

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº	AÑO
1	1980

25.80.04

ASOCIACION ARGENTINA
DE TECNOLOGIA NUCLEAR



ACTAS
de la
VII REUNION CIENTIFICA

6 al 10 de noviembre de 1978

SAN RAFAEL
Provincia de Mendoza

LA APLICACION DE METODOS RADIOANALITICOS PARA LA DETERMINACION DE URANIO, TORIO Y RADIO EN MUESTRAS GEOLOGICAS DE LA REPUBLICA ARGENTINA.

I.M. COHEN - M.I. MILA - M.A. GAMBA.

Comisión Nacional de Energía Atómica.

Resumen

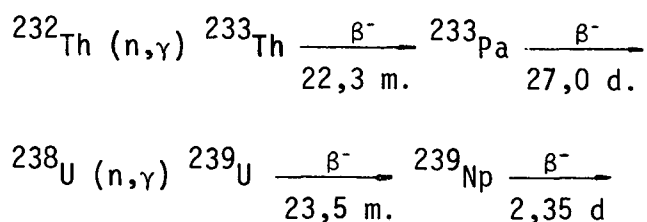
Se describen los métodos radioanalíticos empleados en la Comisión Nacional de Energía Atómica para la determinación de uranio, torio y radio en muestras geológicas. Se discute acerca de la conveniencia de aplicar estos métodos a los programas de prospección geoquímica por uranio.

Introducción

La necesidad de contar con un método analítico adecuado para su análisis, es un requerimiento básico asociado con todo proyecto de exploración de uranio. El método fluorimétrico, con extracción cromatográfica previa se utiliza habitualmente en los programas de prospección de la Comisión Nacional de Energía Atómica, habiendo sido adoptado por reunir las características de sensibilidad, precisión, confiabilidad, costo razonable y amplia y rápida capacidad de respuesta, condiciones todas ellas necesarias para el análisis de un número grande de muestras. Sin embargo, y pese a su reconocida utilidad, no siempre resultan suficientes los datos que aporta este método para el conocimiento del ciclo geoquímico del uranio en un ambiente determinado. La determinación del estado de equilibrio radiactivo de la muestra en análisis, resulta muy interesante en los programas de exploración, pues un porcentaje de desequilibrio alto puede dar indicios de migración de uranio en su estado de oxidación +6, y, en consecuencia, orientar la búsqueda hacia un depósito cercano de este elemento. Por otra parte, el conocimiento de la relación uranio-torio es útil cuando hay asociación de ambos elementos; el torio no es tan fácilmente puesto en solución, de lo cual resulta que una relación menor que la esperada puede servir de indicador de la remoción del uranio original.

La posibilidad de utilizar técnicas radioanalíticas para la determinación de uranio, torio y radio surge como opción válida. Los métodos de análisis por activación para uranio y torio están basados en el contaje de neutrones retardados de fisión de ^{235}U y ^{232}Th o en la medición de alguno de los nucleídeos que se producen por fisión sobre ^{235}U o captura neutrónica sobre ^{238}U y ^{232}Th (1-7).

La determinación por neutrones retardados, si bien es un método sencillo y rápido, tiene necesidad de instalaciones especiales para su aplicación, que incluyen el tubo neumático de irradiación, el sistema contador de neutrones y la electrónica de control asociada, brindando información para estos dos elementos únicamente. Los métodos para uranio basados en la medición de productos de fisión requieren separación radioquímica en la mayoría de los casos, debido a múltiples interferencias; cuando es posible el análisis no destructivo, la sensibilidad es baja; existe el inconveniente adicional de que algunos de los radionucleídeos más convenientes, como lo son ^{99}Mo y ^{140}La , son producidos también por activación de los respectivos elementos estables. Resulta aconsejable intentar la determinación a partir de los nucleídeos producidos por las reacciones nucleares:



Entre las opciones posibles, nuestra elección se inclina por la medición simultánea de ${}^{233}\text{Pa}$ y ${}^{239}\text{Np}$, que se caracterizan por tener un período de semi desintegración conveniente y variedad de rayos gamma analizables, con alta intensidad.

En el sector de Análisis por Activación de la Comisión Nacional de Energía Atómica se han analizado numerosas muestras por uranio y torio, empleando métodos instrumentales. Las condiciones de irradiación y decaimiento fueron optimizadas en 6-8 horas y 6-10 días respectivamente, según la naturaleza de la muestra y la eventual información preliminar sobre su concentración de uranio. Los métodos corrientes no ofrecen dificultades para muestras con contenidos altos, pero cuando se requiere efectuar determinaciones en órdenes de partes por millón, resulta necesario mejorar la sensibilidad. Es por ello que hemos adoptado la técnica de análisis por activación con neutrones epitérmicos. El fundamento teórico del método, para su aplicación general, ha sido discutido por Brune y Jirlow (8) quienes definieron un "factor de ventaja" expresado como el cociente $(R_{Cd})_d / (R_{Cd})_D$, donde R_{Cd} es la relación de cadmio, y los subíndices d y D representan, respectivamente, el nucleído interferencia y el nucleído bajo investigación. De los elementos generalmente predominantes en rocas, que son: O, Si, Al, Mg, Fe, Ca, Na y K, los cuatro primeros no constituyen interferencias en el análisis, por sus características nucleares: hemos calculado los factores de ventaja para uranio y torio con respecto a los productos de activación de los restantes (tabla 1).

Los datos ilustran adecuadamente acerca de la conveniencia de utilizar neutrones epitérmicos en el análisis. Para la determinación de la relación Ra/U, hemos utilizado métodos directos de medición de actividad natural de la muestra, por espectrometría gamma de alta resolución. La concentración de ${}^{226}\text{Ra}$ puede determinarse sin inconvenientes a partir de las radiaciones que emiten sus hijas, de energías fácilmente medibles, con intensidades altas. La dificultad de las mediciones radimétricas para uranio radica en el hecho de que los miembros de las cadenas anteriores al ${}^{226}\text{Ra}$, no emiten radiación gamma, o bien son emisores de gammas de bajas energías e intensidades. Hemos encarado la medición radimétrica de uranio, midiendo en algunas ocasiones el pico de 63,5 KeV de ${}^{234}\text{Th}$, y en otras el de 185,7 KeV de ${}^{235}\text{U}$, descartando en este caso la contribución del pico de 186,2 KeV de ${}^{226}\text{Ra}$, por comparación con una fuente patrón de radio. En ninguno de los dos ensayos los resultados fueron enteramente satisfactorios, por problemas intrínsecos del proceso de medición. Se observaron diferencias entre muestras y standard, por autoabsorción de estos picos, de baja energía, en medios diferentes. Por otra parte, aquéllos son frecuentemente enmascarados por la contribución de los efectos Compton de los rayos de mayor energía, concluyendo en datos con mucho error estadístico y con sensibilidad pobre. El método adoptado finalmente utiliza los resultados para uranio que se obtienen por análisis por activación y reserva las mediciones radimétricas solamente para dosar radio; se encuentra así la relación Ra/U experimental, que por comparación con la relación teórica de equilibrio radiactivo, en la cual se suponen actividades iguales para ${}^{238}\text{U}$ y sus hijas, permite saber si la muestra se encuentra o no en equilibrio, y el eventual porcen-

taje de desequilibrio.

La determinación de torio por espectrometría gamma de la actividad natural de la muestra ha sido también efectuada. Hemos encontrado apropiado el procedimiento para muestras con concentración de torio superior a 50ppm. Por debajo de este valor los datos obtenidos por medición del pico de 583,1 KeV de ^{208}Tl , que resulta el más favorable, tienen error estadístico elevado, en presencia de concentraciones altas de uranio o sus hijas. Se ha decidido, en consecuencia, utilizar únicamente métodos de análisis por activación para la determinación rutinaria de torio.

Parte Experimental

Para el análisis por activación de torio y uranio, las muestras son medidas y homogeneizadas y luego secadas en estufa a 105°C . Aproximadamente 30-50 mg de esta muestra son envasados y sellados en ampollas de cuarzo de alta pureza, para ser irradiados en forma conjunta con standards de ambos elementos, procedentes del New Brunswick Laboratory, de los estados Unidos de Norte América. Muestras y standards son luego acondicionados en cápsulas de irradiación de aluminio, con cobertura interna de cadmio, para posibilitar la absorción de neutrones térmicos. Las irradiaciones, de 8 horas de duración, se efectúan en el reactor RA-3, del Centro Atómico Ezeiza. Operando a 3 Mw, el flujo térmico en la posición elegida es: $3,2 \times 10^{13} \text{n. cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ y la relación de cadmio para oro: 4,02. Luego de 6 días de decaimiento, la cápsula de irradiación es abierta y las ampollas son extraídas y lavadas en mezcla $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ y posteriormente con agua, por último son seccionadas y su contenido es transferido y pesado en recipientes de medición de polietileno, previamente tarados.

Las mediciones se realizan con un detector Ge(Li) Princeton Gamma Tech de 40 cm^3 y resolución de 3,5 KeV para el pico de 1332,5 KeV de ^{60}Co , acoplado a un analizador multicanal Hewlett Packard de 4096 canales, con salida a teletipo. Se miden los picos de 311,8 KeV y 340,3 KeV de ^{233}Pa y los de 228,2 KeV y 277,5 KeV de ^{239}Np .

La concentración de uranio y torio se averigua utilizando un programa preparado para computadora de mesa Hewlett Packard 9810A, cuyos pasos son: cálculo del área de los picos de standards y muestras por el método de Covell, cálculo de la concentración y su error, y corrección por decaimiento durante la medición y en el lapso transcurrido entre las diferentes mediciones.

Para la determinación de radio, las muestras medidas, homogeneizadas y secadas son selladas en recipientes plásticos de medición tarados. Aproximadamente 10g de muestras y de standards son pesadas. Debido a que los procesos mencionados pueden conducir a pérdidas de radón, las muestras son medidas luego de un tiempo de espera necesario para que el restablecimiento del equilibrio entre ^{226}Ra y ^{222}Rn ($T_{\frac{1}{2}} = 3,8 \text{ d}$), del orden de los 20 días.

Los pasos de medición y obtención de resultados son similares a los antes descriptos, para el análisis de uranio y torio. Se miden los picos de 295,4 KeV y 352,0 KeV de ^{214}Bi .

Resultados y Discusión

Se han extractado algunos ejemplos de aplicación de las técnicas descriptas en el análisis de torio, uranio y radio en muestras geológicas.

En las primeras columnas de la Tabla II están incluidos los resultados para uranio en rocas graníticas efectuadas por los métodos de análisis por activación con neutrones epitérmicos y fluorimetría y los que se obtienen como uranio equivalente por medición de actividad natural de las muestras, empleando espectrometría gamma y contaje β - γ total. Se advierte en algunos casos diferencias, que deben atribuirse a las características de cada método, si se postula que no existe inhomogeneidad en las muestras. El método fluorimétrico, tal como se aplica en forma rutinaria en prospección geoquímica, proporciona datos acerca del contenido parcial de uranio en las muestras, pues se determina únicamente la fracción extraída luego de un ataque ácido débil, mientras que el análisis por activación brinda información sobre concentración total. Cuando se efectúa la conversión de la actividad total de la muestra a concentración de uranio equivalente las diferencias que se observan pueden ser causadas por: a) presencia de ^{40}K , b) presencia de torio, c) desequilibrio. Los tres factores pueden pesar separadamente o en forma simultánea, pero resultan particularmente importante los dos últimos, en relación a la determinación de eventual migración de uranio. Los datos obtenidos por espectrometría gamma de actividad natural y por empleo de análisis por activación para torio permiten resolver el problema. En la tabla mencionada pueden verse los resultados para radio, y la concentración teórica para radio en el equilibrio con uranio, de acuerdo a los resultados que para este último se obtienen por análisis por activación. Puede verse que cuando estos resultados coinciden, es decir, cuando la muestra está en equilibrio, los datos para uranio equivalente a radio son similares, dentro del error estadístico, a los obtenidos por análisis por activación. En esos casos, eventuales diferencias con los resultados para uranio equivalente por medición de actividad total, se deben a presencia de torio o potasio. Obviamente no hay coincidencia en los casos de desequilibrio entre uranio equivalente a radio y uranio determinado por análisis por activación. Se han incluido también los resultados para torio, efectuados por activación con neutrones epitérmicos. La presencia de este elemento resulta confirmada en todos los casos analizados.

Las tablas III y IV presentan respectivamente resultados obtenidos para uranio y torio por activación con neutrones predominantemente térmicos (9) y por espectrometría gamma de actividad natural de la muestra (10) sobre el mismo tipo de matriz. Resultan significativos las diferencias en la precisión de ambos métodos con respecto a los resultados obtenidos por análisis por activación con neutrones epitérmicos. Por aplicación de este método se logra mayor sensibilidad y menor dispersión estadística.

Conclusiones

La elección del método analítico para uranio depende fundamentalmente del objetivo del trabajo. En la prospección geoquímica se trata de establecer halos de dispersión del elemento, mediante el muestreo de materiales tales como agua, sedimentos aluviales, suelos y rocas, que permiten ubicar los centros donde el elemento ha sido movilizado. En este caso, resulta conveniente analizar el uranio extraído en un ataque ácido débil, como indicador de la fracción transportada. Si, en cambio, el objetivo es encontrar el contenido de uranio total de una roca, puede utilizarse fluorimetría luego de un ataque más riguroso de la muestra, o bien análisis por activación. Aunque el empleo de esta técnica representa más altos costos de realización y mayor tiempo requerido para la obtención de resultados, se encuentra una aplicación importante cuando se determinan no solo uranio, sino también torio y otros elementos asocia-

dos, en especial tierras raras, cuyo análisis por métodos químicos convencionales resulta muy engorroso, las que también pueden determinarse por activación epitérmica (11). De esta forma se reduce el costo por elemento en un análisis simultáneo, a la vez que se obtienen nuevos datos de importancia. Análisis multielementales en rocas graníticas han sido ya efectuados (12).

La determinación del estado de equilibrio radiactivo por espectrometría gamma de actividad natural aporta otra información valiosa que se agrega a la que puede obtenerse por el empleo del análisis por activación, en especial cuando se aplica a muestras de zonas donde se utilizan métodos radimétricos de prospección.

En las condiciones antes mencionadas, se considera aconsejable la inclusión de las técnicas radioanalíticas descritas en los programas de prospección por uranio de la Comisión Nacional de Energía Atómica, con el fin de complementar y ampliar los resultados que se obtienen por aplicación de los utilizados tradicionalmente.

Bibliografía

- 1- S.Amiel, Anal. Chem. 34, 1683 (1962)
- 2- A.A. Smales, Analyst. 77, 778 (1952)
- 3- G.G.Goles, E. Anders, Geoquim. Cosmoquim. Acta 26, 723 (1962)
- 4- G.L. Bate, J.R. Huizenga, Geoquim. Cosmoquim. Acta 27, 345 (1963)
- 5- E. Steinnes, D. Brune, Talanta 16, 1326 (1969)
- 6- M. Mantel, P. Sung-Tung, S.Amiel, Anal. Chem. 42, 267 (1970)
- 7- M. Mantel, S. Amiel, J. Radioanal. Chem. 26, 97 (1975)
- 8- D. Brune, D. Jirlow, Nukleonik 6, 242 (1964)
- 9- R.O. Korob, I.M. Cohen, M.I. Milá, Datos no publicados (1977)
- 10- H.C. Rocca, Datos no publicados (1973)
- 11- I.M. Cohen, XIV Sesiones Químicas Argentinas. Santa Fé, 16 al 20 de julio de 1978.
- 12- I.M. Cohen, R.O. Korob, Actas del VII Congreso Geológico Argentino. Neuquen, 9 al 15 de abril de 1978.

TABLA I

Nucleido	σ	I	Rcd	f ^{59}Fe	f ^{47}Ca	f ^{24}Na	f ^{42}K
^{239}Np	2.73	265	1.3	14.2	15.61	29.6	21.9
^{233}Pa	7.4	72.4	3.5	5.3	5.8	11.0	8.1
^{59}Fe	1.2	1.7	18.5				
^{47}Ca	0.25	0.32	20.3				
^{24}Na	0.53	0.35	38.5				
^{42}K	1.5	1.35	28.5				

TABLA II

MUESTRA N°	URANIO TOTAL A x A ppm	URANIO EQUIV. ESPECTROMET. Y ppm	URANIO EQUIV. ACTIV. TOTAL* ppm	URANIO "LABIL" FLUORIMETRIA* ppm	RADIO ESPECTROMET. Y ppm	RADIO CONC. EQUIV. ppm	TORIO A x A ppm
64	27.2 ± 0.8	35 ± 3	76.0	16.0	(1.2 ± 0.1) 10 ⁻⁵	(9.2 ± 0.3) 10 ⁻⁶	18 ± 1
95	6.2 ± 0.8	10 ± 3	49.0	2.9	(3.3 ± 0.9) 10 ⁻⁶	(2.1 ± 0.3) 10 ⁻⁶	32 ± 7
155	13.7 ± 0.8	12 ± 2	59.0	4.8	(4.2 ± 0.6) 10 ⁻⁶	(4.6 ± 0.3) 10 ⁻⁶	54 ± 2
191	42.1 ± 0.9	177 ± 6	154.0	33.0	(6.1 ± 0.2) 10 ⁻⁵	(1.42 ± 0.0.) 10 ⁻⁵	33 ± 2
209	16.0 ± 0.5	15 ± 2	57.0	10.5	(5.1 ± 0.6) 10 ⁻⁶	(5.4 ± 0.6) 10 ⁻⁶	44 ± 2

* Datos proporcionados por la Gerencia
de Exploración de Materias Primas (CNEA)

TABLA III

MUESTRA N°	URANIO TOTAL A x A ppm	TORIO A x A ppm
1	19 ± 4	693 ± 9
2	40 ± 4	176 ± 7
3	170 ± 30	1.800 ± 100
4	160 ± 20	2.100 ± 100
5	102 ± 4	130 ± 10
6	130 ± 3	570 ± 20
7	57 ± 7	370 ± 10
8	14 ± 2	240 ± 10
9	141 ± 4	60 ± 10
10	1.680 ± 40	6.500 ± 200
11	69 ± 6	570 ± 20
12	26 ± 5	250 ± 20
13	51 ± 8	3.850 ± 90
14	24 ± 3	220 ± 10

TABLA IV

MUESTRA N°	URANIO TOTAL RADIOMETRICO 63 Kev ^{234}Th ppm	TORIO RADIOMETRICO 583 Kev ^{208}Tl ppm
37.143	231 ± 20	114 ± 14
37.144	194 ± 20	108 ± 11
37.145	348 ± 30	235 ± 21
37.146	1.032 ± 65	114 ± 16
37.147	1.426 ± 90	104 ± 15