

# Análisis por activación neutrónica de muestras de una formación geológica de Cuba

G. Capote Rodríguez, B. Peña Fortes, R. Padilla Alvarez, A.I. Llanes Castro, G. Pérez Zayas\*, A. T. Hernández Rivero<sup>1</sup>, M. C. López Reyes<sup>2</sup>, S. Ribeiro Guevara<sup>3</sup>, J. Molina Insfrán<sup>4</sup>

**E**l 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.

En el trabajo se determinan 22 elementos en 9 muestras geológicas correspondientes al complejo de diques de composición ácida que intruye los esquistos gráfíticos micáceos y las cuarcitas de la Formación Cañada, desarrollado fundamentalmente en los cierres periclinales del anticlinal Victoria (Yac. de Wolframio Lela, Isla de la Juventud, Cuba)

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 durante tres campañas, en dos ocasiones (octubre de 1992 y noviembre de 1994) en el reactor de investigaciones del ININ de México, con un flujo de neutrones térmicos de  $10^{13}$  n.s<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup> y en una ocasión en el reactor nuclear del CAB (septiembre de 1994), con un flujo de

neutrones térmicos de  $6 \times 10^{12}$  n.s<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup>. Los resultados fueron procesados con el programa ACTAN en el CEADEN.

## Introducción

Por su elevada sensibilidad, aun en la variante instrumental, así como por una 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<sup>1,2,3,4,5,6</sup>

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 de su evolución o diferenciación<sup>7</sup>.

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

\* Centro de Estudios Aplicados al Desarrollo Nuclear (CEADEN), La Habana, Cuba.

<sup>1</sup>Centro de Isótopos (CENTIS), La Habana, Cuba

<sup>2</sup>Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), México, México.

<sup>3</sup>Centro Atómico Bariloche (CAB), San Carlos de Bariloche, Argentina.

<sup>4</sup>Universidad Nacional de Asunción (UNA), Asunción, Paraguay.

El objetivo del presente trabajo consistió en la determinación mediante AAN instrumental de la composición elemental de 9 muestras geológicas, las cuales fueron seleccionadas como representativas del fenómeno por investigar, dentro de la región 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, lo cual es un primer paso muy necesario en el estudio de la ocurrencia de yacimientos uraníferos en los territorios de la Isla de la Juventud.

## *Materiales y métodos*

### *Materiales de referencia*

Se aplicó el AAN relativo para lo cual se utilizó la muestra patrón de referencia (MPR) SOIL-7<sup>8</sup>, certificada por el OIEA con la colaboración de diferentes laboratorios. La MPR SOIL-7 tiene certificados alrededor de 50 elementos, entre ellos la mayoría de los ETR. Para la comprobación de la exactitud de los resultados se utilizó como analito de composición conocida la MPR SL-1.

### *Muestras*

Fueron analizadas 9 muestras geológicas, en las cuales se determinaron 22 elementos, entre ellos 9 ETR.

Las muestras son resultado de un estudio pronóstico para la determinación de la prospectividad uranífera en el territorio de la Isla de la Juventud. 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 gráfítico-micáceos-cuarzosos y las Cuarzitas sericíticas-biotítico-bimicáceas y Esquistos de la formación Cañada (edad: Jurásico inferior y medio?)<sup>9</sup>. Las rocas de

estas formaciones son intruidas por una serie de diques riolíticos y en ocasiones por Lamprófidos (edad relativa: Eoceno). Estos son de composición media a ácida, tratándose de cuerpos intrusivos subvolcánicos, correspondientes a rocas hipabisales de profundidad media a somera<sup>10</sup>.

Según las investigaciones realizadas en el marco de los estudios de pronóstico, las rocas fueron descritas como se reporta en el Cuadro 1.

**Cuadro 1.** Clasificación de las muestras.

	Denominación original	Tipo de roca
<b>MI</b>	P-6	Riolitodacita
<b>MII</b>	P62-65.0/3	Dacita
<b>MIII</b>	P56A-149/4	Riolitodacita
<b>MIV</b>	P56A-161/2	Riolita
<b>MV</b>	I-1291-3	Dacita
<b>MVI</b>	I-1291-8	Riolita
<b>MVII</b>	I-1291-9	Riolita
<b>MVIII</b>	I-1291-5	Riolitodacita
<b>MIX</b>	I-1291-6	Riolita

### *Régimen de irradiación*

Con el objetivo de determinar el mayor número posible de elementos se realizaron dos regímenes de irradiación medición:

1. Tiempo de Irradiación (ININ-40 horas en 1992, 30 h en 1994, CAB 8h en 1994), con flujos de neutrones térmicos de  $1,3 \times 10^{13} \text{ n.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  y  $6 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ , respectivamente.
2. Tiempos de enfriamiento: 10 d, 5-12 d y 5-7 d respectivamente para la primera medición, y 110d, — y 100-110 d respectivamente para la segunda medición.

Las irradiaciones fueron realizadas en el reactor TRIGA MARK III de 1 MW de potencia del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) de México y en el reactor nuclear RA-6 de 0,5 MW del CAB, Argentina.

La irradiación se realizó utilizando un contenedor de 10 cm de largo por 1 cm de diámetro en el cual se colocaron aproximadamente 10 muestras y las 2 muestras de las MPR.

Se pesaron alrededor de 50-250 mg de la MPR, así como del resto de las muestras geológicas. Se empacaron en una lámina de Al metálico y posteriormente se introdujeron en el contenedor.

### Medición de las muestras y procesamiento de datos

Los espectros gamma fueron registrados en los siguientes sistemas espectrométricos:

1. ININ que incluye un HPGe detector de 60 cm<sup>3</sup> de volumen efectivo y una resolución energética de 2,7 KeV para el fotopico de 1332,50 KeV del <sup>60</sup>Co, conectado a un sistema automatizado ADC NUCLEUS II de 8192 canales y acoplado a una IBM-PC.
2. CAB, que incluye un HPGe detector con resolución energética de 1,8 KeV para el fotopico de 1332,50 KeV del <sup>60</sup>Co, acoplado a un AMC 4096 canales acoplado a PC.

Las condiciones de registro así como las reacciones y fotopicos utilizados para la determinación de cada elemento se muestran en el Cuadro 2.

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

**Cuadro 2.** Datos nucleares<sup>11</sup> y condiciones de registro. Ciclos: 1- tenf: 5 - 12 d, 2 - tenf: 100 -110 d

Elemento	T <sub>1/2</sub>	Reacción	Fotopicos (keV)	Ciclos
Sc	83,8 d	<sup>45</sup> Sc(n,g) <sup>46</sup> Sc	889,2 1120,5	1,2
Cr	27,7 d	<sup>50</sup> Cr(n,g) <sup>51</sup> Cr	320,1	1,2
Fe	44,5 d	<sup>58</sup> Fe(n,g) <sup>59</sup> Fe	192,5 1099,2 1291,6	1,2
Co	5,27 a	<sup>59</sup> Co(n,g) <sup>60</sup> Co	1173,2 1332	2
Zn	244 d	<sup>64</sup> Zn(n,g) <sup>65</sup> Zn	1115,5	1,2
Rb	18,7 d	<sup>85</sup> Rb(n,g) <sup>86</sup> Rb	1076,6	1
Sb	60,2 d	<sup>123</sup> Sb(n,g) <sup>124</sup> Sb	602,7 1690,9	1,2
Cs	2,06 a	<sup>133</sup> Cs(n,g) <sup>134</sup> Cs	604,7 795,8	2
Ba	11,8 d	<sup>130</sup> Ba(n,g) <sup>131</sup> Ba	216,496	1
La	1,68 d	<sup>139</sup> La(n,g) <sup>140</sup> La	328,8 487,815 1596,4	1
Ce	32,5 d	<sup>140</sup> Ce(n,g) <sup>141</sup> Ce	145,4	1,2
Nd	11,0 d	<sup>146</sup> Nd(n,g) <sup>147</sup> Nd	91,1,531	1
Sm	1,94 d	<sup>152</sup> Sm(n,g) <sup>153</sup> Sm	103,2	1
Eu	13,6 a	<sup>151</sup> Eu(n,g) <sup>152</sup> Eu	121,7 778,9 1408,1	1,2
Gd	242 d	<sup>152</sup> Gd(n,g) <sup>153</sup> Gd	103,2	2
Tb	72,3 d	<sup>159</sup> Tb(n,g) <sup>160</sup> Tb	298,6 879,3 1177,9	1,2
Yb	32,0 d	<sup>168</sup> Yb(n,g) <sup>169</sup> Yb	177,2 197,9	1,2
Lu	6,71 d	<sup>176</sup> Lu(n,g) <sup>177</sup> Lu	113,0 208,4	1
Hf	42,4 d	<sup>180</sup> Hf(n,g) <sup>181</sup> Hf	133,2 482,1	1,2
Ta	115 d	<sup>181</sup> Ta(n,g) <sup>182</sup> Ta	67,8 100,1 1189,1 1221	1,2
Th	27,0 d	<sup>232</sup> Th(n,bg) <sup>233</sup> Pa	300,1 311,9	1
U	2,36 d	<sup>238</sup> U(n,bg) <sup>239</sup> Np	228,2 277,6	1

**Cuadro 3.** Resultados obtenidos. Contenidos en  $\mu\text{g/g}$ .

Elto	M-I	M-II	M-III	M-IV	M-V	M-VI	M-VII	M-VIII	M-IX
Sc	7,5	9,1	2,4	6,1	11	6,3	10,5	15	8,4
Cr	55	85	64	208	16	45	34	280	18
Fe(%)	3,03	3,65	2,59	5,55	2,2	0,57	3,0	1,0	4,1
Co	10,9	16,7	8,7	19	-	0,6	3,4	10	11,3
Zn	86	71	22	-	-	-	-	-	-
Rb	120	180	230	540	390	130	104	71	-
Sb	1,4	1,4	0,9	2,3	6,5	2,4	12	5,5	3,5
Cs	7,8	11,4	8,1	30	7,9	1,1	2,2	2,9	1,5
Ba	500	400	350	553	300	250	138	260	150
La	36	35	46	62	155	4,9	43	37	6,2
Ce	82	76	130	116	230	11	83	73	16
Nd	43	27	34	46	123	13	40	32	10
Sm	6,9	4,6	5,6	6,3	18	1,5	4,3	5,6	2,1
Eu	1,4	0,7	1,1	1,0	1,7	0,4	0,7	1,2	0,3
Gd	11	7	9	-	-	-	-	-	-
Tb	1,0	0,5	0,6	-	1,6	-	-	1,0	-
Yb	3,5	2,6	3,2	2,3	3,0	0,7	1,2	2,5	2,4
Lu	0,4	0,26	0,4	0,39	0,4	0,16	0,7	0,38	0,26
Hf	6,8	4,9	5,9	5,2	4,0	4,0	4,7	7,2	4,0
Ta	4,7	2,2	4,7	1,4	1,5	0,6	1,8	1,3	1,1
Th	31	38	87	61	30	13	34	22	32
U	4,8	2,8	15	29	11	2,3	11	7,0	10

### Resultados y discusión

En el Cuadro 3 se presentan los resultados obtenidos por AANI en las 9 muestras geológicas estudiadas. La exactitud fue evaluada analizando una MPR (SL-1).

En el Cuadro 4 se muestran los valores obtenidos para 10 réplicas (10 contenedores 1 SOIL-7 y 1 SL-1 en c/u). En otro trabajo anterior<sup>13</sup> se compararon 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 el 15%. Los resultados de las determinaciones de ETR se dan en la Figura 1 y se analizan más adelante.

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 por ciento de error aceptable y utilizando solamente alrededor de 50 mg de muestra.

### Análisis del comportamiento de los elementos trazas y los ETR

A partir de los resultados obtenidos, 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<sup>14</sup>.

Antes de proseguir con el análisis es necesario consignar que en el caso de los diagramas binarios se trabajó con un

**Cuadro 4.** Exactitud y reproducibilidad al analizar la MPR SL-1 vs la MPR SOIL-7 (n=10, contenidos en mg/g)

Elem.	Certific.	Exper.	Repr(%)	Exact(%)
Sc	17(1)	17(1)	5,9	<2
Cr	104(9)	101(10)	1,0	2,9
Fe (%)	6,74(17)	6,7(1)	1,5	0,6
Co	20(2)	22(2)	9,1	9,1
Zn	223(10)	219(20)	8,9	1,8
Rb	113(11)	112(20)	17,7	0,89
Sb	1,3(1)	1,5(1)	7,7	15,4
Cs	7,0(9)	7(1)	14,3	<5
Ba	639(53)	711(160)	25	11,3
La	53(3)	50(2)	3,8	5,7
Ce	117(17)	111(10)	9,0	6,0
Nd	44(3)	56(8)	18	27
Sm	9,3(5)	9,3(4)	4,3	<5
Eu	1,6(*)	2,1(4)	25	31(*)
Tb	1,4(*)	1,2(4)	28	14(*)
Yb	3,4(6)	3,4(4)	11,8	<5
Lu	0,54(*)	0,5(1)	18,5	7,4(*)
Hf	4,2(6)	4,8(5)	11,9	14
Ta	1,6(*)	1,6(2)	12,5	<5(*)
Th	14(1)	16(2)	14,3	14,3
U	4,0(3)	4,1(5)	12,5	2,5

número reducido de muestras (9), 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, Ta y La. La mayoría de los casos muestran existencia de pendientes positivas, lo que 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<sup>15</sup> y coincide con lo planteado en la literatura consultada <sup>16</sup>.

En el caso del Cs, Sb y Hf el fenómeno no se comporta de igual manera, lo cual es achacable al escaso número de muestras en el análisis.

En la relación del Th con el Sc, Cr, Co y Fe 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 Fe <sup>7</sup>. 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 <sup>17</sup>, justificándose además lo planteado acerca del carácter fuertemente incompatible de los elementos Th, U, Rb, Ta y La, así como el carácter compatible para etapas anteriores de cristalización de los elementos Sc, Co y Fe <sup>7</sup>.

Del análisis de la figura 1 se puede plantear que la misma corresponde a la asociación completa planteada por Goldschmidt y Thomassen (1924) <sup>15</sup>, 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 600 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 <sup>7</sup>.

En todas las curvas se observa una anomalía negativa en el Eu, lo que puede estar relacionado con la presencia de fases del tipo plagioclasas cristalizadas en estadios anteriores <sup>7</sup>, 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.

El gráfico representado en la Figura 1 es semejante a los obtenidos para otras zonas del mundo donde se han hecho estudios en rocas volcánicas y su probabilidad como fuentes de mineralización radiactiva. <sup>17</sup>

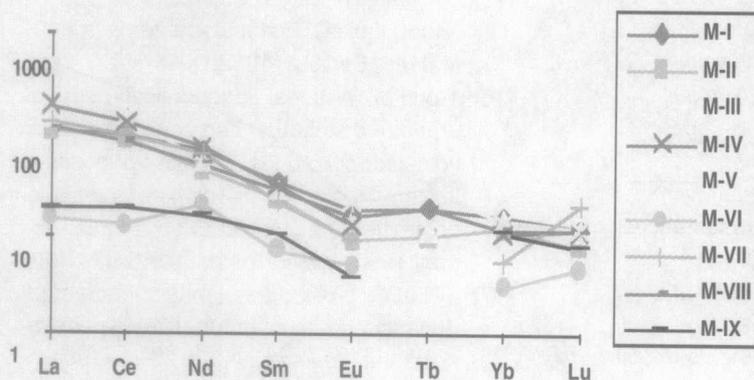


Figura 1. Diagrama de distribución de los ETR normalizados según los contenidos de los condritos

## Conclusiones

La utilización del AANI permitió la determinación exacta y con elevada sensibilidad de 22 elementos incluyendo 9 ETR y otros elementos trazas, lo cual

posibilitó arribar a las siguientes conclusiones:

- 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, Ta y La, así como por el empobrecimiento relativo en elementos más compatibles con etapas anteriores de la cristalización como son: Sc, Co, Fe.
- 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 responsables de la existencia de anomalías negativas de Eu, lo cual permite acercarnos a las características del proceso de formación esbozado en la conclusión anterior.
- 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.
- Resulta conveniente continuar la investigación aumentando el número de muestras en estudio, ampliándola 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.

## Referencias

- [1] Bobrov V.A. et al "Raspredeleniye redkozemelnikh elementov v glauconitakh v svyazi s vozrastom y fatsialnoy zonalnostiu vmeshaiushikh otlozheniy" in "Mikroelementi kak indikator geologicheskikh protsesov", Novosibirsk 1982, pp 96-106.
- [2] Hoffman E. L.. The role of INAA as compared to conventional methods of Analysis for Geological Samples in Canada. IAEA-TECDOC-435. Vienna, p. 129-141, 1987.
- [3] Kolesov G.M. International Workshop on Modern Trends in Activation Analysis in JINR, Dubna, 26-28 june 1988 (in russian)<sup>456</sup>
- [4] Macrygina V. A., Parjomenko V. C. Microelementy v zonalnykh metamorficheskikh kompleksakh. "Microelementy kak indicatory geologicheskikh protsesov". Novosibirsk, p. 40-58. 1982.
- [5] Rosenberg B., Lipponen M., Vanska L. Neutron Activation Analysis of geological samples in free competition- A case History from Finland, IAEA-TECDOC-435. Vienna, p 219-230. 1987.
- [6] Terakado Y., Fujitani T., Takada J.. Precise determination of rare earth elements in rocks by neutron activation analysis. *Journal of Radianalytical and Nuclear Chemistry Articles*. Vol. 129, Nº 1, p.23-31, January 1989.
- [7] Lopez Ruiz J., Cebria Gomez J. M. Geoquímica de los procesos magmáticos. Editorial Rueda, Madrid. 1990.
- [8] Pszonicki L., Hanna A. N., Suschny O. Report on intercomparison IAEA/ soil 7 of the determination of trace elements in soil. International Atomic Energy Agency. Vienna, May 1984.
- [9] Garapko I. Informe final de levantamiento geológico escala 1:100000 en la Isla de Pinos. Archivo Centro Nacional Fondo Geológico. La Habana, 1974.
- [10] Ardeer S. Informe final de búsqueda evaluativa de Wolframio en el yacimiento Lela y sus flancos. Archivo Centro Nacional Fondo Geológico. La Habana, 1986.
- [11] Mednis I. V. Gamma-izluchenie radionuclidov, primeniemyj v neitronno-aktivacionnom analize. Spravochnik. Riga. "Zinatne". 1987.
- [12] Pérez Sanchez R., Capote Noy 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] Padilla Alvarez R., Capote Rodriguez G., Perez Machado E.. Determinación de la composición química de peloides naturales utilizados en el tratamiento médico de varias afecciones. *Nucleus* 18, 1995, La Habana ,Cuba.
- [14] Cebria Gómez J. M. y López Ruiz J..TRAZAS. 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.
- [15] Sahama Th. G. y Rankama K. D.. "Geoquímica". Editorial Aguilar S. A. Málaga, España. 1962.
- [16] Treuil M.. A global geochemical model of uranium distribution and concentraion in volcanic rock series. Uranium deposits in volcanic rocks. *Proceedings of a technical committee meeting*. El Paso, Texas, 2-5 april 1984. IAEA, Vienna, p. 53-67, 1985.
- [17] Millan G. Geología del macizo metamórfico de la Isla de la Juventud. *Ciencias de la tierra y el espacio*. Nº 3, p. 3-21, 1981.