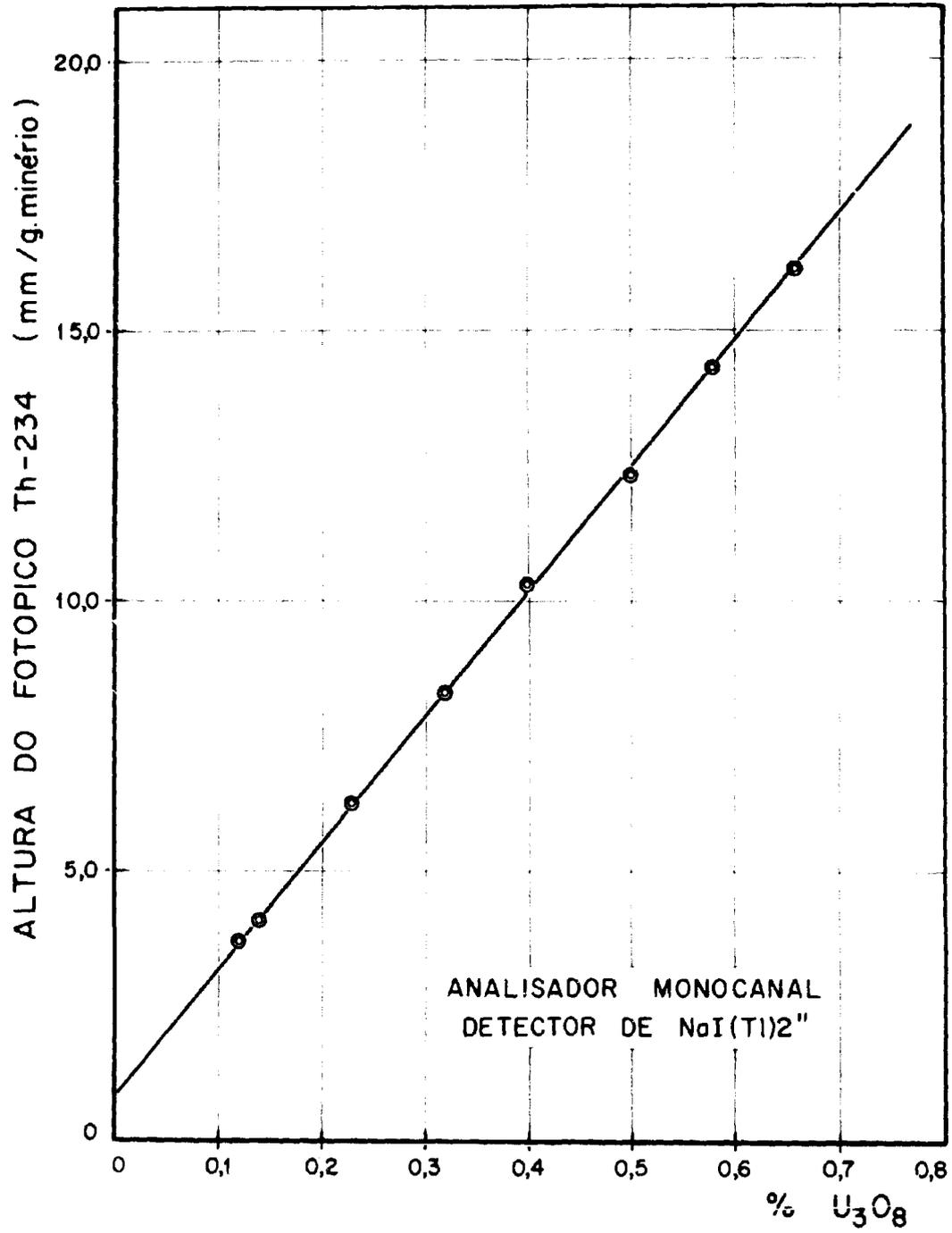


Figura 3 - Curva de calibração para determinação de urânio no mineral do Morro Agostinho.

intensidades do fotopico do tório-234 estão na tabela 3. O conteúdo de urânio foi calculado utilizando a curva de calibração. Os resultados estão expostos na tabela 3, juntamente com as determinações químicas, para efeito comparativo.

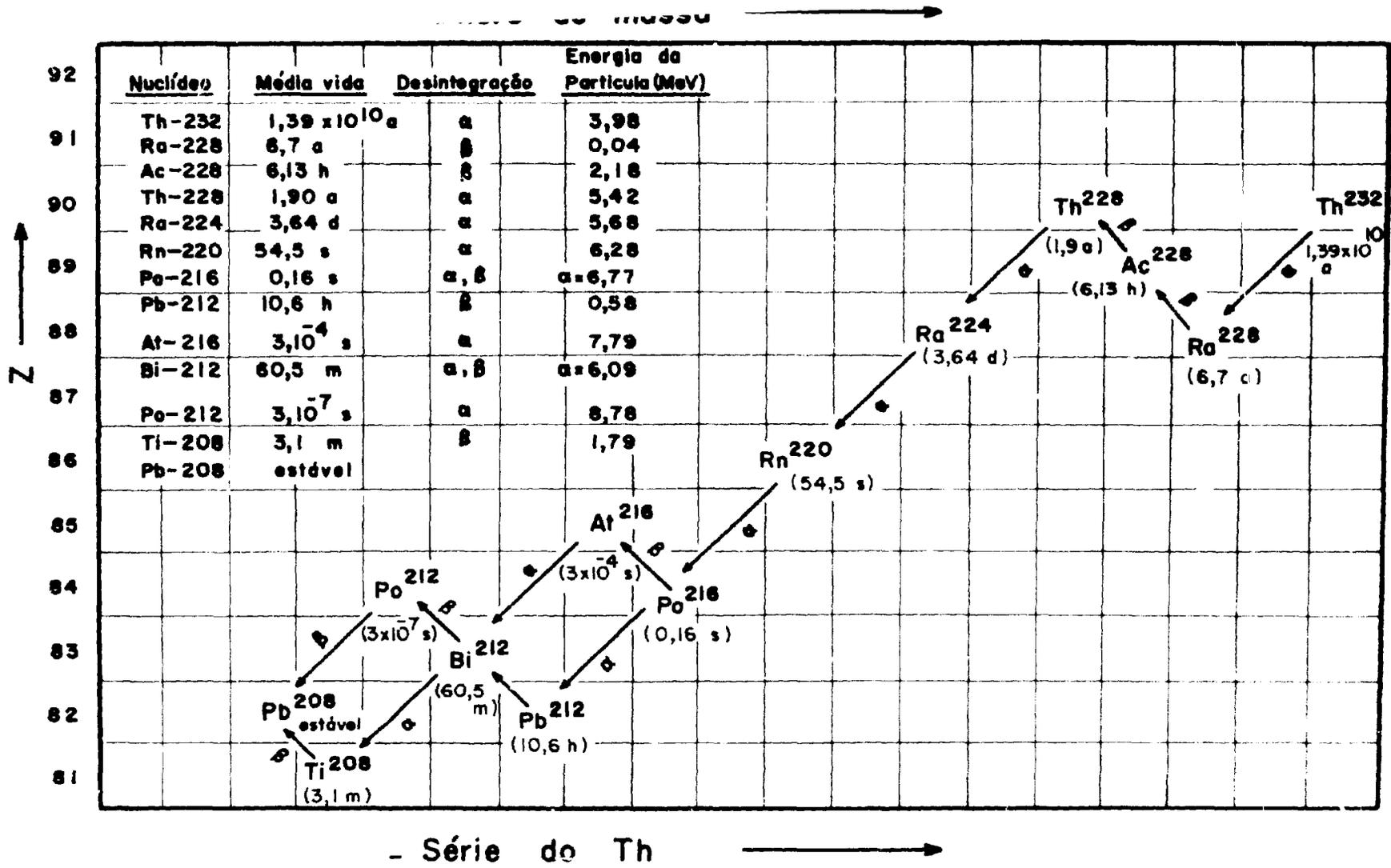


Figura 4

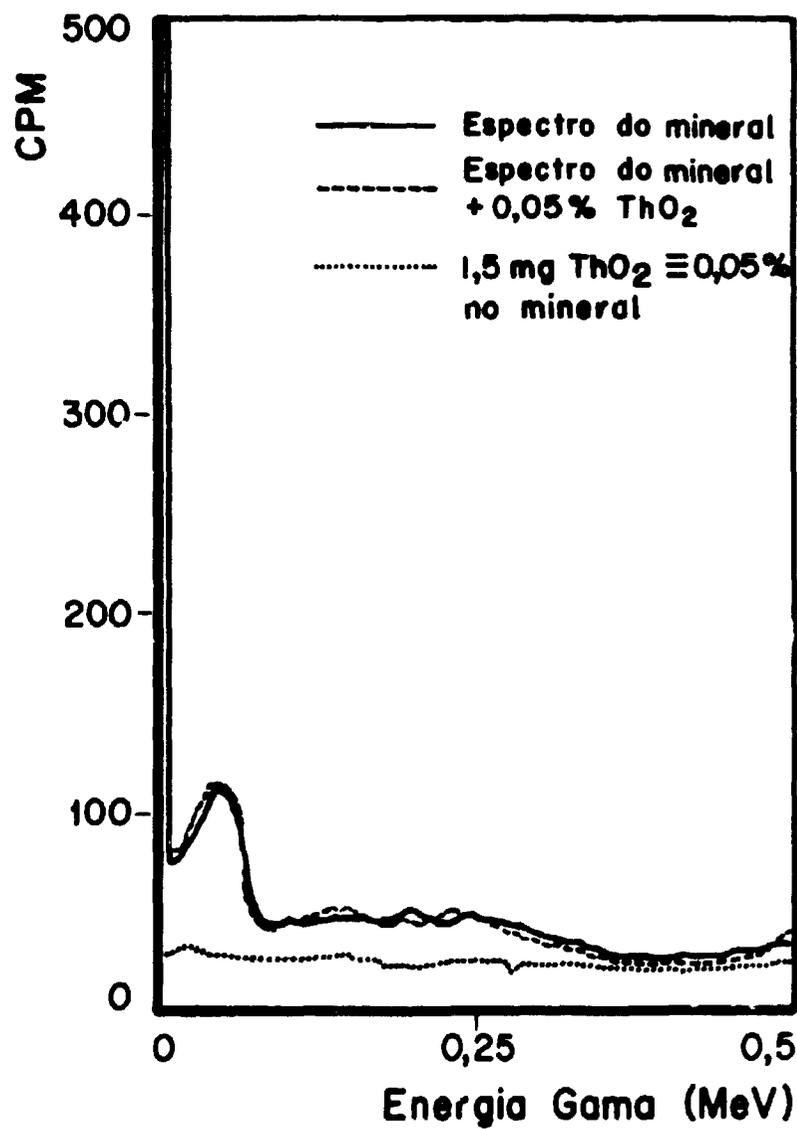


Figura 5 - Influência da presença de tório na determinação de urânio pelo fotopico do tório 234.

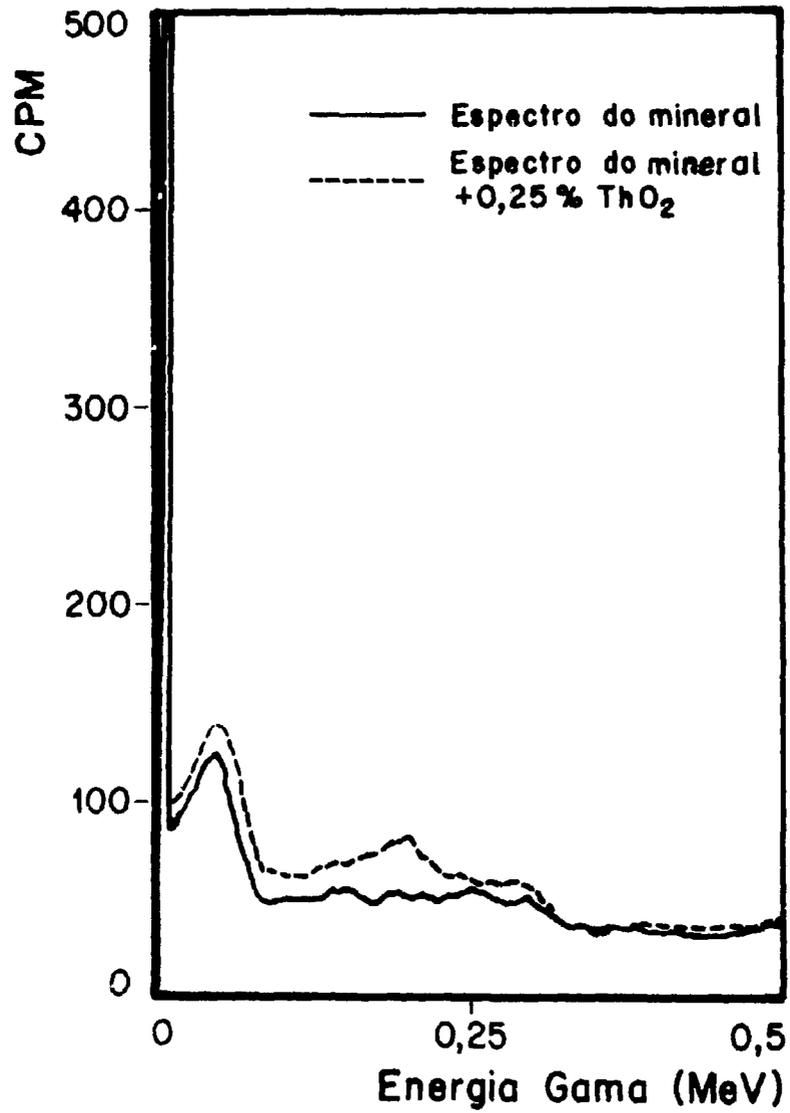


Figura 6 - Influência da presença de tório na determinação de urânio pelo fotopico do tório 234.

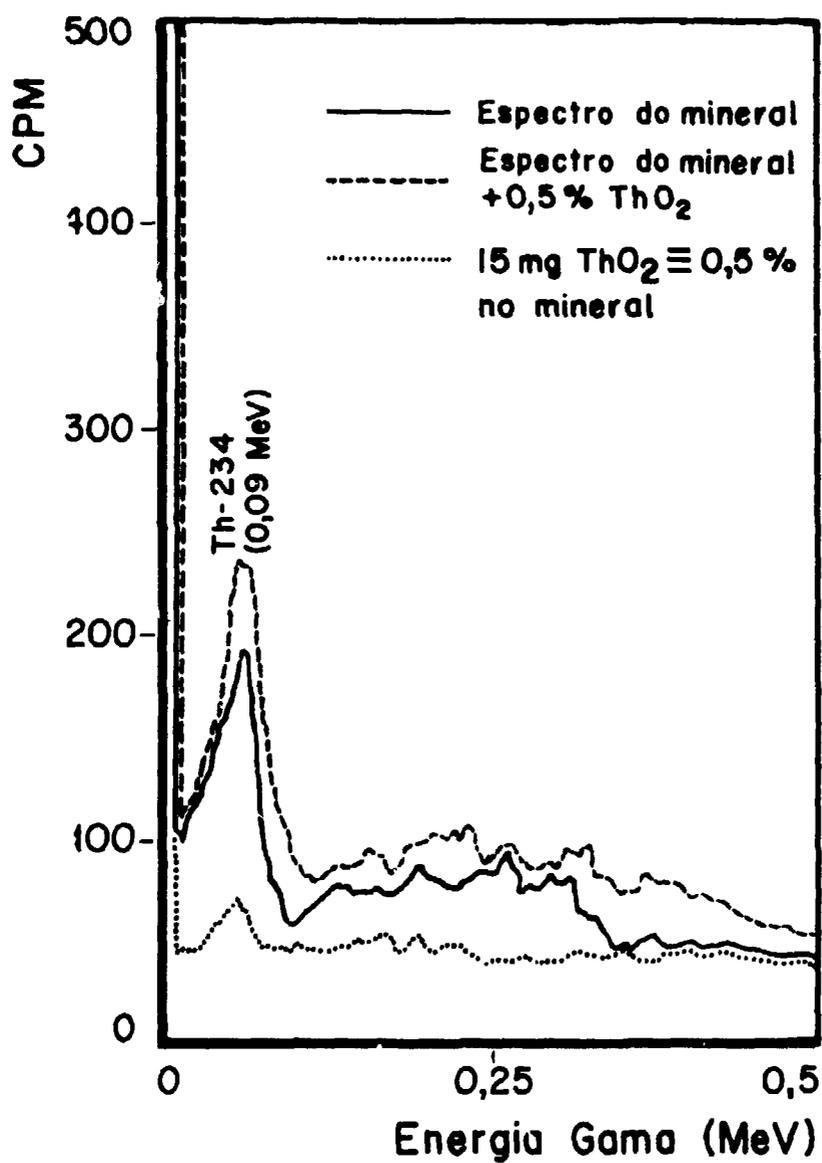


Figura 7 - Influência da presença de tório na determinação de urânio pelo fotopico do tório 234.

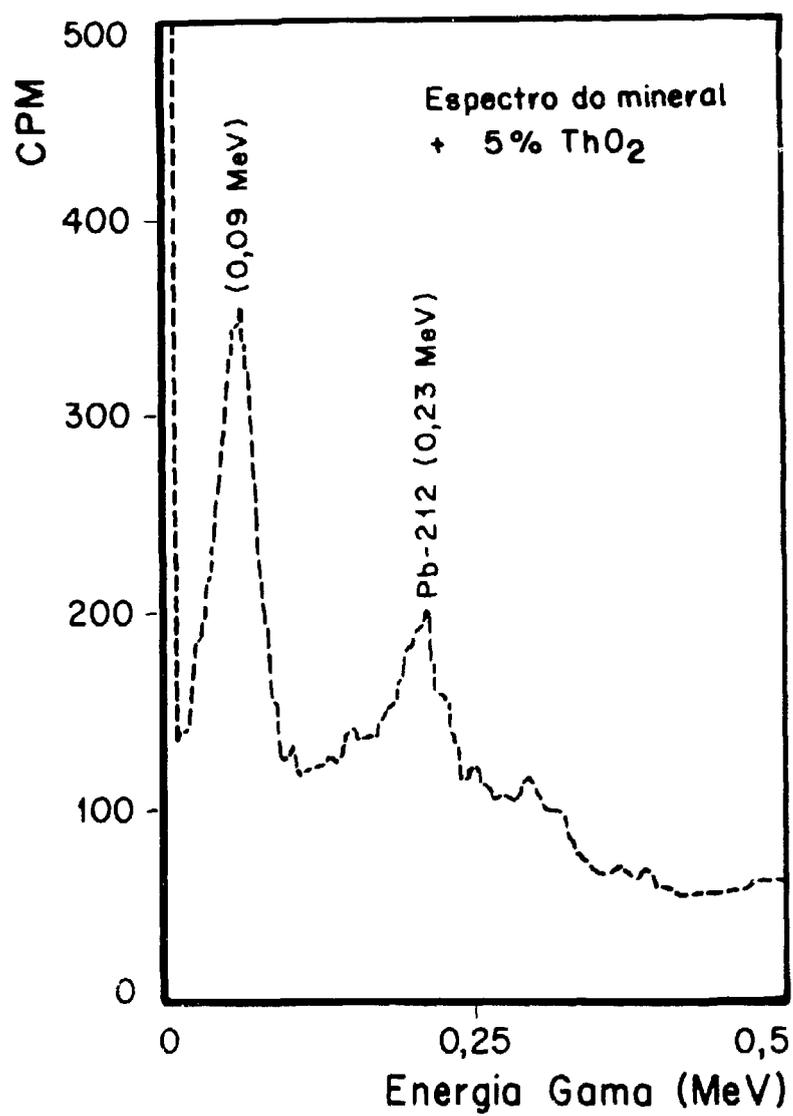


Figura 8 - Influência da presença de tório na determinação de urânio pelo fotopico do tório 234.

TABELA 3

DETERMINAÇÃO DE URÂNIO PELO MÉTODO AQUI PROPOSTO COMPARADA COM A DETERMINAÇÃO QUÍMICA.

Mineral do Morro do Agostinho (nº)	Peso (g)	Altura do fotopico do ^{234}Th		Urânio encontrado (% U_3O_8)		Erro (%)
		mm.	mm/g.mineral	det.quim.	mét.proposto	
IEA-1	2,222	21,75	9,8	0,37	0,38	2,7
IEA-2	2,008	21,00	10,5	0,41	0,41	0,0
IEA-3	1,953	12,25	6,3	0,22	0,23	4,5
IEA-4	1,952	14,25	7,3	0,25	0,27	8,0
IEA-5	1,990	12,25	6,2	0,21	0,23	9,5
IPR-1	2,192	8,50	3,9	0,13	0,13	0,0
IPR-2	2,168	8,25	3,8	0,12	0,13	8,3
IPR-3	2,831	45,50	16,0	0,66	0,66	0,0

III - CONCLUSÃO

O método por espectrometria gama apresentado neste trabalho, para a determinação de urânio no mineral do Morro do Agostinho é não destrutivo, simples, rápido e conveniente, pois utiliza um equipamento muito simples, qual seja, um analisador monocanal de raios gama. O equipamento pode ser instalado junto à usina de tratamento do mineral, facilitando o trabalho de controle e os trabalhos de exploração do mineral no campo.

Esta análise radiométrica rápida pode fornecer resultados com um erro inferior a 10%. O método baseado na medida da atividade do fotopico do tório-234, descendente imediato do urânio-238, apresenta um inconveniente, ou seja, a não aplicabilidade no caso de mineral apresentar um teor de tório superior a 0,25% em ThO_2 . O tório-232 apresenta um descendente, o chumbo-212, com energia gama de 0,09 MeV e que interfere na medida do fotopico do tório-234, cuja energia gama é de 93 KeV. Uma análise de tório no mineral revelou, porém, a existência de apenas 0,045% em ThO_2 , podendo então a determinação de urânio ser executada com segurança.

A aplicação do método aqui descrito em outros minerais radioativos de composição diversa exige um estudo de possíveis interferências radioativas. Uma outra condição que deve ser observada para a realização desta análise é a de equilíbrio secular. O rompimento deste equilíbrio traz alterações sérias na altura do fotopico do tório-234 utilizado para análise.

O método apresenta ainda uma vantagem adicional, pois, por uma simples análise de espectro permite distinguir se a radioatividade do mineral é devida ao urânio ou ao tório.

O método aqui proposto pode ser aplicado com vantagem para o controle de urânio nos trabalhos de prospecção e exploração do mineral pela própria equipe de campo.

SUMMARY

This paper outlines a non-destructive method for uranium determination in low grade ores by gamma ray spectrometry. The method was applied especially to the Morro do Agostinho ore, Poços de Caldas plateau, Minas Gerais. The uranium determination by this method is based on the measurement of the ^{234}Th (93 KeV) photopeak. It is a simple method because a single gamma ray analyser can be used. The spectrometer can be installed in the ore treatment plant, making the control work for uranium easier. The radiometric determination is rapid and give good results, with errors lower than 10%. It can be applied to any uraniferous ore, requirements being the secular equilibrium and content of thorium not higher than 0.25% ThO_2 .

RÉSUMÉ

On présente une méthode pour la détermination d'uranium dans de minerais en bas teneur d'uranium, par gamme spectrométrie. La méthode est appliquée principalement pour le mineral du "Morro do Agostinho", Poços de Caldas, plateau Minas Gerais, Brésil.

La détermination de l'uranium est faite par la mesure de l'hauteur du photopico du thorium - 234. La méthode est très facile et elle utilise un analyseur gamme monocanal. L'équipement peut-être installé dans l'usine de traitement du mineral de façon à faciliter les études de contrôle de récupération de l'uranium.

La détermination radiométrique est très rapide et présente des resultats avec une erreur inférieure à 10%. La méthode est appliquée à de minerais d'uranium en équilibre séculaire et qui ne présentent pas une teneur de thorium supérieur à 0,25% en ThO_2 .

REFERÊNCIAS

- (1) - C.M.Lapoint e D.Williamson, Canadian Mines Branch Tropical Report, TR 101/52, (1952).
- (2) - J.Thommret, Phys. Radium n^o 10, 294 (1949).
- (3) - R. Avril e J. Grenier, CEA-R-2496.
- (4) - T.W. Bloxan, J. Sci. Instr. 39, 387-9 (1962).
- (5) - K. Whithan. Ph.D. Thesis, University of Toronto (1951).
- (6) - P.W. DeLange, Jnl. S.A. Inst. of Mining and Metallurgy, July 640-656 (1959).
- (7) - J.A.S. Adams e Col., Geochimica et Cosmochimica Acta. 13, 270 (1958).
- (8) - E.A.Uken, J.W.I.Watersen e A. Knight, Report n^o 1 (final), project n^o L-10/65. Government Metallurgical Laboratory, Johannesburg, Republic of South África.
- (9) - A.L. Yabubowich e E.I. Zaitseu, Nucl. abstr. 2332, June (1962).
- (10) - R. Bourseau., R.Fabre e E.Zini, CEA-R-3082.
- (11) - A.Abrão e H.Tamura, IEA-170, São Paulo (1968).
- (12) - A.R.Main, Anal. Chem. 26, 1507 (1954).
- (13) - K.S.Brill. S. Brill, L.Federgrün, S.Holser, J.B. Madjar e B.Rethy, LPO-2 São Paulo (1959).
- (14) - S.F.Grinald, B.L.Jenkins e H.M.Fletcher, Anal. Chem. 29, 848 (1957).
- (15) - H.M. Fletcher, S.F.Grinald e L.B.Jenkins, Anal. Chem 29, 963 (1957).
- (16) - R.T.Overman e H.M.Clark, "Radioisotopes Techniques", McGraw Hil Book Company, INC 1960.
- (17) - G.Friedlander. J.W.Kenedy e J.M.Miller, "Nuclear and Radiochemistry", John Willey & Sons, INC. 2nd edition.
- (18) - R.Heath, "Scintillation Spectrometry Gamma Ray Spectrum Catalogue", IDO-16408.

