

## MINERAIS FOSFATADOS PARA SEREM UTILIZADOS COMO MATERIAIS DE REFERÊNCIA RADIOATIVOS

M.J.C.S. Bragança<sup>1</sup>, L. Tauhata<sup>1</sup>, A.F. Clain<sup>2</sup>, I. Moreira<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações Ionizantes – Instituto de Radioproteção e Dosimetria

Av. Salvador Allende, s/n – Recreio – CEP: 22780-160 – Rio de Janeiro, Brasil  
Telefone: (55)-(21)-34118176 - Fax: (55)-(21)-24421605 e-mail: maura@ird.gov.br

<sup>2</sup>Curso de Química – Universidade Severino Sombra – Av. Exp. Oswaldo de Almeida Ramos, 280-Centro – Universidade de Vassouras, CEP 27700-000 - Rio de Janeiro, Brasil

<sup>3</sup>Departamento de Química – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – Rua Marquês de São Vicente, 255 – Gávea – CEP 22453-900 – Rio de Janeiro, Brasil

**Resumo:** A produção e o fornecimento de materiais de referência certificados ou de materiais contaminados intencionalmente contendo radionuclídeos naturais para laboratórios que analisam amostras ambientais são fundamentais para a medição correta do seu teor radioativo. Esta qualidade de análise representa um passo importante para a salvaguarda da saúde da população e controle de qualidade dos produtos importados e exportados, como minérios, hortifrutis e algumas matérias primas.

As rochas fosfatadas por possuírem concentrações significativas de tório e serem utilizadas como matéria prima de fertilizantes justificaram um estudo para sua melhor caracterização e distinção para serem utilizadas como materiais de referência radioativos certificados.

Assim, amostras de duas chaminés carbonatíticas-alcálicas (Araxá e Catalão) e uma de origem metassedimentar (Patos de Minas), distantes entre si de 100 km, foram coletadas e caracterizadas química e cristalograficamente, por técnicas de emissão óptica, difração e fluorescência de raios X. As concentrações dos elementos foram determinadas por análises de ativação neutrônica, ICP-MS e ICP-AES. Os resultados, após análise estatística multivariada e estudo das correlações entre elementos, mostraram similaridades geoquímicas dos fosfatos de Araxá e Catalão e diferenças do de Patos de Minas apesar da proximidade geográfica. A concentração de tório entre 200 e 500 ( $\mu\text{g/g}$ ) permite utilizar tais minérios como materiais de referência.

**Palavras chave:** Material de referência, rochas fosfáticas, matrizes complexas

### 1. INTRODUÇÃO

O uso intenso de fertilizante fosfatado na agricultura brasileira mostra a possibilidade da utilização de rochas fosfatadas como um material de referência radioativo, pois contém concentrações significativas de tório e, em alguns casos de urânio, associado. Rochas fosfatadas de origem

ígnea, como as de Catalão contém tório associado e muitas jazidas de rochas fosfáticas são consideradas jazimentos de urânio de baixo teor [1].

A determinação da composição e estrutura das rochas fosfatadas é bastante complexa, pois necessita avaliar as concentrações dos elementos maiores, menores e traços, com uso de técnicas analíticas, destrutivas e não-destrutivas.

Para fins de uso como materiais de referência as rochas necessitam ser caracterizadas geológica e cristalograficamente para verificação dos procedimentos de tratamento e mineralização das amostras. Para uma boa separação entre tipos de minério, aparentemente similares, utilizam-se indicadores de sua geomorfologia usando-se a correlação estatística entre valores de suas concentrações com alguns elementos componentes nestas matrizes obtida por meio de análise estatística multivariada, para a identificação dos agrupamentos.

Os elementos Th, Sc, V, Co e Cr têm sido usados com frequência como indicadores de certos minerais de rochas sedimentares ou metassedimentares [2] além de mecanismos naturais de mobilização de elementos químicos associados ao intemperismo [3], ou atividade magmática que pode ser intensificados pela ocorrência de imperfeições e deslocamentos tectônicos. Estas imperfeições geológicas podem contribuir para o desequilíbrio da cadeia radioativa e razões isotópicas de seus componentes.

Estudos sobre a mobilidade de elementos de terras - raras de origem mais básica são observados em rochas sedimentares quando há altas concentrações de Sc, Co, Cr, Mg e Fe [2]. O enriquecimento dos elementos de terras - raras leves ETRL - Nb (Ta) é uma constante dos complexos alcalinos e/ou carbonatitos como Araxá e Catalão, que se traduziria num enriquecimento progressivo nas diversas fases da evolução magmática [4].

## 2. MÉTODOS

### 2.1. Métodos analíticos

Inicialmente as amostras foram analisadas utilizando-se a difração de raios X e a espectrografia de emissão óptica para a identificação dos minerais presentes e, a fluorescência de raios X, para identificar os elementos maiores, menores e traços.

Quantitativamente as amostras foram analisadas por técnicas multielementares, sensíveis e complementares como análise por ativação neutrônica (AAN) pela sua seletividade e sensibilidade em amostras geológicas [5,6] e complementadas com espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) e espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP - MS). Foi feito um estudo detalhado dos elementos Th, Sc, Cr, Co, pois são elementos bastante utilizados como indicadores em análises de amostras minerais.

### 2.2. Preparação das amostras

As amostras foram coletadas a partir da alimentação das usinas de Araxá (MG), Catalão (GO) e Patos de Minas (MG) e foram secas em estufa a 100°C durante 3 horas. Após moagem, a amostra primária sofreu redução na granulometria para 200 mesh, colocadas em pilha longitudinal, quarteadas e homogeneizadas.

Na preparação das amostras para análise por ativação neutrônica, pesou-se 200 mg, colocou-se em frascos de polietileno e selados à quente. Devido à incertezas associadas a alguns parâmetros nucleares e uma possível flutuação no fluxo de nêutrons durante a irradiação na determinação das atividades e concentrações dos elementos, usou-se o método comparativo escolhendo-se um padrão de sedimento de lago SL-1 da IAEA, de 200 mesh de granulometria.

Como a técnica por AAN não é adequada para a determinação do Al e Mg, foi necessário a solubilização das amostras para análises por ICP-AES e ICP-MS. Para isso, as amostras foram submetidas a uma fusão com metaborato de lítio utilizando-se 100 mg de amostra e 1g do reagente (LiBO<sub>2</sub>) [7]. Levou-se a chama oxidante forte em cadinho de platina e retomou-se com HNO<sub>3</sub> 1N e a solução avolumada para balão volumétrico de 10 ml.

Após abertura, em meio de HNO<sub>3</sub> 1N, as amostras foram diluídas com água bi-destilada, na razão de 1:10. A curva analítica foi obtida com adições padrões multi-element Standard Solution IV (Merck) de 10, 50 e 100 µg. O equipamento utilizado foi o modelo Perkin Elmer 2000.

Para as análises por ICP-MS, após fusão com metaborato de lítio as soluções em meio HNO<sub>3</sub> 1N, foram diluídas com água mili-Q na razão de 1:10. A curva analítica foi obtida com adições padrões multi-element Standard Solution IV (Merck) de 50 µg/ml.

As concentrações dos elementos foram calculadas pelo método de calibração Totalquant II e como padrões internos foram utilizados os elementos Tl e In. O equipamento utilizado foi um Perkin Elmer modelo Elan 5000.

### 2.3. Processo de irradiação das amostras

Para a determinação dos radionuclídeos de meia-vida curta, as amostras e padrões contidos em frascos de polietileno foram irradiados durante 10 segundos e após período de decaimento foram contados.

Para determinação dos radionuclídeos de meia-vida longa, amostras, padrões e branco foram irradiados por 7 horas em frascos de alumínio. As irradiações foram feitas no reator do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, em São Paulo, com fluxo médio de nêutrons térmicos igual a  $1,29 \times 10^{12}$  e  $10^{13}$  nêutrons cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> com incerteza de ± 5%.

Para os radionuclídeos de meia-vida curta (<sup>28</sup>Al, <sup>27</sup>Mg, <sup>51</sup>Ti, <sup>52</sup>V, <sup>65</sup>Dy, <sup>38</sup>Mn) as atividades foram determinadas em detector hiper puro de germânio (HPGe), modelo GEM-20190P com voltagem de operação (+3000V), resolução (FWHM) em 1,33 MeV (<sup>60</sup>Co) de 2,28 keV, com espectrometria γ em 8192 canais. Na determinação das atividades dos radionuclídeos de meia-vida longa foi utilizado um detector hiper puro de germânio (HPGe), modelo GMX-10180, com espectrometria γ em 4096 canais.

Utilizando-se o programa Maestro II foram analisados os espectros γ dos radionuclídeos e as áreas referentes às atividades dos radionuclídeos foram determinadas por meio do programa APTEC. Para a obtenção das curvas de calibração e eficiência dos detectores, foram utilizadas fontes padrões certificadas, contendo radionuclídeos rastreados ao BIPM pelo LNMRI, por métodos absolutos e comparações internacionais.

### 2.4. Determinação das incertezas

As amostras foram analisadas em quadruplicatas usando-se o método comparativo entre amostra e padrão.

As incertezas associadas nos processos de irradiação e ativação foram expressas em termos do desvio padrão da média, com nível de confiança de 95%, utilizando-se os procedimentos do ISO GUM 95 [8].

As análises por ICP-AES foram realizadas em três medições para cada alíquota e o resultado expresso pelo valor médio e respectivo desvio padrão. Na análise por ICP-MS as amostras foram analisadas em triplicatas o método semi-quantitativo Totalquant II foi empregado, e os resultados expressos da mesma forma.

### 2.5. Análise estatística de conglomerados

Além da análise química, foi feita uma análise estatística multivariada para verificar como os elementos estão agrupados para melhor descrever o seu comportamento nos grupos semelhantes ou com afinidades [9,10,11]. Para estas análises de agrupamentos e fatorial utilizou-se o programa

estatístico “Statistical Program for the Social Science, SPSS”.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os minerais e elementos presentes nas amostras determinados por meio da análise da difração e fluorescência de raios X estão apresentados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1. Resultado da difração de raios X – identificação dos principais minerais.

Amostra	Característica da difração de raios X
Araxá	Mistura de calcita + dolomita + grupo apatita (predominante) + quartzo + provável presença de mineral do grupo da mica
Catalão	Mistura de mineral do grupo da calcita + dolomita + apatita + quartzo + provável presença de mineral do grupo da mica
Patos de Minas	Mistura de mineral do grupo apatita + quartzo + mineral do grupo da mica (provavelmente muscovita)

Tabela 2. Resultados da Fluorescência de raios X.

Amostra	Elementos Principais	Elementos Secundários	Elementos Menores	Elementos Traço
Araxá	Ca, Fe, P	Ba, Nb, Mn, Sr, Ti	Al, Mg, S, Si, Zr, Zn	Ce, Cu, La, Ni, Nd, Pb, Th, Y
Catalão	Ca, Fe, P	Nb, Si, Sr, Ti, Zr	Al, Ba, Mg, Mn	Cu, Ni, S, Th, Y, Zn,
Patos de Minas	Ca, P, Si	Al, Fe, K, Sr	Mg, Ti	Mn, Rb, S, Zn, Y,

Foram pesquisados os elementos compreendidos na faixa do Ti (Z=22) ao U (Z=92), mais os elementos Cl, K, Ca, Al, Mg, Na, Si e P. Com a difração de raios X, verificou-se uma composição muito semelhante entre Araxá e Catalão enquanto que Patos de Minas difere no grupo da mica. Para Araxá e Catalão, a fluorescência de raios X mostrou que os elementos principais são os mesmos.

Certa semelhança ocorre para os elementos secundários e menores, enquanto que para Patos de Minas os elementos menores e elementos traço são menores.

Para se ter uma idéia como os elementos estariam distribuídos percentualmente, foi realizada uma análise espectrográfica, mostrada na Tabela 3. Como elemento principal encontrou-se o Ca com maiores valores percentuais para os 3 locais, seguindo-se do Ti que é um elemento secundário para Araxá e Catalão e elemento menor para Patos de Minas. Enquanto que o Al, que é elemento secundário em Patos de Minas, está com percentual maior que Araxá e Catalão onde é um elemento menor.

Na análise por ativação neutrônica, utilizou-se somente os espectros com picos fotoelétricos bem definidos e sem interferências. Por isso devido à forte interferência na análise do Al pela reação  $^{28}\text{Si}(n, p) ^{28}\text{Al}$ , do Mg pela reação  $^{27}\text{Al}(n, p) ^{27}\text{Al}$  os elementos Al e Mg não foram analisados

por ativação neutrônica. Os radionuclídeos  $^{46}\text{Sc}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{233}\text{Pa}$  apareceram sem interferências e a determinação do tório foi realizada por meio do  $^{233}\text{Pa}$ , no pico de 311,9 keV. Os resultados das concentrações destes elementos em função de seus números atômicos, mostrados na Figura 1.

Tabela 3. Resultado da espectrografia de emissão ótica.

Elementos	Amostra		
	Araxá (%)	Catalão (%)	Patos de Minas (%)
Al	1	1	3
Ba	0,1	0,1	N.D.
Ca	7	3	10
Mg	0,3	0,3	0,3
Na	N.D.	N.D.	N.D.
Ni	0,07	0,03	0,01
Si	0,7	0,3	3
Ti	3	3	0,7
V	0,03	0,01	0,003
Zn	Interf.	Interf.	Interf.
Zr	0,07	0,07	0,03

Obs: N.D: não determinado. Limite de detecção do Na é < 0,1%

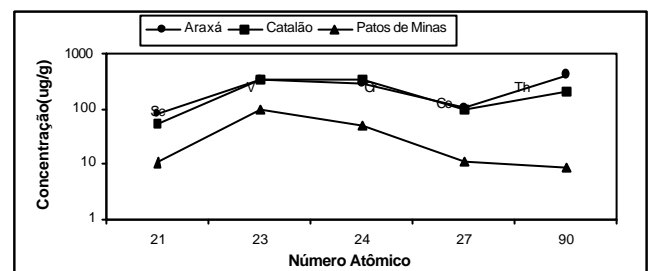


Figura 1. Concentração de alguns elementos indicadores analisados por AAN - Araxá, Catalão, Patos de Minas

Observando-se a distribuição da composição das rochas estudadas, nota-se a similaridade de comportamento destes elementos em Araxá e Catalão, o que para Patos de Minas observa-se diferenciação em relação ao tório. Além do Sc, Cr, Co, e Th, o V foi um elemento que mostrou comportamento similar aos citados.

Conforme mostra a Tabela 4, os valores de concentração dos elementos nas amostras de Araxá e Catalão são muito próximos e ao mesmo tempo, bastante diferentes dos obtidos nas amostras de Patos de Minas.

Tabela 4. Valores de concentração dos elementos nas amostras obtidos por AAN.

Elem.	Nº Atôm.	Araxá (µg/g) n=4	Catalão (µg/g) n=4	Patos de Minas (µg/g) n=4
Ce	58	5664 ± 358	4275 ± 481	87 ± 6
Co	27	108 ± 4	100 ± 4	11 ± 2
Cr	24	311 ± 12	352 ± 50	53 ± 3
Dy	66	102 ± 50	54 ± 10	
Eu	63	61 ± 2	42 ± 2	1,2 ± 0,2

Hf	72	19,7 ± 0,8	55,5 ± 5,3	3,2 ± 3,3
Mn	25	10747 ± 382	8658 ± 1190	608 ± 176
Nd	60	1221 ± 158	606 ± 224	
Sc	21	82 ± 3	55 ± 3	10,6 ± 0,4
Ta	73	17,7 ± 2,1	9,5 ± 0,4	
Tb	65	19,8 ± 0,1	21,6 ± 1,4	
Th	90	427 ± 21	219 ± 24	8,7 ± 0,5
Ti	22	24107 ± 36911	44157 ± 60930	5472 ± 2159
V	23	356 ± 60	348 ± 49	98 ± 6
Zn	30			148 ± 18
Zr	40	3047 ± 973		569 ± 1150

Dos resultados das análises por ICP-AES e ICP-MS, alguns dos elementos têm seus valores de concentração mostrados nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5. Concentração de alguns elementos determinados por ICP-AES.

Elemento	Araxá (µg/g) n=3	Catalão (µg/g) n=3	Patos de Minas (µg/g) n=3
Al	7220 ± 268	7192 ± 134	33505 ± 3861
Ca	183680 ± 1748	161846 ± 1300	199730 ± 14523
Dy	< 0,33	< 0,33	< 0,33
Ti	17782 ± 1893	37665 ± 1129	2848 ± 327
V	284 ± 20	333 ± 854	< 0,2
Zr	703 ± 300	2154 ± 93	55 ± 10

Tabela 6. Concentração de alguns elementos determinados por ICP-MS

Elemento	Araxá (µg/g) n=3	Catalão (µg/g) n=3	Patos de Minas (µg/g) n=3
Co	105 ± 4	95 ± 17	8 ± 3
Cr	367 ± 3	367 ± 64	49 ± 25
Hf	24 ± 3	57 ± 4	1 ± 2
Sc	100 ± 3	97 ± 14	14 ± 2
Th	521 ± 19	238 ± 33	8 ± 1
V	317 ± 18	310 ± 40	89 ± 1

Em Araxá foram encontradas as maiores concentrações para os elementos: Ti, Mn, Ce e Zr, enquanto que para Catalão as amostras são mais concentradas em Ti, Mn, e Ce e a maioria dos elementos determinados em Patos de Minas apresentaram valores bem menores de concentração.

### 3.1. Similaridades entre alguns elementos

Foi realizado um acompanhamento para os grupos de elementos estudados quanto às similaridades de valores de concentração e a relação encontrada entre elas. Nota-se que o grupo formado por elementos das terras-raras determinadas em Araxá e Catalão, como Ce, Nd, Eu, Tb, e Dy mostraram comportamento bem semelhante que está mostrado na Figura 2.

Utilizando-se análise estatística multivariada as similaridades e diferenças entre os três locais amostrados, foram devidamente estudados. Baseado em critérios adicionais, como as correlações e conglomerados,

componentes principais que formam os grupos e similaridades entre estes perfis estatísticos que deram consistência às hipóteses, foi feita uma avaliação do comportamento químico para verificação da coerência dos dados. Condições em que foi feita a análise dos grupos: agrupamento hierárquico, extração da matriz de proximidade, Ward's method medidas de intervalo, e valores padronizados pelo Z score.

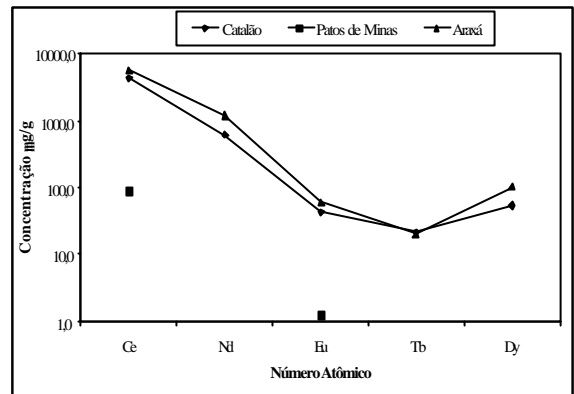


Figura 2. Elementos terras-raras comuns aos três locais.

Verificou-se a formação de dois grupos: o primeiro formado por Araxá e Catalão e o segundo por Patos de Minas, conforme Figura 3. Analisando-se cada elemento em particular, foi possível classificá-los em relação às correlações encontradas entre eles, onde se destacam baixas correlações por elementos do grupo dos metais como mostra-se na Tabela 7.

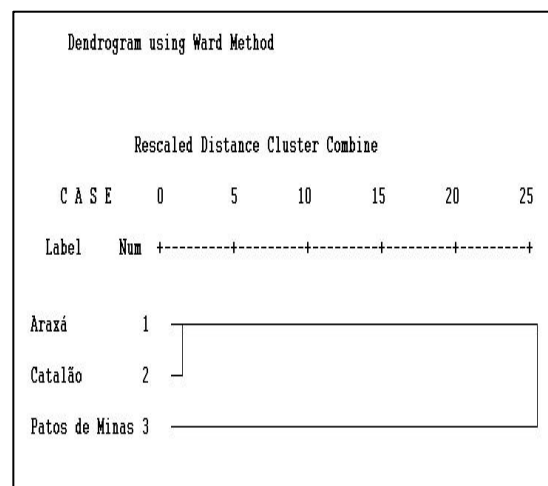


Figura 3. Análise de agrupamentos das amostras de Araxá, Catalão e Patos de Minas.

Tabela 7. Correlação entre os elementos determinados nas amostras em Araxá, Catalão e Patos de Minas.

Elem.	Alta correlação	Baixa correlação
Co	Ce, Cr, Eu, Hf, Mn, Sc, Th, V, Ti, Zr	Al, Ca
Cr	Ce, Eu, Hf, Mn, Sc, Th, Ti, V, Zr	Al, Ca
Sc	Ce, Co, Cr, Eu, Mn, Th, V, Zr	Al, Ca

Th	Ce, Co, Cr, Eu, Mn, Sc, Zr	Al, Ca
V	Ce, Co, Cr, Eu, Hf, Mn, Sc, Th, Ti, Zr	Al, Ca

#### 4. CONCLUSÃO

Os elementos mais abundantes foram o titânio, manganês, cério e zircônio em Araxá, coincidindo com os valores encontrados para titânio, manganês e cério em Catalão com nítida diferença em relação a Patos de Minas.

Os fosfatos de Araxá e Catalão demonstraram alta similaridade, enquanto que o de Patos de Minas se diferenciou notavelmente, devido ao tipo de origem das rochas ígneas e metassedimentares. É possível a utilização dos elementos escândio, tório, cromo e vanádio como diferenciadores de origem de tipos de rochas.

Houve uma clara separação do grupo dos elementos das terras-raras e dos metais de grupos representativos.

Os elementos escândio, cobalto, cromo e tório mostraram associações com o grupo dos elementos das terras-raras, diferenciando com a presença dos elementos principais.

O elemento tório mostrou uma alta correlação com todos elementos do seu subgrupo e baixa correlação com os metais de outros grupos. Com os resultados obtidos o primeiro elemento a ser certificado, será o tório e o material a ser coletado poderá ser de Araxá ou Catalão.

#### REFERÊNCIAS

- [1] F.E.V.L. Loureiro, "Urânio associado a rochas fosfáticas de origem ígnea. O exemplo de Catalão", Congresso Brasileiro de Geologia, vol.3, pp. 1635-1648, 1980.
- [2] R.L. Cullers, B. Bock, C. Guidotti, "Elemental distributions and neodymium isotopic compositions of siluram metasediments, western maine, USA: redistribution of the rare earth elements", *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 61, pp. 1847-1861, 1997.
- [3] AB Mackenzie et al, "Natural radionuclide and stable element studies of rock samples from the Osamu Utsumi mine and Morro do Ferro analogue study sites Poços de caldas, Brazil," technical report, 90-16, report nº 7, 1991.
- [4] F.E.V.L. Loureiro, M.J. Torezan, "Os elementos de terras-raras nos complexos carbonatíticos brasileiros", CPRM/DNPM/SBGq, pp.47-59, 1989.
- [5] G.H. Morrinson, J.T. Gerard, A. Travessi, S.F. Peterson, N.M. Potter, "Multielement neutron activation analysis of rock using chemical group separations and high resolution gamma spectrometry", *Anal. Chem*, 41, pp. 1633-1637, 1969.
- [6] J.I.W. Watterson, J.P.F. Sellschop, "Instrumental neutron activation analysis and the characterization of granitic rocks", *J. Radioanal. Chem.*, vol. 38, pp. 301-313, 1977.

[7] J.H. Medlin, N.H. Sulir, J.B. Bod Kin, "At Absorpt. Newsl.", vol.8, pp. 25-29, 1969.

[8] ISO, BIPM, IEC, IFCC, IUPAC, IUPAP, OIML. – "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement" – ISBN 92-67-10188-9 – Edition corrected and reprinted, 1995.

[9] M. Kendall, "Multivariate Analysis", Charles Griffin and Company LTD, London, 1975.

[10] R. M. Comack, "A review of classification", *J. R. Statistic. Soc.*, série A, 134, pp. 321-367, 1971.

[11] P. R. Curi, "Análise de agrupamento: método seqüências, aglomerativos e hierárquicos", *Ciência e cultura*, 10, pp. 1416-1429, 1983.

---

Dra. Maura Julia Camara da Silva Bragança, Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações Ionizantes LNMRI/IRD/CNEN, Av. Salvador Allende, s/n – Recreio, CEP: 22780-160, Rio de Janeiro, Brasil, tel: (21)34118176 – fax (21)24421605, e-mail: [maura@ird.gov.br](mailto:maura@ird.gov.br)

Dr. Luiz Tauhata, LNMRI/IRD/CNEN, Av. Salvador Allende, s/n – Recreio, CEP: 22780-160, Rio de Janeiro, Brasil, tel: (21)34118185 – fax(21)24421605, e-mail: [tauhata@ird.gov.br](mailto:tauhata@ird.gov.br)

Dr. Almir Faria Clain, Curso de Química, Universidade Severino Sombra, Av. Exp. Oswaldo de Almeida Ramos, 280, Centro, CEP: 27700-000, Rio de Janeiro, Brasil, tel: (21)34118176 – fax(21)24421605, e-mail: [almir@ird.gov.br](mailto:almir@ird.gov.br)

Dra. Isabel Moreira, Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC, Rua: Marquês de São Vicente, 255 – Gávea, CEP: 22453-900, Rio de Janeiro, Brasil, tel: (21)31141810 – fax(21)31141637, e-mail: [isabel@rdc.puc-rio.br](mailto:isabel@rdc.puc-rio.br)