



APLICAÇÃO DOS MÉTODOS DE ESPECTROMETRIA ALFA E GAMA AO ESTUDO DO DESEQUILÍBRIO RADIOATIVO DAS SÉRIES DO U E Th NOS FOSFATOS DO ARQUIPÉLAGO DE ABROLHOS

Paulo Sergio Cardoso da Silva*, Leila Soares Marques**

* Instituto Astronômico e Geofísico, Rua do Matão 1226, Cep 05508-900, São Paulo, Brasil; ex-aluno do Programa de Pós-Graduação em Geofísica.

** Instituto Astronômico e Geofísico

ABSTRACT

This paper presents the results of uranium and thorium measurements made in aluminium and iron phosphates that occur in the Abrolhos Archipelago (offshore Brazil) by instrumental neutron activation analysis. The U concentrations were also indirectly determined from the gamma-ray activity of ^{234}Th , ^{214}Pb and ^{214}Bi , while those of Th were obtained from the ^{228}Ac , ^{212}Pb , ^{212}Bi and ^{208}Tl gamma-ray emitters. In both cases it was assumed that ^{238}U and ^{232}Th series are in radioactive secular equilibrium.

The comparison between the results obtained by neutron activation and gamma-ray spectrometry indicates that the ^{238}U series is in disequilibrium in some of the investigated phosphates. The $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios determined by alpha spectrometry also indicate the disequilibrium in this series. For the ^{232}Th decay chain the concentrations obtained by neutron activation and gamma-ray spectrometry show radioactive secular equilibrium in the analysed samples.

INTRODUÇÃO

O Arquipélago de Abrolhos, localizado no litoral sul do Estado da Bahia, é constituído por cinco pequenas ilhas vulcânicas, em cuja superfície desenvolveram-se sedimentos fosfáticos através da interação de soluções supérgenas, ricas em fosfato, derivadas de guano, formando crostas fosfáticas de até 2m de espessura (Melfi *et al.*, 1991). O objetivo deste trabalho é apresentar os resultados das concentrações de urânio e tório e do desequilíbrio radioativo em suas séries naturais, nas Ilhas Siriba, Santa Bárbara e Redonda. Para tanto, foram empregadas as técnicas de espectrometria alfa, espectrometria gama natural com detector de germânio hiperpuro de alta resolução e ativação neutrônica.

A ativação neutrônica foi utilizada para a determinação das concentrações de U e Th, a espectrometria alfa foi aplicada para a determinação da razão de atividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e a espectrometria gama natural foi empregada na determinação das atividades dos nuclídeos ^{234}Th , ^{214}Pb e ^{214}Bi pertencentes à série do ^{238}U e de ^{228}Ac , ^{212}Pb , ^{212}Bi e ^{208}Tl da série do ^{232}Th .

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

As amostras analisadas constituem-se de fosfatos de alumínio e ferro, formados pela interação de soluções supérgenas ricas em fosfato, com o substrato basáltico das ilhas onde se formaram. Para o emprego dos três métodos analíticos, as amostras foram pulverizadas em uma granulometria inferior a 75 mesh. Foram analisadas 22 amostras por ativação neutrônica (17 de fosfatos, 3 de basaltos e 2 de frações intermediárias entre basalto e fosfato) e 17 amostras de fosfatos por espectrometria alfa, sendo que em 12 delas, foram efetuadas medidas espectrométricas de radiação gama natural. Análises realizadas por fluorescência de raios X mostraram que a concentração de P_2O_5 nos fosfatos varia de 11 a 42%, a de TiO_2 de 2,5 a 8,5% e a de SiO_2 de 1 a 42%, em percentagem peso. A análise das 3 amostras de basaltos indicou que a concentração de P_2O_5 é da ordem de 0,6 a 0,9%, de TiO_2 de 4,8 a 5,8% e de SiO_2 de 38 a 45%.

Ativação Neutrônica. Aproximadamente 100mg de cada amostra foram acondicionadas em envelopes de alumínio, os quais foram colocados nos invólucros de cádmio e submetidos à irradiação com nêutrons epitérmicos ininterruptamente por 24 horas, em um fluxo de nêutrons de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ utilizando-se o reator IEA-R1 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CNEN/SP). A determinação da concentração de U e Th nas amostras foi feita pelo método comparativo, irradiando-se, juntamente com as amostras, os padrões de referência internacional GS-N e BE-N (granito e basalto, respectivamente) com valores certificados (Govindaraju, 1994). A atividade gama foi determinada por meio de um detector de Ge hiperpuro com 20% de eficiência e resolução de 1,8 keV para o pico de energia 1332,49 keV do ^{60}Co . A concentração de U foi determinada seis dias após a irradiação e a de Th, uma semana após a contagem do urânio. A duração de cada contagem foi de 2 horas.

Espectrometria Alfa. A amostra pulverizada foi pesada, adicionou-se traçador de ^{232}U (0,1 dps) e 30mL de HNO_3 8N e em seguida ela foi homogeneizada. A dissolução da amostra foi feita utilizando-se inicialmente uma mistura de HCl e HNO_3 concentrados e em seguida apenas HNO_3 8N, em digestão por aproximadamente uma semana, a uma temperatura de 200°C.

Após a dissolução da fração fosfática, o resíduo insolúvel foi separado e descartado. A solução obtida da dissolução foi filtrada e a ela adicionou-se NH_4OH até atingir pH entre 5 e 6, para precipitação dos hidróxidos de ferro e alumínio. O controle do pH é necessário devido à formação de fosfatos insolúveis de U em pH mais alto (Gascoine, 1982). O

precipitado foi deixado em repouso de um dia para outro, foi filtrado e dissolvido em HCl 9N, evaporado e diluído em HCl 9N para garantir a retenção do U na coluna cromatográfica. A extração do U desta solução foi feita por meio de cromatografia de troca iônica, utilizando-se uma coluna preenchida com resina AG1-X8 (100 a 200 mesh) na forma clorídrica, e percolações sucessivas com HNO₃ 8N (elução do Th e Fe) e HCl 0,1N (elução do U).

A solução, obtida na etapa anterior, foi evaporada até uma gota, diluída em 5 mL de NH₄Cl (pH = 1) e eletrodepositada de acordo com o procedimento descrito em Saiki(1988) e Marques *et al.* (1993). A fonte obtida na eletrodeposição foi contada em espectrômetro alfa do tipo barreira de superfície. O tempo de medida variou, de acordo com a atividade da amostra, entre 4 e 30 dias. O rendimento do processo de extração do U das amostras variou de 40 a 90%.

Espectrometria Gama Natural. Aproximadamente 90 a 100g de amostra foram acondicionadas em caixas plásticas transparentes e deixadas em repouso por um período mínimo de 45 dias para que o ²²²Rn entrasse em equilíbrio radioativo com o ²²⁶Ra (Roque, 1994). As caixas, contendo as amostras, foram submetidas à contagem em um detector de Ge hiperpuro com 70% de eficiência e resolução de 2,0keV, para o pico do ⁶⁰Co com energia de 1332,49keV.

Para determinação das atividades dos radionuclídeos presentes, foram preparados padrões, utilizando-se óxidos de urânio (3,31% de U) e tório (0,05% de Th) em equilíbrio radioativo. Cada um destes óxidos foi diluído em fosfato de alumínio p.a. (contendo concentrações de U e Th inferiores a 0,1ppm, conforme determinado por ativação neutrônica) para apresentar uma atividade de $1,55 \pm 0,02$ dpm para o U e de $0,9867 \pm 0,0001$ dpm para o Th. As atividades dos nuclídeos (²³⁴Th, ²²⁸Ac, ²¹⁴Pb, ²¹⁴Bi, ²¹²Pb, ²¹²Bi e ²⁰⁸Tl) foram determinadas comparando-se as áreas de um mesmo pico presente na amostra com aquele do padrão, descontando-se a atividade do fundo radioativo, que foi determinada medindo-se uma caixa contendo apenas fosfato de alumínio p.a. durante seis dias.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ativação Neutrônica. As concentrações de U e Th obtidas na análise dos fosfatos são apresentadas na Figura 1. Os erros dessas determinações foram calculados pela reprodutibilidade de 10 medidas do padrão GS-N, sendo de 7,89% e 2,44%, respectivamente (Marques, 1988).

A concentração de U nestes fosfatos varia de $0,53 \pm 0,04$ a $5,9 \pm 0,4$ ppm, enquanto que a de Th situa-se entre $1,51 \pm 0,04$ a $6,6 \pm 0,2$ pp. Também foram analisadas 3 amostras de basaltos, aos quais os fosfatos estão associados. Estas amostras representam núcleos basálticos recobertos por fosfatos e possuem concentração de U variando de $0,58 \pm 0,05$ a $0,68 \pm 0,05$ ppm, enquanto que a de Th varia de $1,23 \pm 0,03$ a $2,30 \pm 0,06$ ppm. Tanto o U quanto o Th mostram uma tendência de enriquecimento nos fosfatos em relação aos basaltos. A razão Th/U para os fosfatos varia de $0,93 \pm 0,08$ a $5,4 \pm 0,4$, não apresentando correlação aparente com a concentração de U ou Th, quando se consideram as três ilhas isoladamente, porém ela parece diminuir com o aumento da concentração de fosfato, quando se considera o conjunto total de amostras, como pode ser visto na Figura 2. Para os basaltos, a razão Th/U é de $2,6 \pm 0,8$.

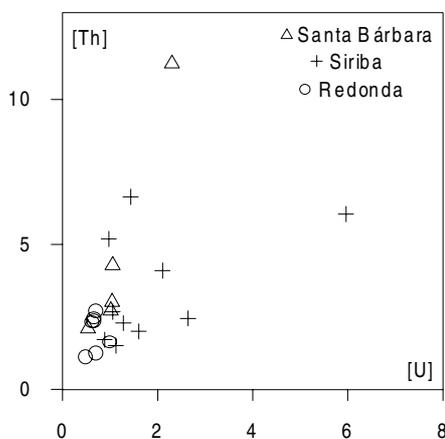


Figura 1: Concentrações de U e Th (ppm) obtidas por ativação neutrônica na análise dos fosfatos de Abrolhos.

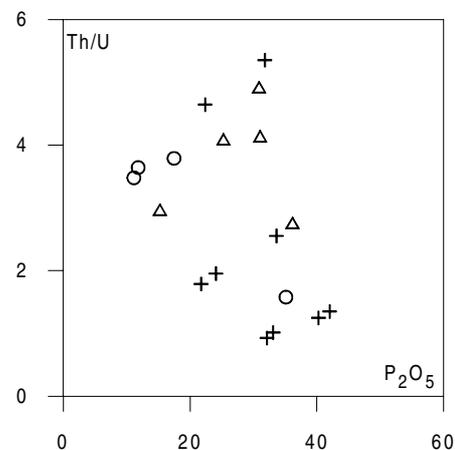


Figura 2. Razão Th/U em função da concentração de P₂O₅ (% peso) nos fosfatos analisados. Símbolos conforme a figura 1.

Espectrometria Alfa. A razão de atividades ²³⁴U/²³⁸U foi determinada na fração fosfática das amostras, ou seja, apenas na fração solúvel, nas condições de análise. Determinou-se também a concentração de U nesta fração. A razão ²³⁴U/²³⁸U é maior do que 1 em todas as amostras analisadas, como pode-se observar na Figura 3, indicando enriquecimento do ²³⁴U, em relação ao ²³⁸U, durante o processo de formação dos fosfatos. A concentração de urânio obtida por espectrometria alfa é, em geral, menor do que aquela obtida por ativação neutrônica. Esta variação deve-se, provavelmente, ao fato de que, para as medidas por ativação neutrônica, a amostra foi analisada integralmente (fosfato juntamente com os minerais remanescentes do basalto), enquanto que, nas medidas por espectrometria alfa, foi feita uma separação do fosfato, por meio de dissolução parcial da amostra. Estes resultados indicam que parte do U presente nas amostras encontra-se associado à fração insolúvel (minerais remanescentes do basalto).

Espectrometria Gama Natural. O estudo do desequilíbrio radioativo na série do ²³⁸U foi realizado por meio da determinação das atividades dos nuclídeos ²³⁴Th (energia de 63,3keV), ²¹⁴Pb (295,2 e 351,9keV) e ²¹⁴Bi (609,3, 1120,3 e 1764,5keV).

Na série do ²³²Th, foram analisados os picos dos seguintes nuclídeos: ²²⁸Ac (energias de 911,2 e 968,9keV), ²¹²Pb

(238,6keV), ^{212}Bi (727,3keV) e ^{208}Tl (583,2keV) (Ivanovich, 1982). Foram analisadas 7 amostras provenientes da Ilha Siriba e 5 amostras coletadas na Ilha de Santa Bárbara. A partir das atividades medidas, calculou-se a concentração equivalente dos elementos pais de cada série. Quando uma série de decaimento encontra-se em equilíbrio radioativo secular, a concentração equivalente calculada por qualquer um dos nuclídeos filhos deve ser a mesma, dentro dos erros experimentais. Diferenças nestes valores fornecem indicações do grau de desequilíbrio na série.

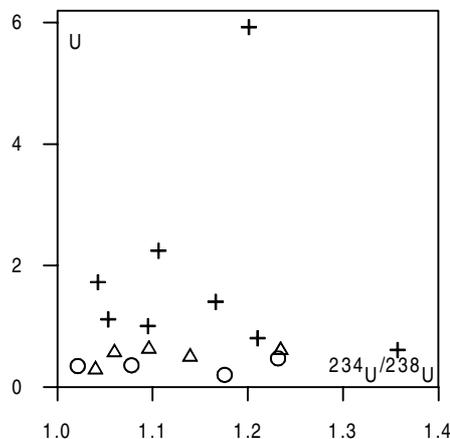


Figura 3. Razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ em função da concentração de U obtida por espectrometria alfa na análise da fração fosfática das amostras investigadas. Símbolos conforme a figura 1

No caso da série do ^{232}Th , o ajuste por regressão linear (Willianson, 1968) indicou que as concentrações equivalentes de Th obtidas pelo ^{228}Ac , ^{212}Bi e ^{208}Tl são concordantes, dentro dos erros experimentais, com as determinações por ativação neutrônica, indicando que essa série encontra-se em equilíbrio radioativo secular, nas amostras investigadas. A Figura 5 mostra o resultado da comparação entre as concentrações equivalentes de Th determinadas através do ^{228}Ac e ^{208}Tl com aquelas obtidas por ativação. A reta ajustada, utilizando as concentrações equivalentes calculadas pelo ^{228}Ac , possui coeficiente angular igual a $1,00 \pm 0,06$, coeficiente linear igual a $0,1 \pm 0,2$ e coeficiente de correlação igual a 0,977. Os parâmetros da reta ajustada, utilizando as concentrações equivalentes de Th determinadas pelo ^{208}Tl , são iguais a $1,06 \pm 0,04$; $0,1 \pm 0,1$ e 0,994 para os coeficientes angular, linear e de correlação, respectivamente.

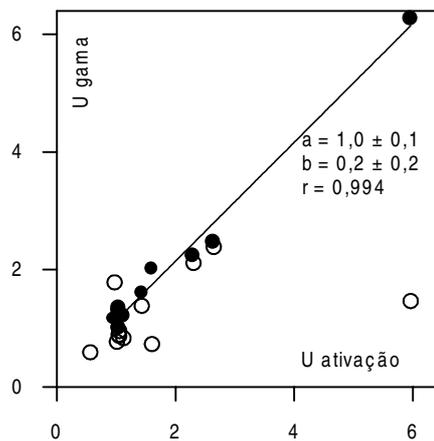


Figura 4. Concentração equivalente de U, calculada pelas atividades do ^{234}Th (círculos cheios) e do ^{214}Bi (círculos vazios), em função da concentração de U obtida por ativação neutrônica; a, b e r são os coeficientes angular, linear e de correlação da reta ajustada por regressão linear das concentrações de U determinadas por ativação e pelo ^{234}Th .

A determinação da concentração equivalente de U através do ^{234}Th forneceu valores concordantes com aqueles calculados pela ativação neutrônica, indicando equilíbrio radioativo entre ^{238}U e ^{234}Th , conforme esperado, pois este último radionuclídeo possui meia-vida de apenas 24 dias (Figura 4). A aplicação do método de regressão linear proposto por Willianson (1968), que leva em conta os erros associados às determinações, forneceu valores de $0,2 \pm 0,2$ e $1,0 \pm 0,1$ para os coeficientes linear e angular da reta ajustada, respectivamente, sendo o coeficiente de correlação igual a 0,994.

As concentrações equivalentes de urânio, calculadas pelos nuclídeos ^{214}Pb e ^{214}Bi , apresentam valores concordantes entre si, mas em alguns casos bastante diferentes daqueles determinadas pela ativação, evidenciando que a série do ^{238}U encontra-se em desequilíbrio em parte das amostras analisadas. Na Figura 4, encontram-se também representadas as concentrações equivalentes de U obtidas pelo ^{214}Bi .

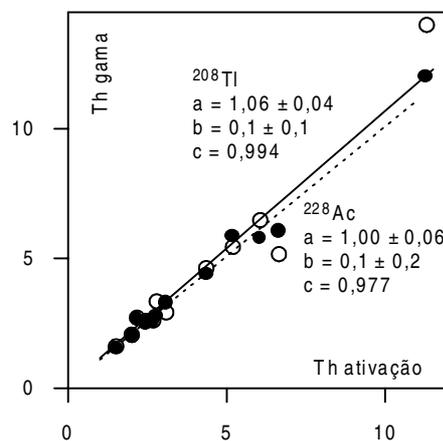


Figura 5. Concentrações equivalentes de Th calculadas pelas atividades do ^{228}Ac (círculos vazios) e do ^{208}Tl (círculos cheios), em função da concentração de Th determinada por ativação neutrônica; a, b e r são os coeficientes angular, linear e de correlação das retas ajustadas.

CONCLUSÕES

Os fosfatos do Arquipélago de Abrolhos apresentam uma tendência de enriquecimento, em urânio e tório, em relação aos basaltos aos quais estão associados. Por outro lado, a razão Th/U é a mesma, dentro dos erros experimentais, em ambas as rochas analisadas. O urânio presente nas amostras encontra-se associado a fração fosfática e aos minerais remanescentes do basalto, sendo que, o ^{234}U é enriquecido em relação ao ^{238}U na fração fosfática. A comparação entre as concentrações de U e Th, obtidas por ativação neutrônica e as concentrações equivalentes destes elementos, obtidas por espectrometria gama natural, permitiu verificar que a série do urânio encontra-se em desequilíbrio em parte das amostras analisadas, indicando que o sistema esteve aberto nos últimos 1,5Ma, enquanto que a série do tório encontra-se em equilíbrio indicando que o sistema permaneceu fechado nos últimos 40 anos.

REFERÊNCIAS

Gascoine, M., 1982, *Geochemistry of the actinides and their daughters*, In Ivanovich, M. and Harmon, R. S., *Uranium-series disequilibrium: Applications to environmental problems*, Oxford: Clarendon Press. 34 - 61.

Govindaraju, K., 1994, *Compilation of working values and sample descriptions for 383 geostandards*. *Geostand. Newsl., Special Issue*, 18: 6 - 7.

Ivanovich, M., 1982, *The phenomenon of radioactivity*, In Ivanovich, M. and Harmon, R. S., *Uranium-series disequilibrium: Applications to environmental problems*, Oxford: Clarendon Press. p 35-61.

Melfi, A.J., Flicoteaux, R., Montes-Lauar, C., Kikuchi, R.P.K., 1991, *Fosfatogênese em rochas basálticas no Arquipélago de Abrolhos*. 3º Congresso Brasileiro de Geoquímica, 63 - 73.

Marques, L. S., 1988. *Caracterização geoquímica das rochas vulcânicas da Bacia do Paraná: implicações petrogenéticas*. Tese de Doutorado, Departamento de Geofísica, Instituto Astronômico e Geofísico-USP.

Marques, L.S., Alcalá, A.L., Ribeiro, F.B., Hiodo, F.Y., Santos, R.N., 1993, *Métodos para a determinação da concentração e composição isotópica de U e Th em rochas por espectrometria alfa*. *Anais do III Congresso Internacional da SBGf.* 2: 851 - 853.

Roque, A., 1994, *Distribuição vertical das concentrações de urânio, tório e potássio e da taxa de produção de calor nos sedimentos da bacia do São Francisco*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Geofísica, Instituto Astronômico e Geofísico-USP,.

Saiki, M., 1988, *Determination of $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotopic ratios by alpha spectrometry*. *Publicação IPEN 204*.

Willianson, J.H., 1968, *Least-square fitting of a straight line*. *Canadian Journal of Physics*, 44:1079-1086.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Adolpho J. Melfi, que gentilmente forneceu as amostras para a realização deste estudo. Prof. Fernando Brenha-Ribeiro pelas valiosas sugestões; Sílvia Helena de A. Nicolai, pela colaboração nas etapas analíticas e Prof. Dr. Antônio J. R. Nardy, pelas análises químicas de elementos maiores. P.S.C. Silva agradece à CAPES e ao CNPq pela bolsa de estudos. Este trabalho contou com o apoio financeiro da FAPESP, CNPq e PADCT-FINEP.