

ecimetal

EMPRESA COMERCIAL PARA LA
INDUSTRIA METALURGICA Y
METAL-MECANICA



Dedicada a la atención de las ramas del desarrollo metal-mecánico y geológico-minero; ECIMETAL es una institución que brinda sus servicios en la realización de proyectos, así como asistencia técnica para la instalación de plantas industriales, líneas tecnológicas, completamiento de plantas y entrenamiento de personal.

Empresa ECIMETAL: Habana, Cuba Apto. 6124, Telex 51-1555

QUEA

ANALISIS POR ACTIVACION NEUTRONICA DE MUESTRAS GEOLOGICAS

Lic. Gil Capote Rodríguez
Lic. Boris Peña Fortes
Lic. María del Carmen López Reyes*
y otros

Centro de Estudios Aplicados al Desarrollo Nuclear, Cuba
* Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, México

RESUMEN: El análisis por activación neutrónica (AAN) es una técnica analítica no destructiva de elevada exactitud y sensibilidad. Por estas ventajas es muy utilizada en la determinación multielemental de muestras geológicas.

Se determinan 29 elementos en 3 muestras compósito geológicas. Los resultados obtenidos son de gran importancia para la evaluación de la potencialidad de estas rocas como fuentes o aportadoras de uranio y para el pronóstico geológico de la región en estudio.

La irradiación de las muestras se realizó en el reactor del ININ de México, con un flujo de neutrones térmicos de 10^{13} n.s⁻¹ cm⁻². Los resultados fueron procesados con el programa ACTAN en el CEADEN.

ABSTRACT: The neutronic activation analysis (AAN) is a non destructive, high accuracy and high sensibility analytical technic used in multielemental determination. In this work 29 elements in 3 composed samples were determined. The obtained results have a great importance in geological prospecting to evaluate the potentiality of uranium sources.

A reactor of a 10^{13} n.s⁻¹ cm² thermal neutrons flux, from ININ, Mexico, was used to irradiate samples. Results were processed with the ACTAN computing program in CEADEN, Cuba.

INTRODUCCION

Por su elevada sensibilidad, aún en la variante instrumental, así como exactitud y precisión competitivas con las de otros métodos con frecuencia se aplica el análisis por activación neutrónica (AAN) para la determinación de la concentración de microelementos en rocas, como indicadores importantes de los procesos geológicos.

El conocimiento de la composición isotópica, especialmente de los elementos de las tierras raras (ETR), en rocas ígneas ofrece información valiosa acerca de los diferentes tipos de magmas y de los procesos de su formación, así como su evolución y diferenciación. [7]

Lo anterior permite contar con información de utilidad para el análisis de rocas fuente de uranio dentro de determinadas condiciones geológicas de yacencia y ti-

pos litológicos, así como el establecimiento de índices y criterios de búsqueda y de un modelo metalogénico racional de la mineralización uranífera en áreas donde éstas se emplazan.

El presente trabajo consistió en la determinación, mediante AAN instrumental, de la composición elemental de tres muestras compósito geológicas las cuales fueron seleccionadas como representativas del fenómeno a investigar dentro de las regiones en estudio.

A partir de la información analítica obtenida se logró el establecimiento de criterios preliminares acerca del origen y evolución de las rocas estudiadas, que es un primer paso muy necesario en el estudio de la ocurrencia de yacimientos uraníferos en el territorio de la Isla de la Juventud.

MATERIALES Y METODOS

Muestra patrón de referencia.

Se aplicó al AAN relativo para lo cual se utilizó la muestra patrón de referencia (MPR) SOIL-7 [13], certificada por la OIEA con la colaboración de diferentes laboratorios. La MPR SOIL-7 tiene certificados alrededor de 50 elementos, entre ellos la mayoría de los ETR.

Muestras.

Fueron analizadas tres muestras compósito geológicas, en las cuales se determinaron 29 elementos, entre ellos 9 ETR.

Las muestras, resultantes de un estudio pronóstico para la determinación de la perspectiva uranífera en el

territorio de la Isla de la Juventud (Cuba), fueron tomadas en el área de desarrollo del yacimiento de wolframio "Lela", el cual se ubica en la parte sur del citado territorio. En dicha área tienen gran desarrollo los esquistos grafitico-micáceo-cuarzosos de la Formación Victoria y las cuarcitas sericitico-biotítico-bimicáceas y esquistos de la Formación Loma (de edad Jurásico Inferior y Medio?). [4]

Las rocas de estas formaciones son intruidas por una serie de diques riolíticos y en ocasiones por lampródidos (edad relativa: Eoceno). Estos son de composición ácida a media, tratándose de cuerpos intrusivos subvolcánicos, correspondientes a rocas hipabisales de profundidad media a somera. [1]

Según las investigaciones realizadas en el marco de los estudios de pronóstico, las rocas fueron descritas como sigue:

1. M-1 - riocacita 1
2. M-2 - dacita
3. M-3 - riocacita 2.

En los primeros casos, las muestras enviadas a AAN, fueron confeccionadas a partir de cuatro muestras, mientras que en la última sólo se contó con dos muestras. Los compósitos fueron elaborados siguiendo las indicaciones de las normas establecidas al efecto. La diferencia entre las muestras 1 y 3, a pesar de constituir litologías semejantes, está dada porque la riocacita 2 presenta contenidos de U y Th incrementados. Dicha diferenciación se estableció con el objetivo de estudiar variedades de rocas con contenidos normales de U y Th y otras donde dichos elementos se encuentran enriquecidos con respecto al clark.

Irradiación.

Con el objetivo de determinar el mayor número de elementos posibles se realizaron dos tipos de irradiaciones:

1. Irradiación corta (1 min de exposición) utilizando la guía neumática del reactor, la cual desemboca directamente en el reflector del mismo con un flujo de neutrones térmicos de 10^{13} n.cm⁻² . s⁻¹.

2. Irradiación larga (40 horas de exposición) con un flujo de neutrones térmicos de $1,3 \times 10^{13}$ n.cm⁻² . s⁻¹.

Ambos tipos de irradiaciones fueron realizadas en el reactor TRIGA MARK III de 1 MW de potencia, del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), México.

Las irradiaciones cortas se realizaron en pequeños contenedores que portaban dos muestras y la MPR. Los tiempos de medición fueron de 2 min y los tiempos de enfriamiento oscilaron entre 1 y 10 min. Mediante ellas fueron determinados los siguientes elementos: Mg, Al, Ti, V y Mn, los cuales tienen un T 1/2 del orden de los minutos.

La irradiación larga se realizó utilizando un contenedor de 10 cm de largo x 1 cm de diámetro en el cual se colocaron las tres muestras y las dos réplicas del SOIL-7. Se pesó alrededor de 20 mg de la MPR, así como del resto de las muestras geológicas. Se empacaron en una lámina de aluminio metálico y posteriormente se introdujeron en el contenedor. Con esta irradiación se activó el resto de los elementos determinados.

Espectrómetro gamma y procesamiento de datos.

Los espectros gamma fueron registrados con un sistema espectrométrico que incluye un HPGe detector de 60 cm³ de volumen efectivo y una resolución energética de 2,7 KeV para el fotopico de 1 332,50 KeV del Co, conectado a un sistema automatizado ADC NUCLEUS II de 8 192 canales y acoplado a una minicomputadora IBM-PC. Las condiciones de registro, así como las reacciones y fotopicos utilizados para la determinación de cada elemento se muestran en la tabla 1.

TABLA 1. Datos nucleares [9] y condiciones de registro

Radion	T 1/2	Reacción	Fotopicos (keV)	Ciclos
²⁷ Mg	9.46 m	²⁸ Mg(n,γ) ²⁷ Mg	843.8, 1014.4	1
²⁸ Al	2.24 m	²⁷ Al(n,γ) ²⁸ Al	1778.9	1
⁴⁶ Sc	83.8 d	⁴⁵ Sc(n,γ) ⁴⁶ Sc	889.2, 1120.5	2,3
⁵¹ Ti	5.76 m	⁵⁰ Ti(n,γ) ⁵¹ Ti	320.1	1
⁵² V	3.75 m	⁵¹ V(n,γ) ⁵² V	1434.1	1
⁵¹ Cr	27.7 d	⁵⁰ Cr(n,γ) ⁵¹ Cr	320.1	2,3
⁵⁶ Mn	2.58 h	⁵⁵ Mn(n,γ) ⁵⁶ Mn	846.7, 1810.7	1
⁵⁶ Fe	44.5 d	⁵⁶ Fe(n,γ) ⁵⁶ Fe	192.35, 1099.2, 1291.6	2,3
⁶⁰ Co	5.27 a	⁶⁰ Co(n,γ) ⁶⁰ Co	1173.2, 1332.5	3
⁶⁵ Zn	244 d	⁶⁴ Zn(n,γ) ⁶⁵ Zn	1115.5	2,3
⁷⁵ Se	120 d	⁷⁴ Se(n,γ) ⁷⁵ Se	136.0, 264.6	3
⁸⁶ Rb	18.7 d	⁸⁵ Rb(n,γ) ⁸⁶ Rb	1076.6	2
⁹⁶ Zr	64.0 d	⁹⁴ Zr(n,γ) ⁹⁶ Zr	724.2, 758.7	3
¹²⁴ Sb	60.2 d	¹²³ Sb(n,γ) ¹²⁴ Sb	602.7, 1690.9	2,3
¹³⁴ Cs	2.06 a	¹³³ Cs(n,γ) ¹³⁴ Cs	569.3, 604.7, 795.8	3
¹³¹ Ba	11.8 d	¹³⁰ Ba(n,γ) ¹³¹ Ba	216.0	2
¹⁴⁰ La	1.68 d	¹³⁹ La(n,γ) ¹⁴⁰ La	328.8, 487.0, 1596.4	2
¹⁴¹ Ce	32.5 d	¹⁴⁰ Ce(n,γ) ¹⁴¹ Ce	145.44	3
¹⁴⁷ Nd	11.0 d	¹⁴⁶ Nd(n,γ) ¹⁴⁷ Nd	91.1	2
¹⁵² Sm	1.94 d	¹⁵² Sm(n,γ) ¹⁵³ Sm	103.2	2
¹⁵² Eu	13.6 a	¹⁵¹ Eu(n,γ) ¹⁵² Eu	121.7, 778.9, 964.1, 1408.0	3
¹⁵⁵ Gd	242 d	¹⁵⁴ Gd(n,γ) ¹⁵⁵ Gd	103.2	3
¹⁶⁰ Tb	72.3 d	¹⁵⁹ Tb(n,γ) ¹⁶⁰ Tb	298.6, 879.3, 1177.9	3
¹⁶⁶ Yb	32.0 d	¹⁶⁵ Yb(n,γ) ¹⁶⁶ Yb	177.24, 197.97	3
¹⁷⁷ Lu	6.71 d	¹⁷⁶ Lu(n,γ) ¹⁷⁷ Lu	113.0, 208.4	2
¹⁸¹ Hf	42.4 d	¹⁸⁰ Hf(n,γ) ¹⁸¹ Hf	133.02, 482.03	3
¹⁸² Ta	115 d	¹⁸¹ Ta(n,γ) ¹⁸² Ta	67.8, 100.1, 1189.1, 1221	3
²³³ Pa	27.0 d	²³² Th(n,βγ) ²³³ Pa	300.1, 311.9	2
²³⁸ Np	2.36 d	²³⁸ U(n,βγ) ²³⁸ Np	228.2, 277.6	2

- Ciclos: 1. irradiación corta: 1 min. irradiación 1-10 min. enfriamiento, 2 min. medición.
 2. irradiación larga: 40 h irradiación 10 d enfriamiento, 1000 seg. medición.
 3. irradiación larga: 40 h irradiación 110 d enfriamiento, 1 h medición.

A partir de los espectros gamma se realizó la búsqueda de los picos y el cálculo de las áreas con el programa ACTAN, [12] al igual que el cálculo de las concentraciones por el método relativo.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla 2 se presentan los resultados obtenidos por AANI en las 3 muestras compósito geológicas estudiadas. Entre paréntesis se reportan los intervalos de confianza determinados por el programa ACTAN, el cual tiene en cuenta los errores en la determinación de las áreas de los fotopicos y en la certificación de los elementos en la MPR.

TABLA 2. Resultados obtenidos del AANI (en ppm)

Elemento	M-1	M-2	M-3
Mg (%)	1.20 (8)	1.49 (9)	1.14 (7)
Al (%)	6.9 (3)	7.7 (3)	7.4 (3)
Sc	7.5 (4)	9.1 (6)	2.4 (2)
Ti (%)	0.24 (4)	0.27 (4)	0.16 (3)
V	45 (4)	79 (7)	22 (3)
Cr	55 (5)	85 (9)	64 (7)
Mn	620 (20)	420 (10)	310 (10)
Fe (%)	3.03 (5)	3.65 (7)	2.59 (4)
Co	10.9 (5)	16.7 (8)	8.7 (4)
Zn	86 (6)	71 (6)	22 (3)
Se	0.5 (2)	0.5 (2)	0.4 (2)
Rb	120 (40)	180 (60)	230 (70)
Zr	130 (30)	150 (40)	260 (50)
Sb	1.4 (1)	1.4 (1)	0.9 (1)
Cs	7.8 (6)	11.4 (8)	8.1 (7)
Ba	500 (100)	400 (100)	350 (90)
La	36 (2)	35 (2)	46 (2)
Ce	82 (5)	76 (4)	130 (7)
Nd	43 (4)	27 (3)	34 (3)
Sm	6.9 (3)	4.6 (2)	5.6 (3)
Eu	1.4 (2)	0.7 (1)	1.1 (1)
Gd *	11 (2)	7 (1)	9 (2)
Tb	1.0 (2)	0.5 (1)	0.6 (1)
Yb	3.5 (6)	2.6 (6)	3.2 (6)
Lu	0.4 (1)	0.26 (7)	0.4 (1)
Hf	6.8 (4)	4.9 (3)	5.9 (3)
Ta	4.7 (4)	2.2 (3)	4.7 (7)
Th	31 (2)	38 (3)	87 (7)
U	4.8 (9)	2.8 (4)	15 (3)

* Valor obtenido utilizando como referencia la concentración determinada previamente mediante AAN en el SOIL-7 (8.0±2.0)ppm por uno de los autores. Para ello se empleó como referencia el valor reportado para el Gd en el estándar SL-1 (sedimento de lago) certificado por el OIEA.

La reproducibilidad del método fue comprobada al realizar dos réplicas de cada muestra, obteniéndose errores inferiores a los reportados por el programa de cálculo.

La exactitud fue evaluada tomando como base resultados de otros trabajos [11], donde se comparan los resultados del AANI relativo utilizando varias MPR (entre ellas el SOIL-7) con los obtenidos por FRX y otros métodos químicos. Analizando los resultados obtenidos se comprobó que la inexactitud del método para los elementos determinados nunca excedió del 15%.

La sensibilidad del método se evidencia por el cálculo de los ETR y otros elementos trazas en el orden de ppm, e incluso inferiores, con un porcentaje de error aceptable y utilizando solamente alrededor de 20 mg de cada muestra.

Análisis del comportamiento de los elementos trazas y los ETR.

A partir de los datos de la tabla 2 se realizó un análisis del comportamiento de los elementos trazas a través de la confección de diagramas binarios y de la distribución de los contenidos de los ETR normalizados según las concentraciones de los condritos. [3]

Es necesario consignar que en el caso de los diagramas binarios se trabajó con un número reducido de muestras (3), lo cual no nos permite realizar un análisis estadístico del fenómeno y solo estudiar el comportamiento de las diferentes curvas obtenidas como una tendencia. De esta forma tenemos que las conclusiones a las que se arriba en el análisis están acotadas por la no existencia de un mayor número de muestras.

En primer lugar tenemos la relación del Th con U, Rb, Cs, Sb, Hf, Zr, Ta y La. En la mayoría de los casos muestran existencia de pendientes positivas, este hecho confirma para las rocas estudiadas el carácter marcadamente incompatible de dichos elementos y su enriquecimiento hacia las rocas que constituyen los extremos de la serie magmática en el proceso de cristalización fraccionada. Esto último está basado en lo planteado acerca del desarrollo del magmatismo ácido en el entorno del yacimiento de Wolframio "Lela" y coincide con lo planteado en la literatura consultada. En el caso del Cs, Sb y Hf el fenómeno no se comporta de igual manera, lo que puede estar dado por el escaso número de muestras en el análisis.

En la relación del Th con el Sc, Cr, Co, Fe, Ti y Mg se observan valores de la pendiente negativa, lo cual se corresponde con el empobrecimiento de los mismos en el líquido residual durante los primeros estadios de la cristalización fraccionada, estando justificado en la formación de fases de olivino, piroxeno, anfíboles y óxidos de Ti y Fe [7]. En el caso específico del Cr el fenómeno no se comporta de manera semejante al resto de los elementos, suponiéndose una relación directa con el número de muestras.

Con lo planteado hasta el momento es posible suponer la existencia de un proceso de cristalización fraccionada como formador de estas rocas, lo cual corrobora lo planteado en estudios anteriores, justificándose además lo planteado acerca del carácter fuertemente incompatible de los elementos Th, U, Rb, Zr, Ti y La, así como el carácter compatible para etapas anteriores de cristalización de los elementos Sc, Co, Fe, Ti y Mg.

Del análisis de la figura 1 se puede plantear que la misma corresponde a la asociación completa planteada por Goldschmidt y Thomassen (1924), observándose que todas las muestras reflejan un comportamiento semejante. Otro fenómeno claramente observable es la existencia de una tendencia a la estabilización de los contenidos de las TR ligeras, las que están uniformemente enriquecidas entre 6 y 200 veces del valor de abundancia de los condritos, a la vez se observa un ligero empobrecimiento de las tierras raras pesadas, lo cual se justifica por el carácter marcadamente más incompatible de las primeras con respecto a las segundas, y/o a la existencia en la roca de fases accesorias del tipo apatito, las que enriquecen selectivamente a la misma en elementos del Ce al Eu.

En todas las curvas se conserva una anomalía negativa en el Eu, lo que puede estar reacionada con la presencia de fases del tipo plagioclasas cristalizadas en estadios anteriores, las cuales contribuyeron a la extracción del mismo,

suponiéndose que dicha anomalía no se manifiesta con más intensidad debido a la existencia en las rocas objeto de análisis de las fases anteriormente mencionadas.

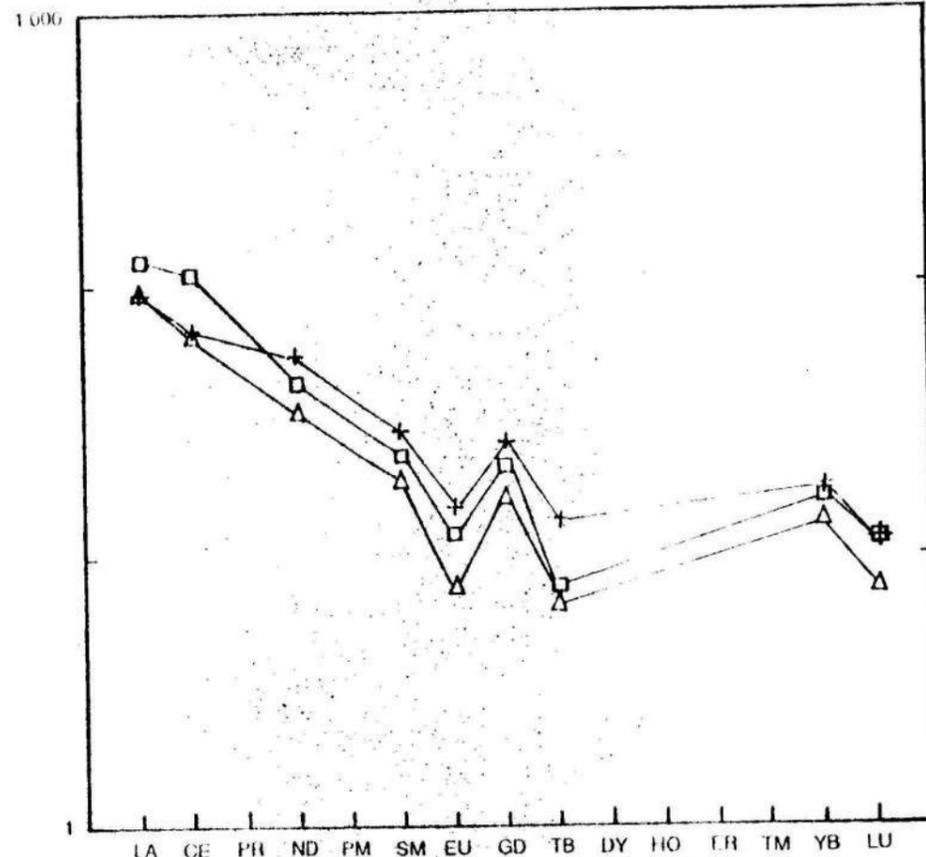


FIGURA 1. Diagrama de la distribución de los ETR normalizados según los contenidos de los condritos.

M-1 +
M-2 Δ
M-3 □

El gráfico representado en la figura 1 es semejante a los obtenidos por otras zonas del mundo donde se han

hecho estudios en rocas volcánicas y su probabilidad como fuentes de mineralización radiactiva.

CONCLUSIONES

La utilización del AANI permitió la determinación exacta y con elevada sensibilidad de 29 elementos incluyendo 9 ETR y otros elementos trazas, lo cual posibilitó arribar a las siguientes conclusiones:

1. A partir del análisis realizado se puede suponer la existencia de un proceso de cristalización fraccionada como base en la formación de las rocas estudiadas, lo cual se fundamenta en el hecho de la existencia de concentraciones en los contenidos de los elementos incompatibles U, Rb, Zr, Ta y La, así como por el empobrecimiento relativo en elementos más compatibles con etapas anteriores de la cristalización como son: Sc, Co, Fe, Ti y Mg.
2. Como resultado del análisis del gráfico de la distribución de los ETR normalizados según los contenidos de los condritos se puede suponer la cristalización de fases del tipo apatito, como responsables del ligero enriquecimiento en TR ligeras, así como de plagioclasas respon-

sables de la existencia de anomalías negativas de Eu, lo cual permite acercarnos a las características del proceso de formación esbozado en la conclusión anterior.

3. Los estudios realizados constituyen un primer paso en el esclarecimiento de las características del magmatismo asociado a los flujos volcánicos del área del yacimiento Wolframio "Lela", lo cual es importante a la hora de caracterizar los mismos como fuente de mineralización radiactiva.
4. Resulta conveniente continuar la investigación aumentando el número de muestras en estudio, ampliándolas a rocas representativas de estadios anteriores de la cristalización magmática en el área, así como incluir otras MPR de manera que se logre la determinación de un número mayor de elementos trazas, necesarios para la construcción de diagramas binarios y de la curva de distribución de los ETR.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecemos la ayuda recibida en todo momento por los miembros del grupo de Análisis por Activación, los integrantes del colectivo del reactor TRIGA MARK III del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares

de México, así como a todos los compañeros de dicha institución que facilitaron de una forma u otra la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

1. ARDEER, S.: Informe final de búsqueda evaluativa de wolframio en el yacimiento "Lela" y sus flancos. Archivo Centro Nacional Fondo Geológico. La Habana, 1986.
2. BOBROV, V.A.; I.V. NIKOLAEVA; S.T. SHESTEL: Raspredelenie redcozemelnyj elementov v glauconitaj v sbiazii s vozrastom i facialnoi zonalnoctiu vmeshayushij otlozhenii. "Microelementy kak indicatory geologicheskij processov". Novosibirsk, pp. 96-106, 1982.
3. CEBRIA GOMEZ, J.M. y J. LOPEZ RUIZ: Trazaš. Programa para calcular la composición de los magmas y evaluar los parámetros de los procesos magmáticos. Colección-informe. Instituto Tecnológico Geominero de España. Madrid, 1990.
4. GARAPKO, I.: Informe final de levantamiento geológico, escala 1:100 000 en la Isla de Pinos. Archivo Centro Nacional Fondo Geológico. La Habana, 1974.
5. HOFFMAN, E.L.: The Role of INAA as Compared to conventional Methods of Analysis for Geological Samples in Canada. IAEA-TECDOC-435. Vienna, pp. 129-141, 1987.
6. KOLESOV, G.M. International Workshop on Modern Trends in Activation Analysis in JINR, D-14-88-833. Dubna, 26-28 June, 1988, pp. 77-89, 1988, (in russian).
7. LOPEZ RUIZ, J. y J.M. CEBRIA GOMEZ: Geoquímica de los Procesos Magmáticos. Editorial Rueda, Madrid, 1990.
8. MACRYGINA, V.A. & V.C. PARJOMENKO: Microelementy v zonalnyj metamorficheskij kompleksaj. "Microelementy kak indicatory geologicheskij processov". Novosibirsk, pp. 40-58, 1982.
9. MEDNIS, I.V.: Gamma-izluchenie radionuclidov, primeniamy v neitronno-aktivacionnom analize. Spravochnik. Riga. "Zinatne", 1987.
10. MILLAN, G.: "Geología del macizo metamórfico de la Isla de la Juventud." Ciencias de la Tierra y el Espacio. No.3, pp. 3-21, 1981.
11. PADILLA ALVAREZ, R.; G. CAPOTE R. y E. PEREZ MACHADO: Determinación de la composición química de peloides naturales utilizados en el tratamiento médico de varias afecciones. Memorias del XXIX Congreso de la Sociedad Internacional de Técnicas Hidrotermales (SITH). 5-12 Dic. La Habana, Cuba, 1993.
12. PEREZ SANCHEZ, R. et al: Final Report of the IAEA Research Contract 5014. Research and Development of Software for Neutron Activation Analysis. La Habana, Cuba, 1993.
13. PSZONICKI, I.; A.N. HANNA & O.SUSCHNY: Report on Intercomparison IAEA/ Soil 7 of the Determination of Trace Elements in Soil. International Atomic Energy Agency. Vienna, May 1984.
14. ROSENBERG, B.; M. LIPPONEN & L. VANSKA: Neutron Activation Analysis of Geological Samples in Free Competition- A Case History from Finland, IAEA-TECDOC-435. Vienna, pp. 219-130, 1987.
15. SAHAMA, Th. G. y K.D. RANKAMA: Geoquímica. Ed. Aguilar S.A. Málaga, España, 1962.
16. TERAKADO, Y.; T. FUJITANI & J. TAKADA: "Precise Determination of Rare Earth Elements in Rocks by Neutron Activation Analysis." Journal of Radianalytical and Nuclear Chemistry Articles. Vol. 129, No. 1, pp. 23-31, January 1989.
17. TREUIL, M.: A Global Geochemical Model of Uranium Distribution and Concentration in Volcanic Rocks Series. Uranium Deposits in Volcanic Rocks. Proceeding of a Technical Committee Meeting. El Paso, Texas. 2-5 April 1984. IAEA, Vienna, pp. 53-67, 1985.

MOA La
Región Minera
de Cuba