

**MINEROPAR**

Minerais do Paraná S. A.

COMPARAÇÃO ANALÍTICA INTERLABORATORIAL PARA LANTANÍDEOS

OTAVIO AUGUSTO BONI LICHT

CURITIBA  
1987

160  
16994

**COMPARAÇÃO ANALÍTICA INTERLABORATORIAL PARA LANTANÍDEOS****I - INTRODUÇÃO**

A partir das discrepâncias verificadas entre dosagens de lantanídeos, via espectrometria de plasma ICP, realizadas pelo laboratório da GEOSOL, Geologia e Sondagens, de Belo Horizonte e pelos laboratórios da Mitsubishi Co. Japão, a MINEROPAR sentiu necessidade de cotejar resultados analíticos obtidos a partir de diferentes métodos analíticos e por vários laboratórios nacionais.

Foram para tanto, selecionados os laboratórios do Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares - IPEN, em São Paulo, os laboratórios das Empresas Nucleares Brasileiras-NUCLEBRÁS em Belo Horizonte e em Poços de Caldas, o laboratório da Geosol, em Belo Horizonte e o laboratório da Nuclebrás de Monazita e associados Ltda, NUCLEMON, em São Paulo.

A dosagem dos elementos denominados de Terras Raras ou Lantanídeos, é reconhecidamente uma das grandes dificuldades da química instrumental. Tais dificuldades dizem respeito principalmente aos baixos teores principalmente naqueles elementos denominados de Terras Raras pesadas (peso atômico maiores que o do Gd). Sabe-se também que a reproduutividade analítica cai de maneira radical à medida em que nos aproximamos dos denominados limites inferiores de detecção dos métodos empregados.

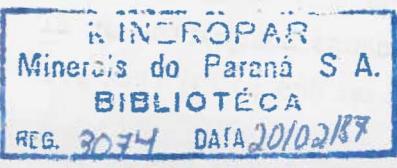
**II - METODOLOGIA**

Foram selecionadas para teste, pelo geólogo Donaldo Cordeiro da Silva, quatro amostras de rocha, do carbonatito da Barriga do Itapiroaú. Três delas (DC-1183, DC-1174 e DC-1277) do Furo IT-05 e a quarta (DC-1710) do Alvo 2. Tais amostras com teores bastante contrastantes em TR totais DC-1710 ( $TR \pm 14\%$ ), DC-1183 ( $TR \pm 4\%$ ), DC-1174 ( $TR \pm 1,5\%$ ) e DC-1277 ( $TR \pm 0,4\%$ ), foram pulverizadas em moinho de mandíbulas na fração menor que 200 mesh, homogeneizadas e quarteadas em quarteador tipo Jones. Cada alíquota de cerca de 150g foi enviada a um dos laboratórios



Registro n. 3074

Biblioteca/Mineropar



selecionados. Estes tiveram pleno conhecimento de que se tratavam de amostras para testes de qualidade analítica, e que os resultados seriam consolidados em relatório e este, enviado a cada um dos participantes. Os métodos analíticos selecionados em cada laboratório são os abaixo listados sendo a marcha analítica, a de cada laboratório.

Laboratório	Métodos analíticos
IPEN	Ativação Neutrônica Instru mental
Nuclebrás - Poços de Caldas	Espectrometria de plasma ICP. Gravimetria
Nuclebrás - Belo Horizonte	Espectrometria de Energia de Raios X
Geosol	Espectrometria de Plasma ICP Espectrometria Emissão Óti ca
Nuclemon	Espectrometria de fluores cência de Raios X Polarografia Gravimetria
IPEN	Determinou através de ativação neutrônica instrumen tal, os seguintes elementos : La,Ce,Nd,Pr,Sm,Eu,Tb,Yb e Lu. Adicio nalmente foram solicitados Sc,Th e U, os quais não serão aqui abor dados.

Para o conjunto de análises, foram realizadas no mí  
nimo 3 determinações, no caso do Lu nas amostras DC-11710 e DC-1277, e no máximo 7 determinações nos casos de Ce na amostra DC-1174 e DC-1277, do La na amostra DC-1277, do La na amostra DC-1277, do Sm na amostra DC-1174 e do Eu nas amostras DC-1183 e DC-1277.

As precisões analíticas na maior parte dos casos são melhores que  $\pm 10\%$  com exceção de :

- Amostra DC-1710: Pr  $\pm 17\%$ ; Nd  $\pm 16\%$  e Sm  $\pm 11\%$
- Amostra DC-1883: Pr  $\pm 13\%$
- Amostra DC-1183: Pr  $\pm 11\%$

**Nuclebrás - Belo Horizonte**

Determinou através do método de espectrometria de energia de raios x, os seguintes elementos Ce, Nd, Pr, Sm, Gd, Eu, La, todos expressos sob forma de óxidos, e em %. A incerteza experimental é da ordem de 10%.

**Nuclebrás - Poços de Caldas**

Determinou, através do método de espectrometria de plasma ICP, os seguintes elementos expressos em % e sob forma de óxidos : Ce, La, Eu, Gd, Sm, Nd, Y. Também determinadas TR totais por gravimetria.

**Geosol**

Determinou através do método de espectrometria de plasma ICP, os seguintes elementos expressos sob a forma de óxidos e em %:

La, Ce, Nd, Pr, Gd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Yb, Tm, Lu.

Determinou através de espectrometria de emissão óptica, os seguintes elementos expressos sob forma de óxidos : La, Ce, Nd, Pr, Sm, Gd, Yb e Y.

**Nuclemon**

Determinou através do método de espectrometria de fluorescência de raios x, os seguintes elementos expressos sob forma de óxidos e em % : La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Y e Th. Através de polarografia determinou Eu.

Tais determinações foram realizadas apenas na amostra DC-1710, o que impossibilitou a utilização dos resultados deste laboratório nas diversas faixas de TR totais das quatro amostras do lote.

Determinou ainda TR totais nas quatro amostras pelo método de gravimetria.



### III - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Os resultados são apresentados como anexos sob forma de tabelas e de gráfico.

Em virtude das diferenças existentes nos boletins analíticos, visto que os laboratórios reportaram os teores de óxidos e um deles sob a forma de elementos, e ainda, alguns expressaram os resultados em % e outros em ppm, foi necessário uma padronização dos resultados. Esta padronização é apresentada nas tabelas anexas.

A Tabela 1 apresenta os resultados tais como foram recebidos dos laboratórios.

A Tabela 2 apresenta os resultados transformados a ppm.

A Tabela 3 apresenta os resultados convertidos a elemento e expressos em ppm.

A Tabela 4 apresenta os resultados normalizados pelos teores dos condritos, segundo Evensen e col (1978).

A Tabela 5 apresenta os mesmos dados da Tabela 4, porém transformados a seus logarítmicos na base 10.

A Tabela 6 apresenta as dispersões expressas em % de cada determinação, em relação à média obtida pelas determinações nos vários laboratórios.

A Tabela 7 apresenta as dispersões expressas em %, para cada determinação, em relação aos teores reportados pelo IPEN (A.N.I.) e considerado como método de maior exatidão dentre os empregados.

São ainda apresentados os seguintes grupos de gráficos construídos a partir dos valores acima citados.

Grupo 1 - Gráficos dos valores normalizados segundo os condritos, para cada amostra e cada laboratório e métodos analíticos.

Grupo 2 - Gráficos que mostram a dispersão percentual de cada determinação em ppm, em relação à média das determinações para cada amostra.

Grupo 3 - Gráficos que mostram a dispersão percentual de cada determinação em ppm, em relação aos resultados do IPEN.

Grupo 4 - Gráficos que comparam as determinações nas quatro amos-

tras, obtidas em cada laboratório e pelos vários métodos analíticos, com os teores normalizados segundo os condritos.

Grupo 5 - Gráficos que comparam métodos e laboratórios para cada amostra, com os teores normalizados segundo os condritos.

#### IV - RESULTADOS OBTIDOS

- 1 - Pelas características próprias dos elementos e dos métodos analíticos, nem todos os lantanídeos foram determinados em todas as amostras e em todos os laboratórios, o que dificultou em parte as comparações e avaliação do teste.
- 2 - Observa-se a partir dos gráficos dos teores normalizados segundo os condritos, que as quatro amostras apresentam comportamento semelhante e uma distribuição homogênea dos elementos da série. Isto significa condições geológicas, tanto de formação quanto epigenéticas semelhantes para as quatro amostras, o mesmo significando o traçado retilíneo dos gráficos, não se apresentando quaisquer anomalias (positivas ou negativas, principalmente do Eu).
- 3 - Observa-se que as alíquotas submetidas ao teste, são homogêneas e comparáveis. Tal homogeneidade de amostragem foi facilitada sobremaneira pela mineralogia dos lantanídeos nas amostras, composta principalmente por sincrysita e bastnaesita (Cordeiro da Silva, com verb.).
- 4 - Apesar de ter sido considerado como o mais exato dos métodos empregados, a ativação neutrônica instrumental, apresentou nas amostras DC-1183 e DC-1174 dois desvios positivos bastante significativos para o Yb, os quais causaram uma provável falsa anomalia para este elemento nas duas amostras consideradas.
- 5 - Quando comparados com outros laboratórios, os resultados de Pr da Geosol (ICP), apresentaram problemas dos desvios positivos. Tais desvios são também visíveis na análise de Pr via E.O.E. do mesmo laboratório. Tal fato deve-se provavelmente à inadequação do padrão utilizado pela GEOSOL.

- 6 - Os resultados de La, Ce e Nd para todos os laboratórios e por todos os métodos, são aceitáveis, dispersando-se menos de 19% em torno da média.
- 7 - A partir do Pr, começam a surgir os problemas de dispersões mais acentuadas. Tais variações, são totalmente aleatórias tanto quando se consideram faixas de teores (amostras) quanto se consideram laboratórios ou métodos analíticos.  
No entanto, dispersões extremamente acentuadas são observadas nos laboratórios da Nuclebrás Poços de Caldas (ICP) e Geosol (ICP), as quais em alguns casos ultrapassaram os 50%.
- 8 - Com relação ao Yb, as comparações ficaram prejudicadas visto a observação 4 acima.



## V - CONCLUSÕES

- 1 - O teste aqui reportado, foi de grande utilidade tanto para a MINEROPAR quanto para os laboratórios envolvidos, os quais terão condições de adequar metodologias analíticas com base em alíquotas conhecidas e compostas de matérias naturais e não sintéticas.
- 2 - O laboratório da Geosol deve rever seu padrão da Pr visto as determinações deste elemento, nos dois métodos analíticos utilizados por aquele laboratório apresentarem discrepâncias tanto de comportamento dos elementos normalizados com relação aos condritos.
- 3 - O laboratório do IPEN deve revidar seu padrão de Yb pelos mesmos motivos enunciados para a Geosol no item 2. acima.
- 4 - De modo geral, os laboratórios envolvidos no teste, apresentam resultados utilizáveis em estudos de petroquímica de lantanídeos, no que diz respeito aos padrões de comportamento geológico.
- 5 - No que concerne aos teores absolutos e sua utilização em geologia econômica e na avaliação e dimensionamento de jazimentos de lantanídeos, o teste aqui reportado mostrou que:
  - a) - os laboratórios devem investir em pesquisa para melhorar suas exatidões e precisões;
  - b) - os laboratórios devem capacitar-se na dosagem das denominadas terras raras pesadas, visto que todos os envolvidos no teste, apenas a Geosol através de plasma ICP é capaz de determinar todos os lantanídeos, com excessão do Tb.
- 6 - A observação 5b. acima, é de maior importância por várias razões. A mais importante delas, relaciona-se ao valor elevado que possuem as TR pesadas e os teores inversamente reduzidos em que se apresentam na natureza, mesmo em amostra de minérios. Por este motivo, impressões analíticas podem conduzir a uma super ou sub-avaliação de determinado jazimento.
- 7 - As conclusões acima, encontram-se embasadas nos resultados reportados pelos laboratórios envolvidos e manipulados para confecção deste relatório. Para maior clareza, são anexadas cópias

# MINEROPAR

Minerais do Paraná S.A.

f1. 08

dos boletins analíticos recebidos pela MINEROPAR:

Curitiba, 11 de fevereiro de 1987.

Geol. OTAVIO A. BELICHT

## ANALISES DE TERRAS RARAS EM VARIOS LABORATORIOS E POR DIVERSOS METODOS ANALITICOS

## AMOSTRAS DE CARBONATITO DA BARRA DO ITAPIRAPUA, PR

## DADOS TRANSFORMADOS A ELEMENTO ( ppm )

LABORATORIO	METODO ANALITICO	AMOSTRA	La	Ce	Nd	Pr	Sr	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
GEOSOL	PLASMA ICP (ppm)	DC-1710	41501,5348	54750,2783	13700,2743	5418,8048	1585,0293	285,8623	808,6066	N.A.	265,7489	41,9031	64,7136
GEOSOL	PLASMA ICP (ppm)	DC-1183	14593,2810	14961,0390	2953,5322	1509,6838	314,7637	61,3179	220,3713	N.A.	97,5865	10,4758	20,1137
GEOSOL	PLASMA ICP (ppm)	DC-1174	4302,5239	6216,6976	2572,0165	960,1059	539,8413	139,9085	394,7597	N.A.	171,6476	18,3326	27,9843
GEOSOL	PLASMA ICP (ppm)	DC-1277	758,8677	1147,3098	524,6914	230,0944	71,5764	18,1363	47,7182	N.A.	20,9114	2,3570	4,1102
NUCLEBRAS-POCOS	PLASMA ICP (ppm)	DC-1710	51671,2142	54916,5121	15775,0343	N.A.	781,7531	207,2718	303,6613	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
NUCLEBRAS-POCOS	PLASMA ICP (ppm)	DC-1183	15092,0873	14174,3970	3069,2730	N.A.	189,7206	38,8635	130,1406	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
NUCLEBRAS-POCOS	PLASMA ICP (ppm)	DC-1174	4075,7162	5936,9202	2709,1907	N.A.	241,4626	94,9996	130,1406	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
NUCLEBRAS-POCOS	PLASMA ICP (ppm)	DC-1277	656,5484	1038,9610	522,9767	N.A.	35,3570	10,3636	27,7633	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
GEOSOL	E.O.E. (ppm)	DC-1710	44338,3356	51948,0519	13717,4211	5793,7428	1724,7327	N.A.	780,8433	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
GEOSOL	E.O.E. (ppm)	DC-1183	16200,5457	14842,3006	3257,8875	1738,1228	<50	N.A.	190,8728	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
GEOSOL	E.O.E. (ppm)	DC-1174	4948,4297	6530,6122	2914,9520	1158,7486	603,6564	N.A.	399,0977	N.A.	N.A.	N.A.	1
GEOSOL	E.O.E. (ppm)	DC-1277	937,9263	1113,1725	685,8711	<50	<50	N.A.	<10	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
NUCLEBRAS-B.H.	ESPEC.ENERG.RAIOS X (ppm)	DC-1710	48686,9031	50552,8757	17575,4458	6621,4203	1034,8396	N.A.	451,1539	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
NUCLEBRAS-B.H.	ESPEC.ENERG.RAIOS X (ppm)	DC-1183	16115,2797	15807,0501	3257,8875	1324,2811	232,8389	60,4543	104,1124	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
NUCLEBRAS-B.H.	ESPEC.ENERG.RAIOS X (ppm)	DC-1174	4263,3015	6382,1892	2829,2181	744,9098	508,7961	138,1812	355,7175	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
NUCLEBRAS-B.H.	ESPEC.ENERG.RAIOS X (ppm)	DC-1277	767,3943	1187,3840	600,1372	165,5355	60,3656	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
IPEN	ATIV.NEUTR.INSTRUM.	DC-1710	46400,0000	51000,0000	15100,0000	4465,0000	1117,0000	285,0000	N.A.	61,1000	N.A.	N.A.	N.A.
IPEN	ATIV.NEUTR.INSTRUM.	DC-1183	16900,0000	16310,0000	3360,0000	1066,0000	243,2000	57,9300	N.A.	20,3000	N.A.	N.A.	N.A.
IPEN	ATIV.NEUTR.INSTRUM.	DC-1174	4060,0000	6280,0000	2800,0000	657,0000	487,0000	174,0000	N.A.	47,9000	N.A.	N.A.	N.A.
IPEN	ATIV.NEUTR.INSTRUM.	DC-1277	778,0000	1139,0000	574,0000	169,7000	74,6000	17,9600	N.A.	4,0200	N.A.	N.A.	N.A.

## DISPERSAO PERCENTUAL EM RELACAO AO IPEN

LABORATORIO	METODO ANALITICO	AMOSTRA	La	Ce	Nd	Pr	Sr	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
GEOSOL ICP	PLASMA ICP (ppm)	DC-1710	-10,5570	7,3535	-9,2697	21,3618	41,9006	,3026					-1
GEOSOL	PLASMA ICP (ppm)	DC-1183	-13,6492	-8,2708	-12,0973	41,6214	29,4259	5,8483					-7
GEOSOL	PLASMA ICP (ppm)	DC-1174	5,9735	-1,0080	-8,1423	46,1348	10,8504	-19,5928					-6
GEOSOL	PLASMA ICP (ppm)	DC-1277	-2,4592	,7296	-8,5904	35,5889	-1,0531	,9815					-3
NUCLEBRAS-POCOS	PLASMA ICP (ppm)	DC-1710	11,3604	7,6794	4,4704		-29,7446	-27,2731					
NUCLEBRAS-POCOS	PLASMA ICP (ppm)	DC-1183	-10,6977	-13,0938	-8,6526		-21,9899	-32,9131					
NUCLEBRAS-POCOS	PLASMA ICP (ppm)	DC-1174	,3871	-5,4631	-3,2432		-50,4184	-45,4025					
NUCLEBRAS-POCOS	PLASMA ICP (ppm)	DC-1277	-18,6107	-8,7831	-8,8891		-52,6045	-42,2963					
GEOSOL	E.O.E. (ppm)	DC-1710	-1,4432	1,8589	-9,1562	29,7591	51,4076						-1
GEOSOL	E.O.E. (ppm)	DC-1183	-1,1388	-8,9988	-3,0391	63,0609							-6
GEOSOL	E.O.E. (ppm)	DC-1174	21,8086	3,9906	4,1054	76,3696	23,9541						-6
GEOSOL	E.O.E. (ppm)	DC-1277	20,5561	-2,2676	19,4997								-
NUCLEBRAS-B.H.	ESPEC.ENERG.RAIOS X (ppm)	DC-1710	1,9287	14,8096	16,3937	48,2961	-7,3555						
NUCLEBRAS-B.H.	ESPEC.ENERG.RAIOS X (ppm)	DC-1183	-1,6433	-3,0837	-3,0391	24,2293	-1,2603	4,3574					
NUCLEBRAS-B.H.	ESPEC.ENERG.RAIOS X (ppm)	DC-1174	5,0074	1,6272	1,0435	13,3805	4,4756	-20,5855					
NUCLEBRAS-B.H.	ESPEC.ENERG.RAIOS X (ppm)	DC-1277	-1,3632	4,2479	4,5535	-2,4540	-19,0809						
IPEN	ATIV.NEUTR.INSTRUM.	DC-1710	,0000	,0000	,0000	,0000	,0000	,0000	,0000	,0000			
IPEN	ATIV.NEUTR.INSTRUM.	DC-1183	,0000	,0000	,0000	,0000	,0000	,0000	,0000	,0000			
IPEN	ATIV.NEUTR.INSTRUM.	DC-1174	,0000	,0000	,0000	,0000	,0000	,0000	,0000	,0000			
IPEN	ATIV.NEUTR.INSTRUM.	DC-1277	,0000	,0000	,0000	,0000	,0000	,0000	,0000	,0000			

	Tm	Lu
0767	7,0046	2,2863
2890	1,7512	,6155
5383	3,5023	1,1432
9859	,6479	,3254
	N.A.	N.A.
9549	N.A.	N.A.
7819	N.A.	N.A.
1729	N.A.	N.A.
3910	N.A.	N.A.
	N.A.	N.A.
3000	N.A.	2,4800
9000	N.A.	,8980
3000	N.A.	1,9400
5000	N.A.	,5090

	Tm	Lu
8606		-7,8098
8571		-27,4119
2760		-41,0743
6475		-36,0785

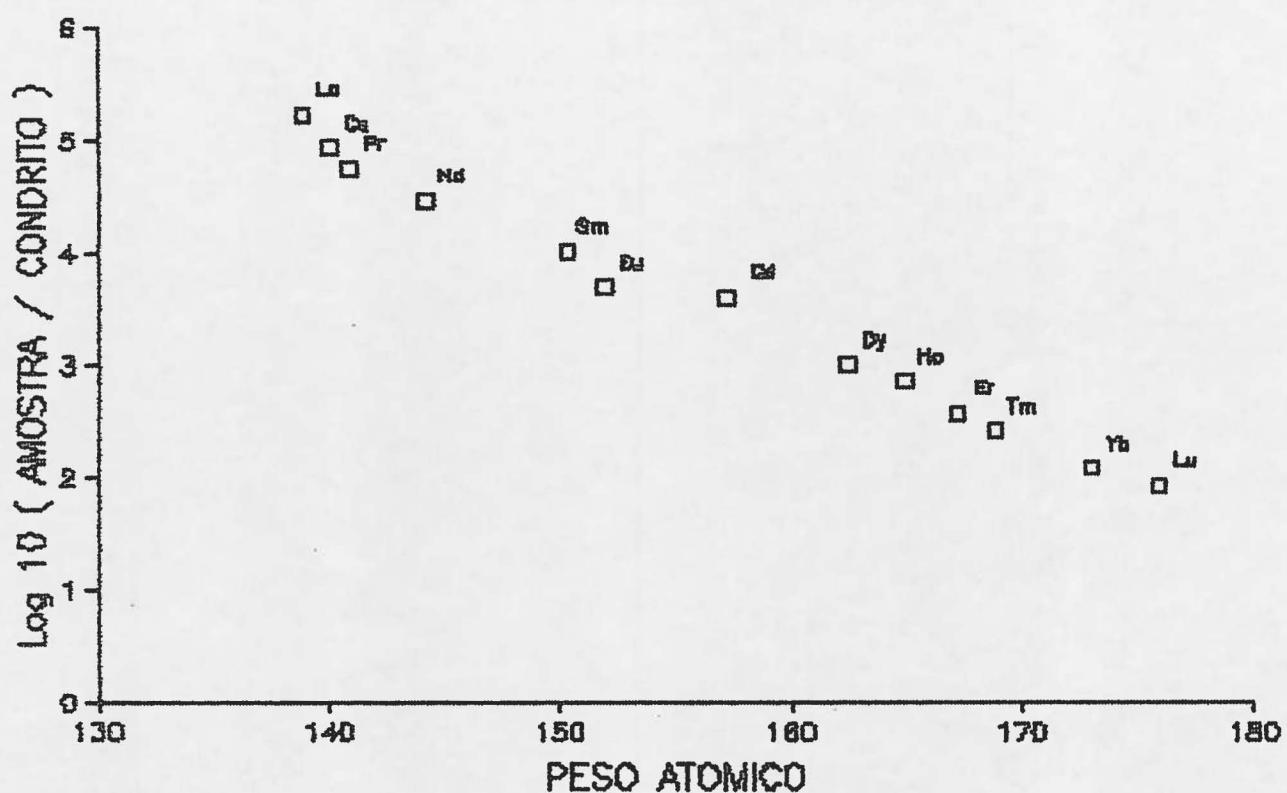
5214  
0929  
5950  
4228

0000	,0000
0000	,0000
0000	,0000
0000	,0000

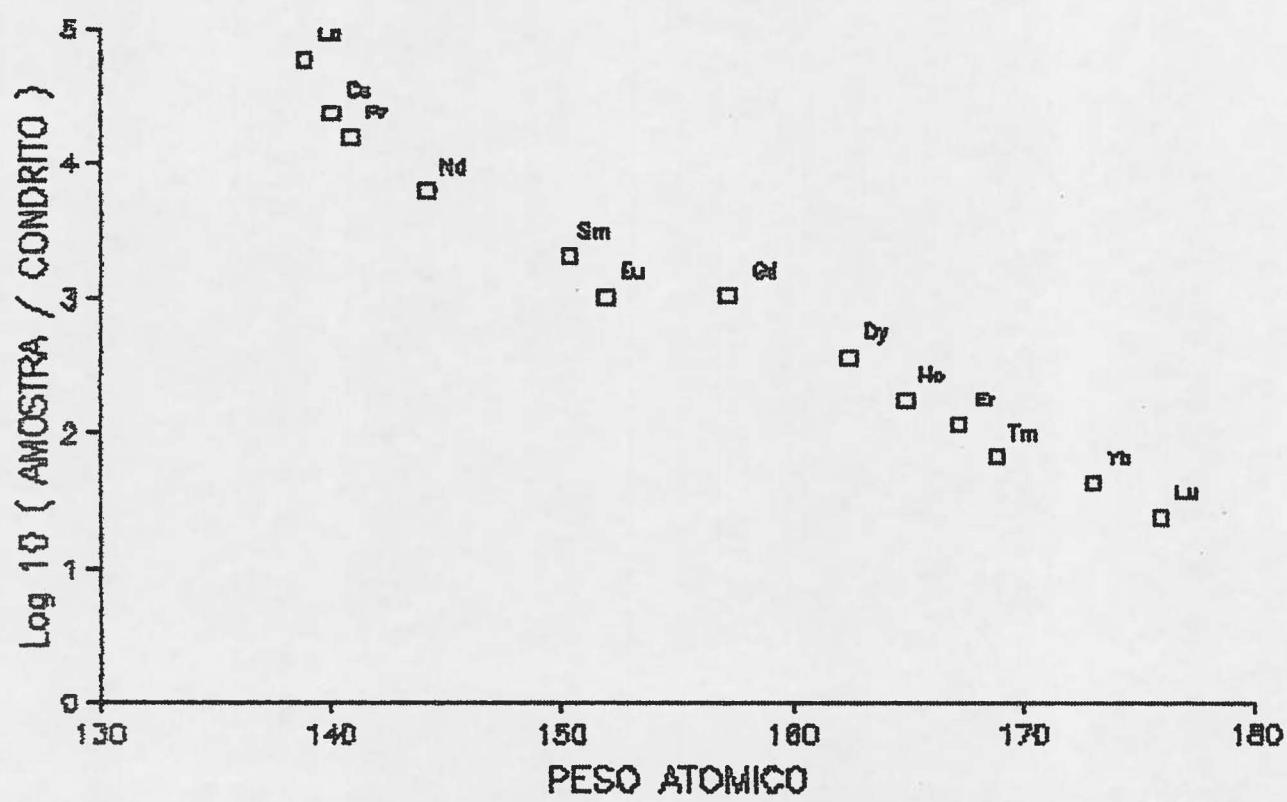
TABELA 7

**GRUPO 1 DE GRÁFICOS**

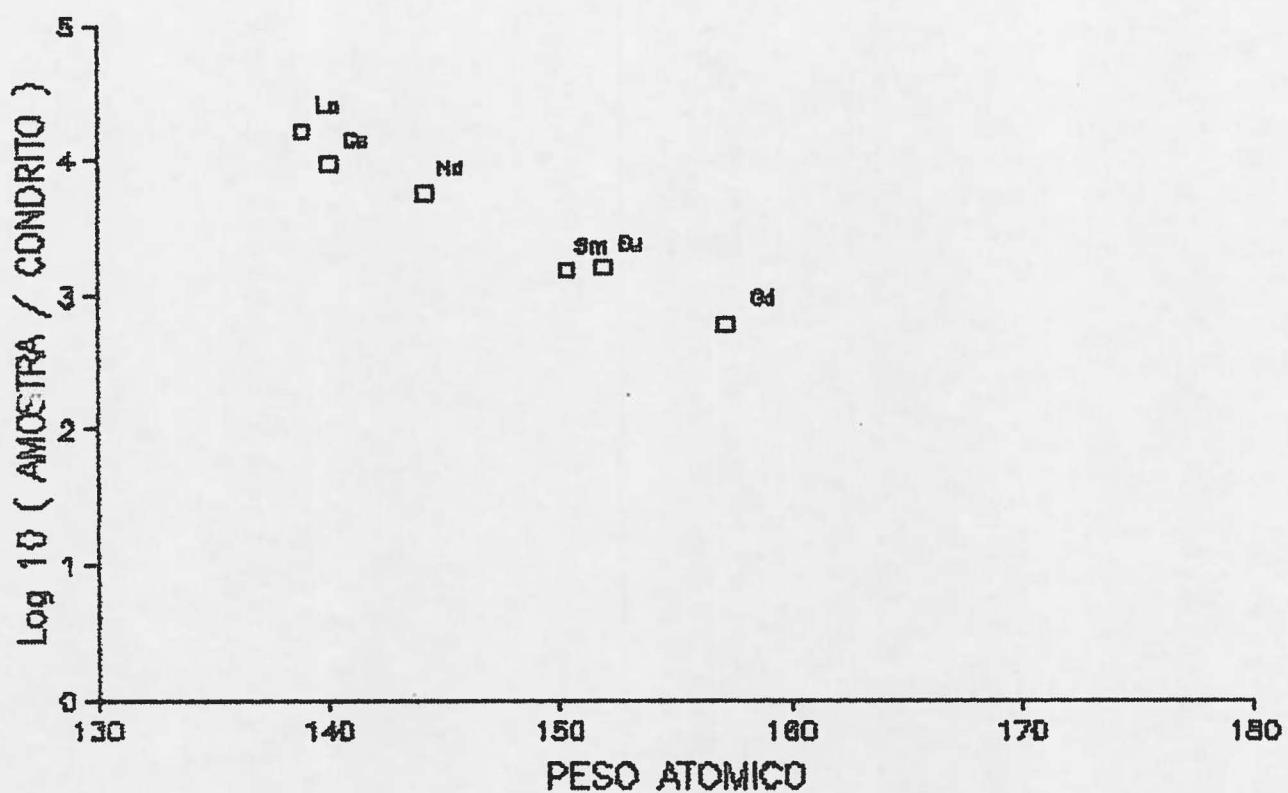
DC-1710  
GEOSOL ICP



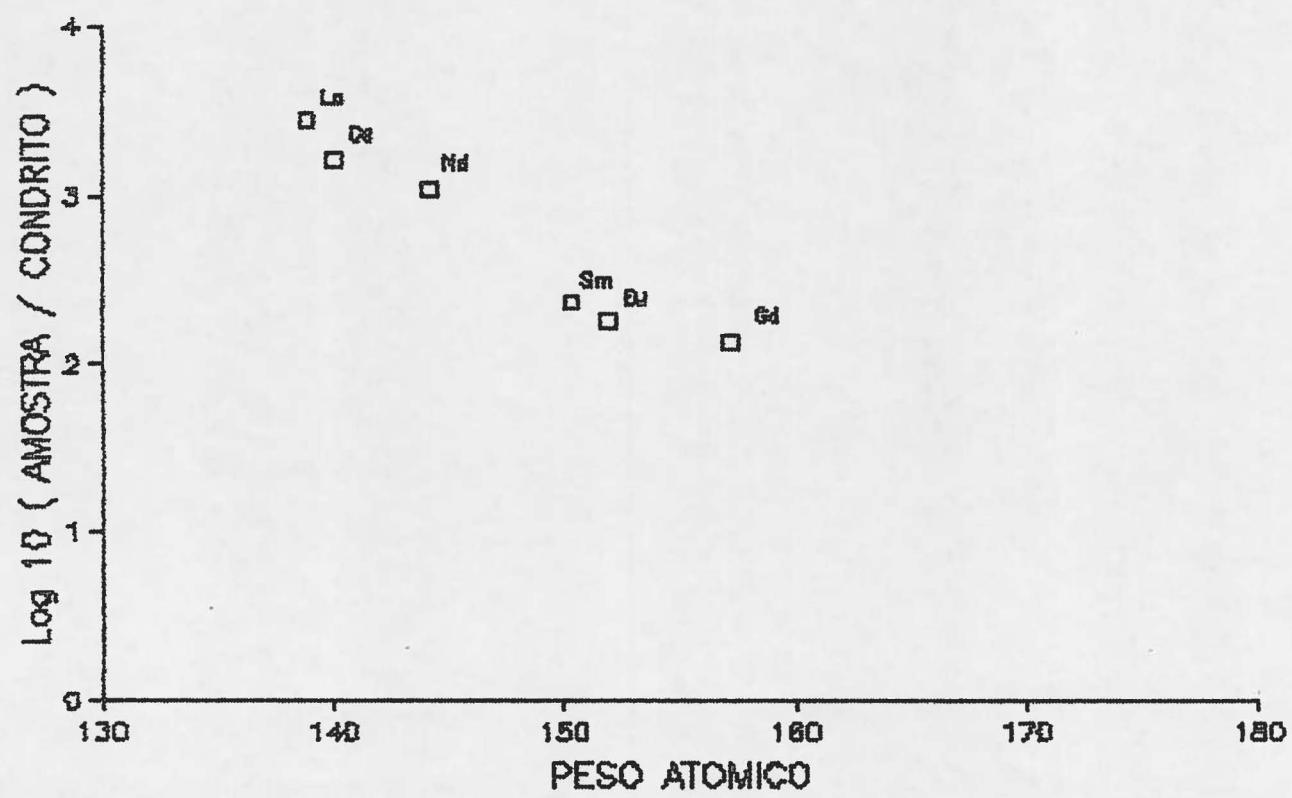
DC-1183  
GEOSOL ICP



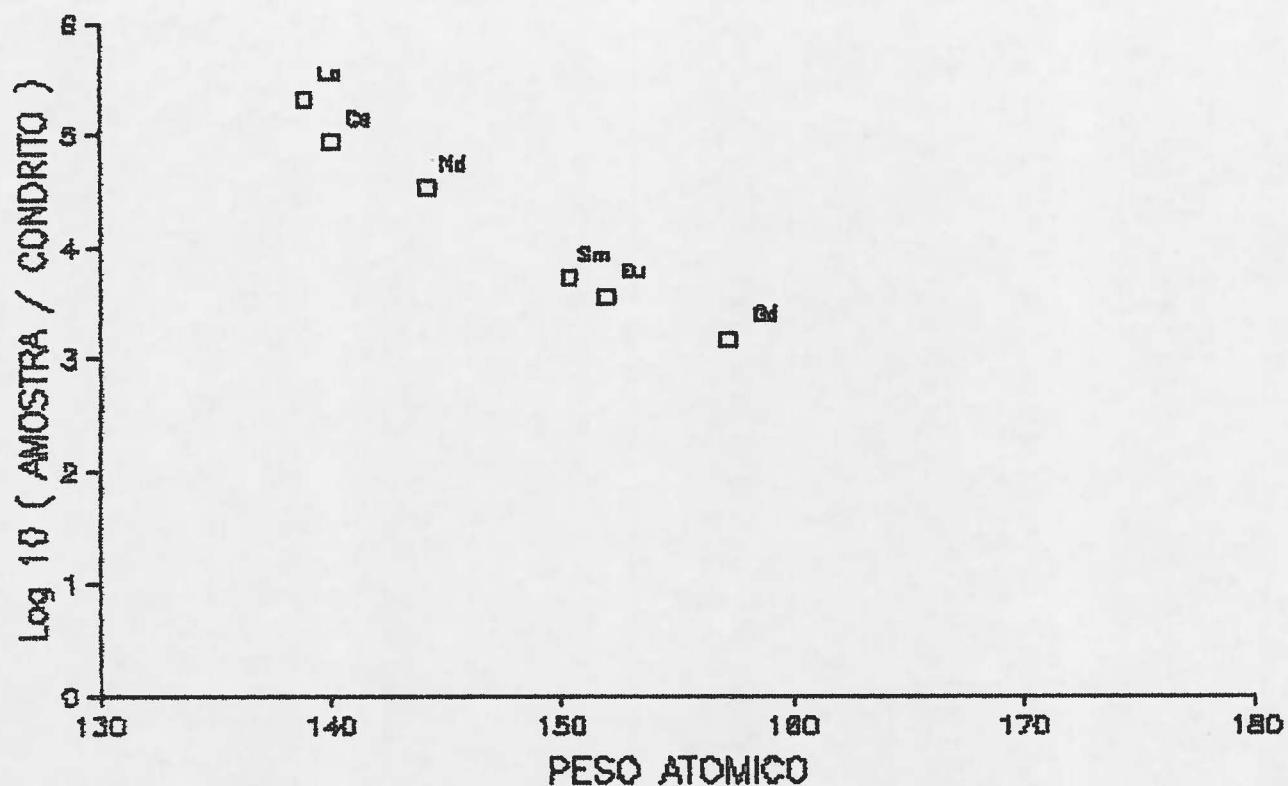
DC-1174  
NUCLEBRAS-POCOS ICP



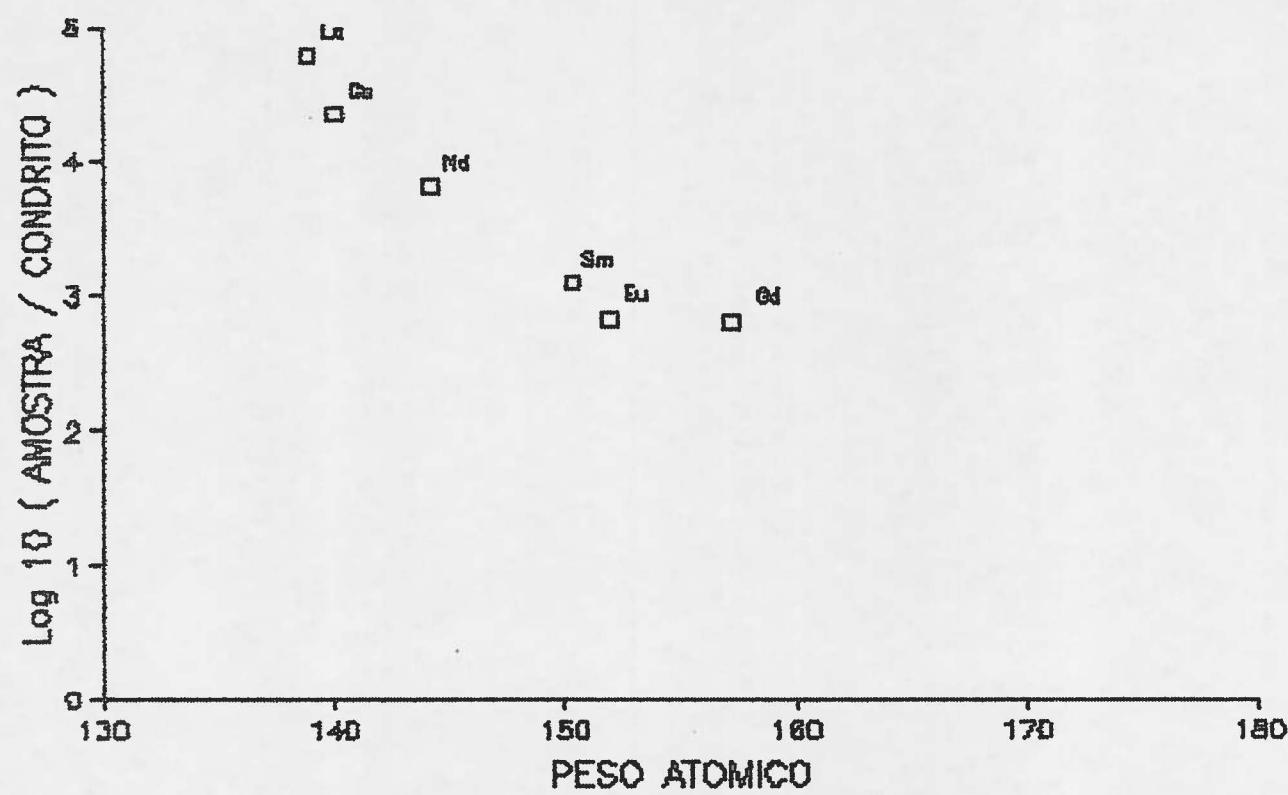
DC-1277  
NUCLEBRAS-POCOS ICP



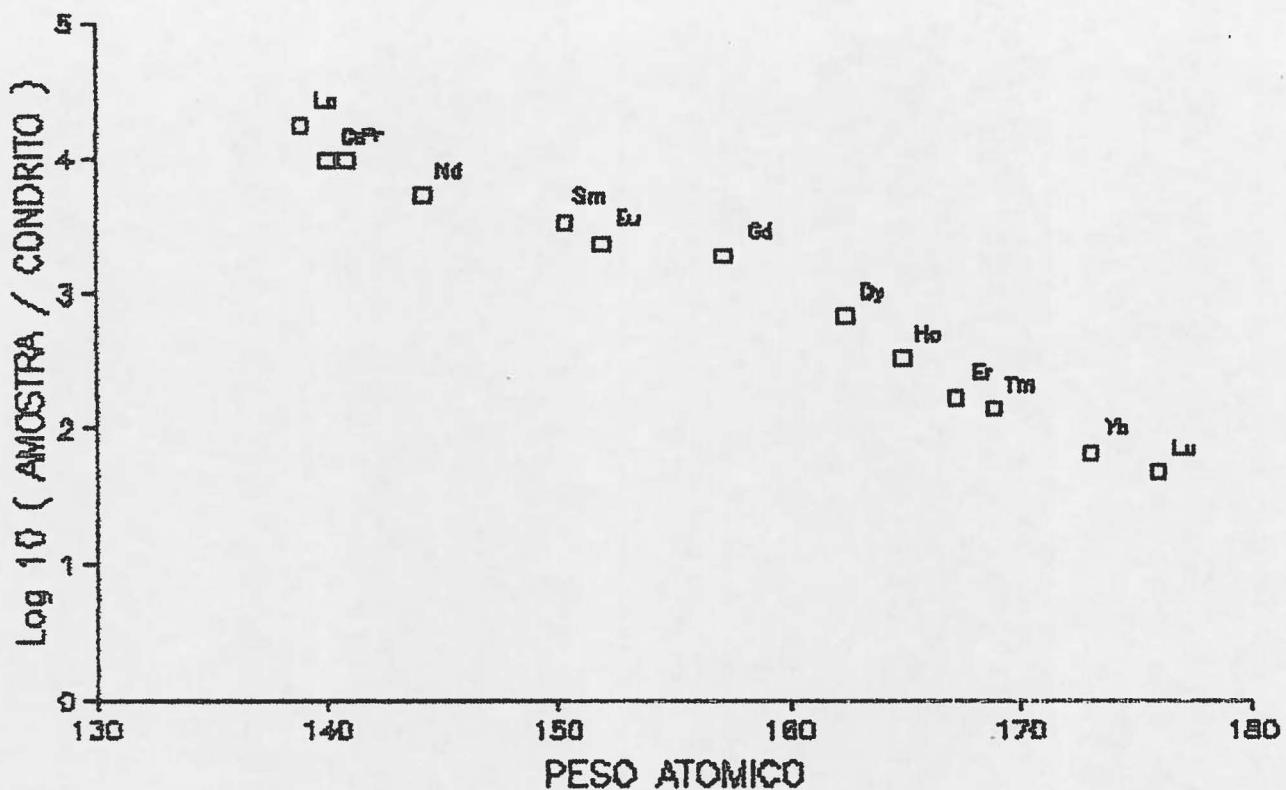
DC-1710  
NUCLEBRAS-POCOS ICP



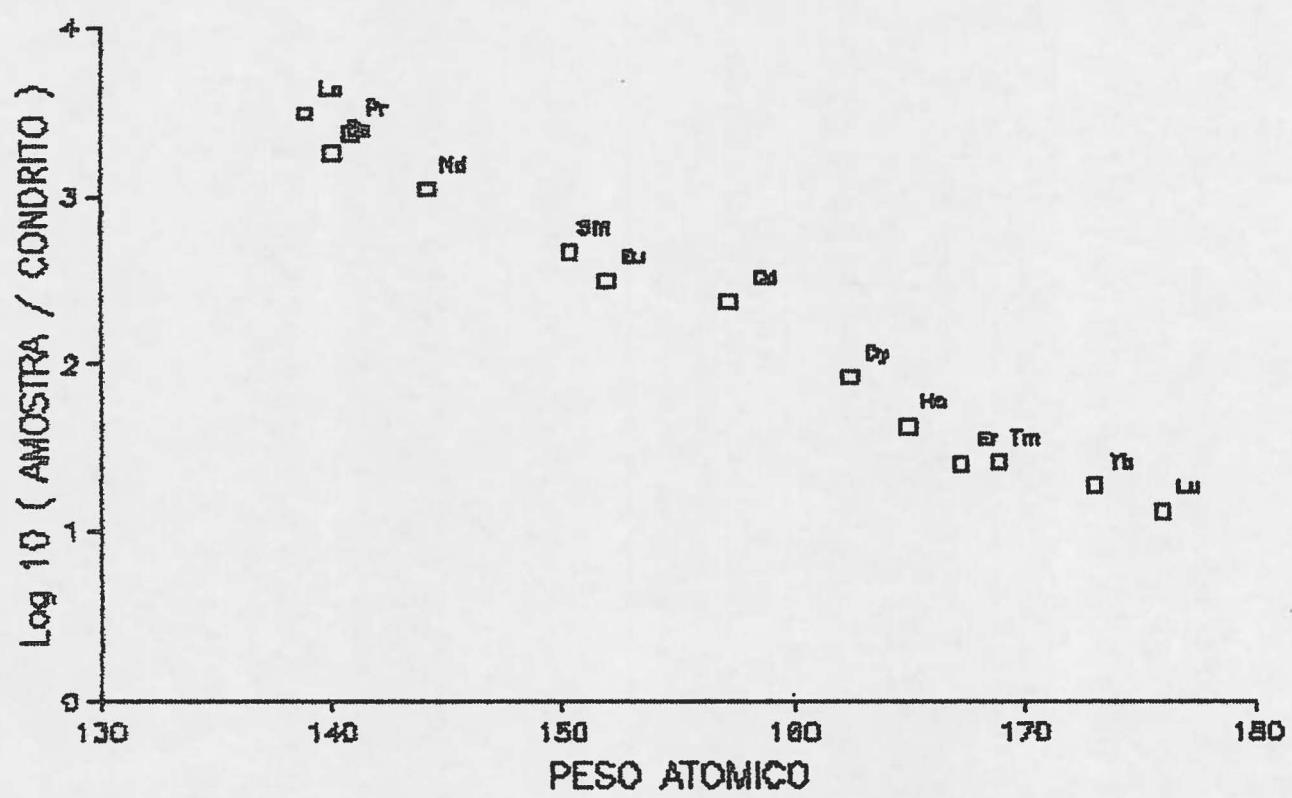
DC-1183  
NUCLEBRAS-POCOS ICP

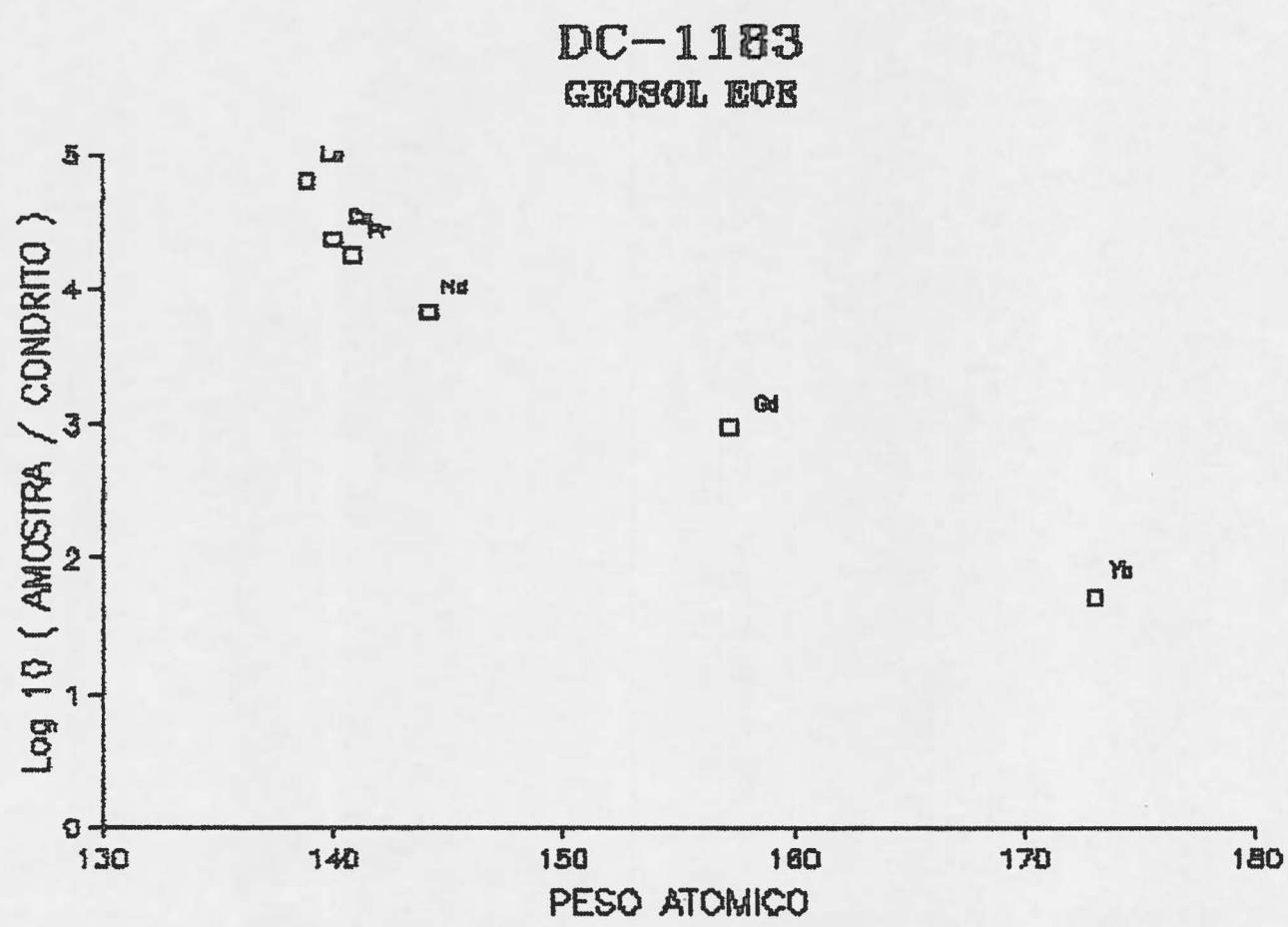
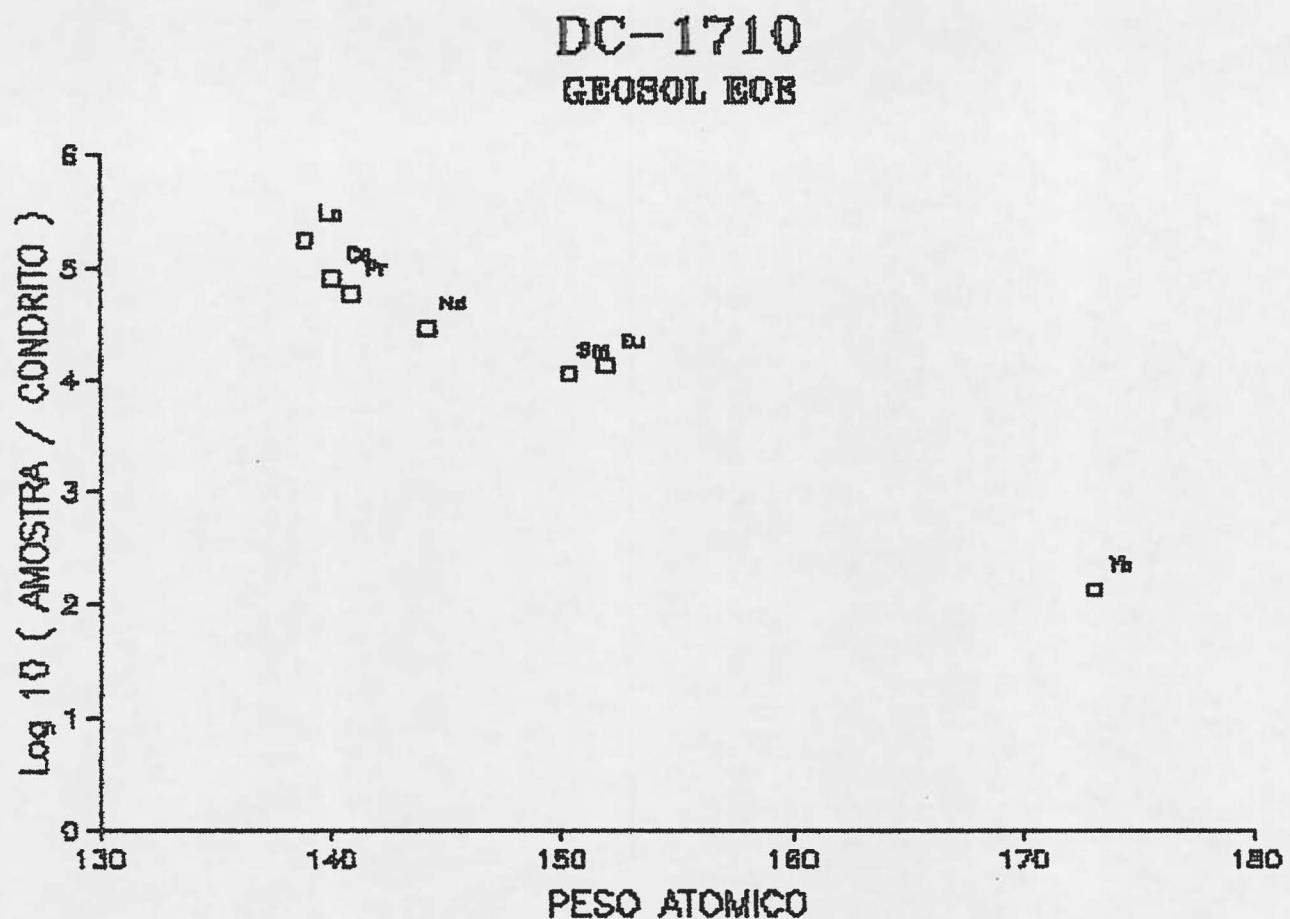


DC-1174  
GEOSOL ICP

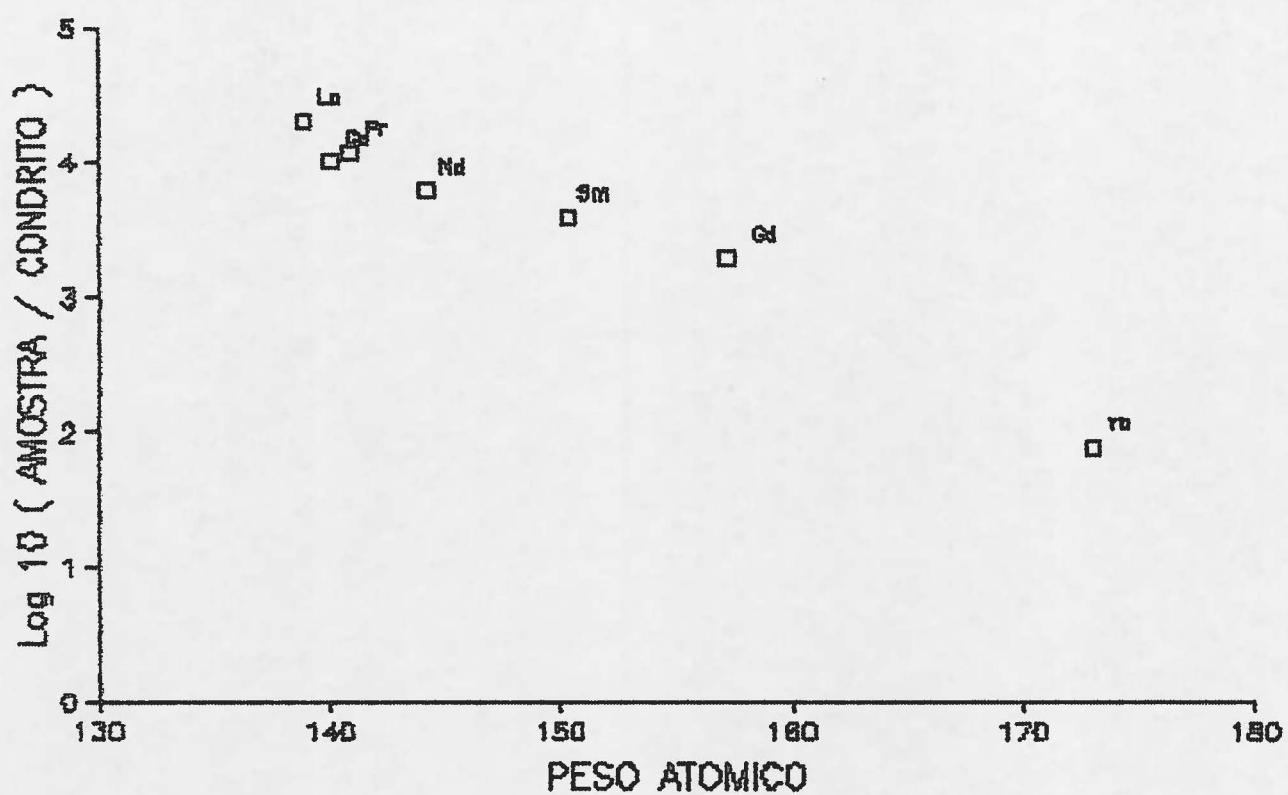


DC-1277  
GEOSOL ICP

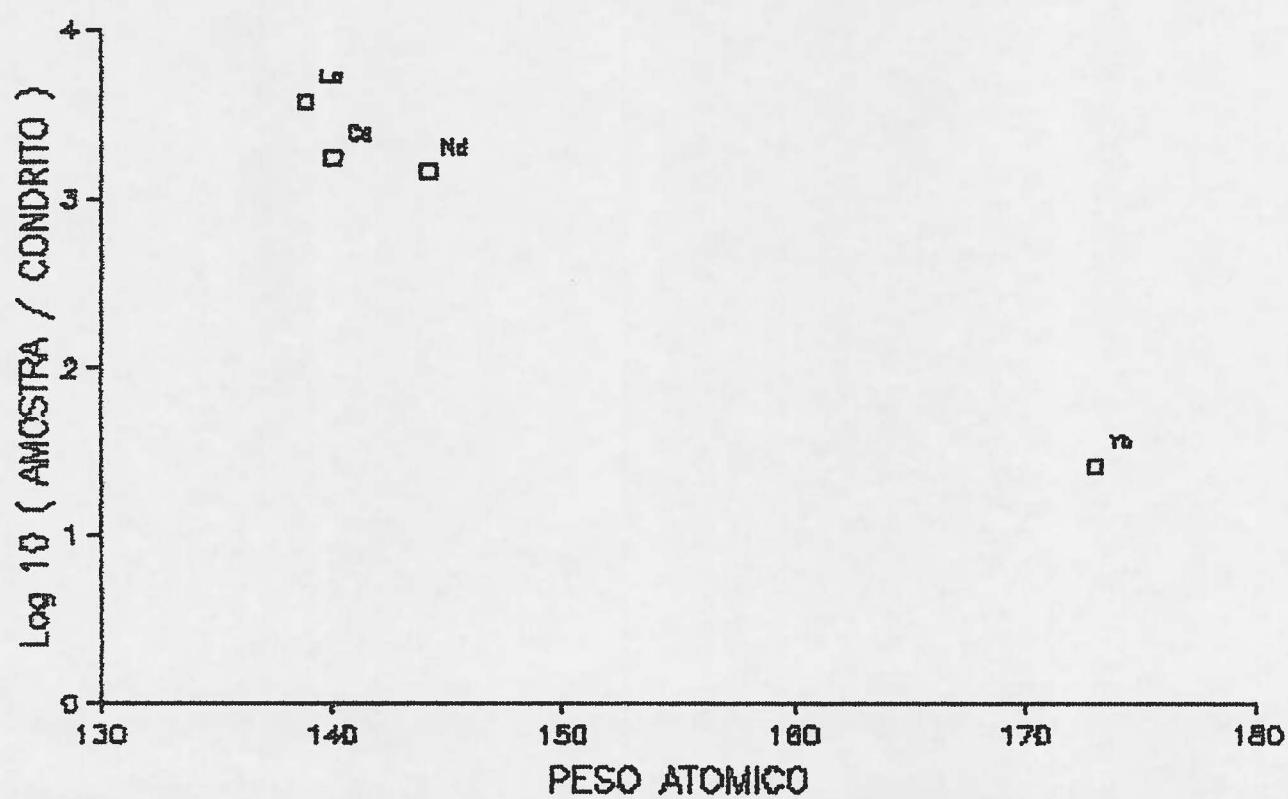




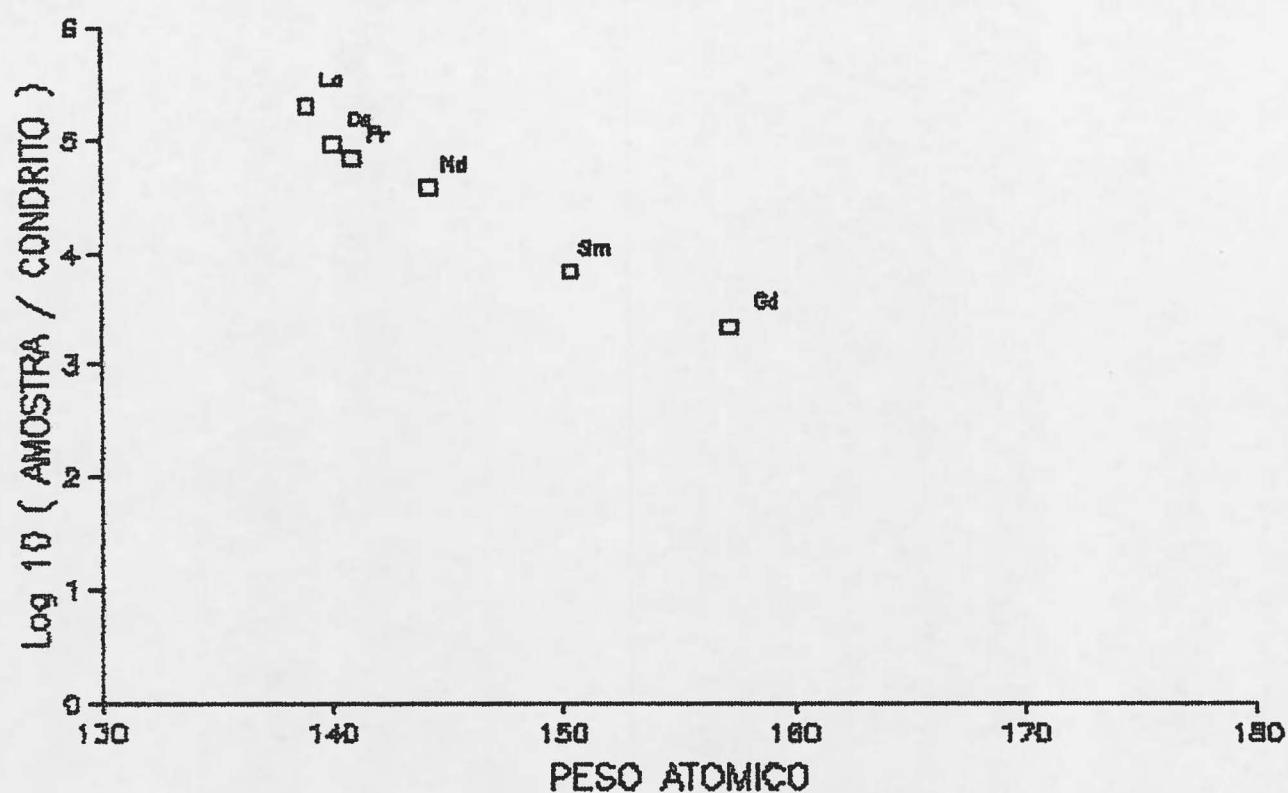
DC-1174  
GEOSOL EOE



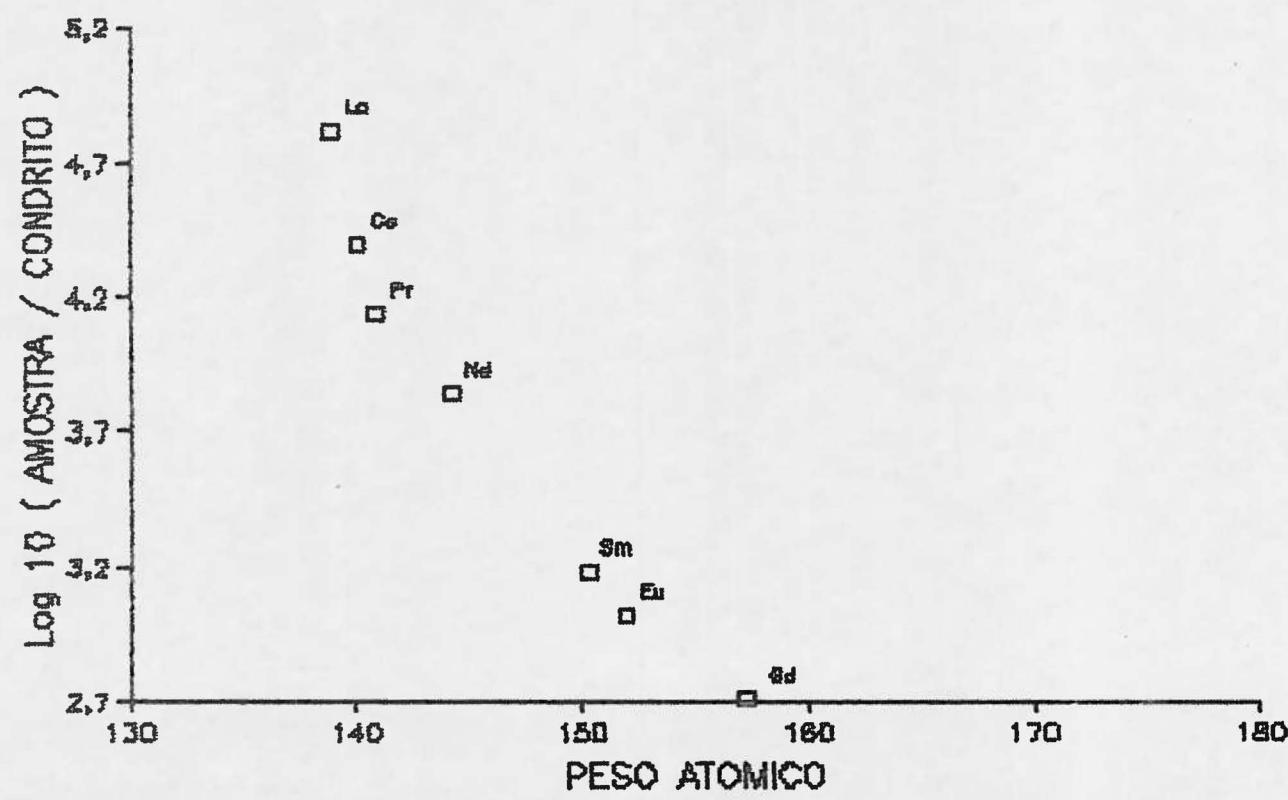
DC-1277  
GEOSOL EOE



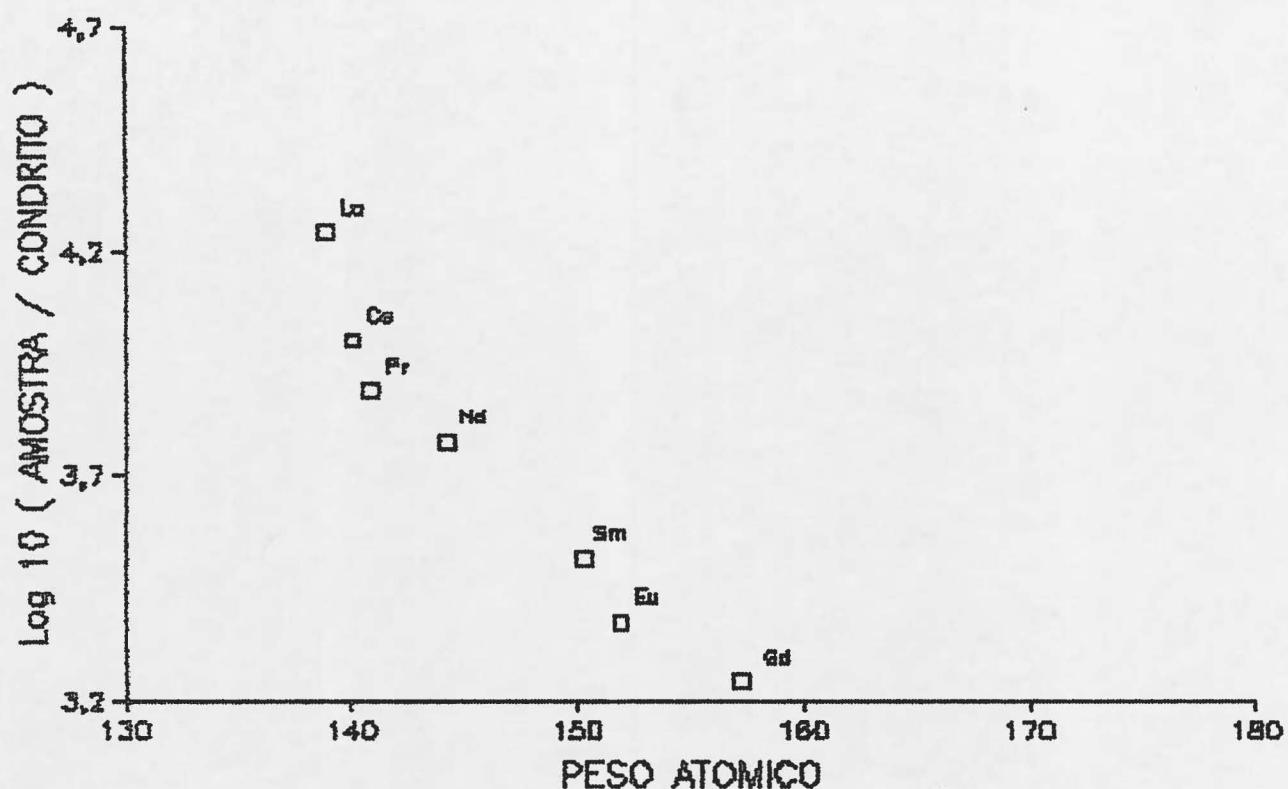
DC-1710  
NUCLEBRAS-B.H. RX



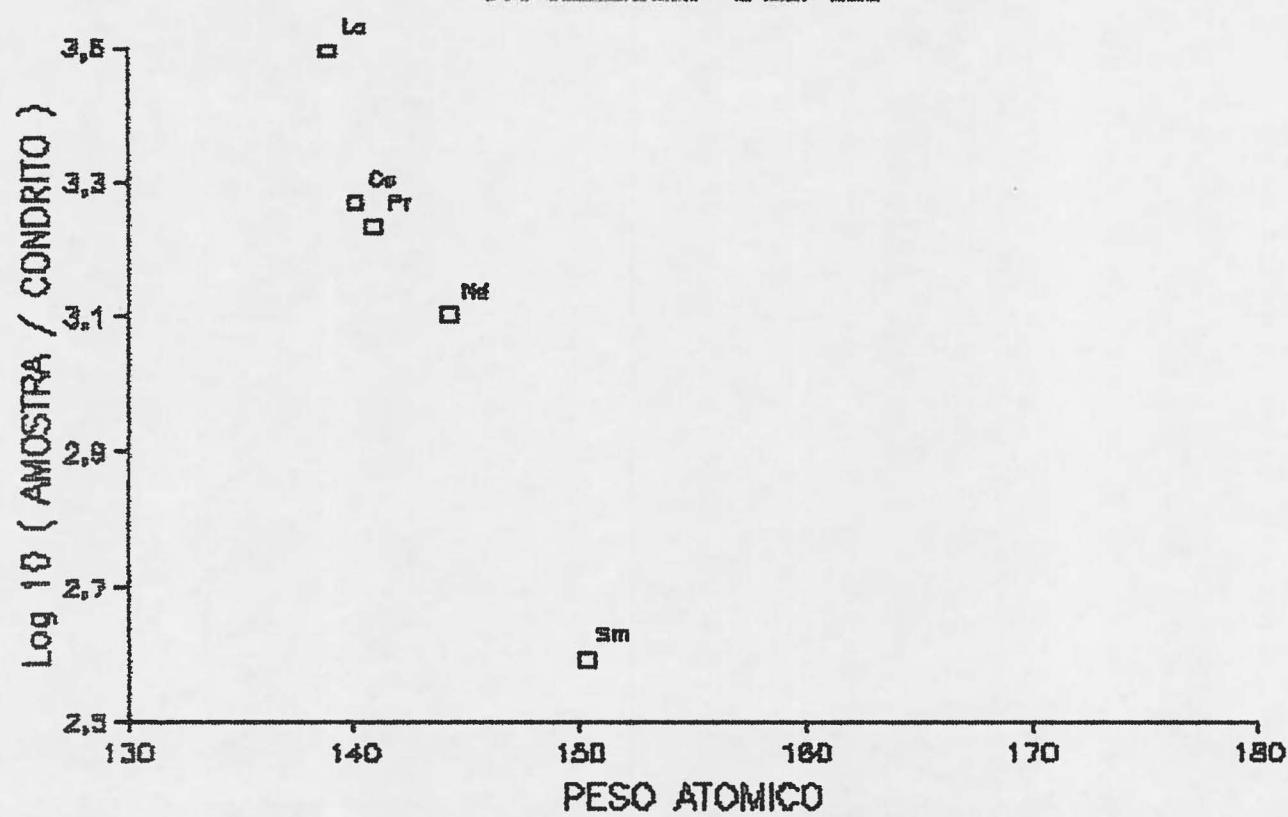
DC-1183  
NUCLEBRAS-B.H. RX



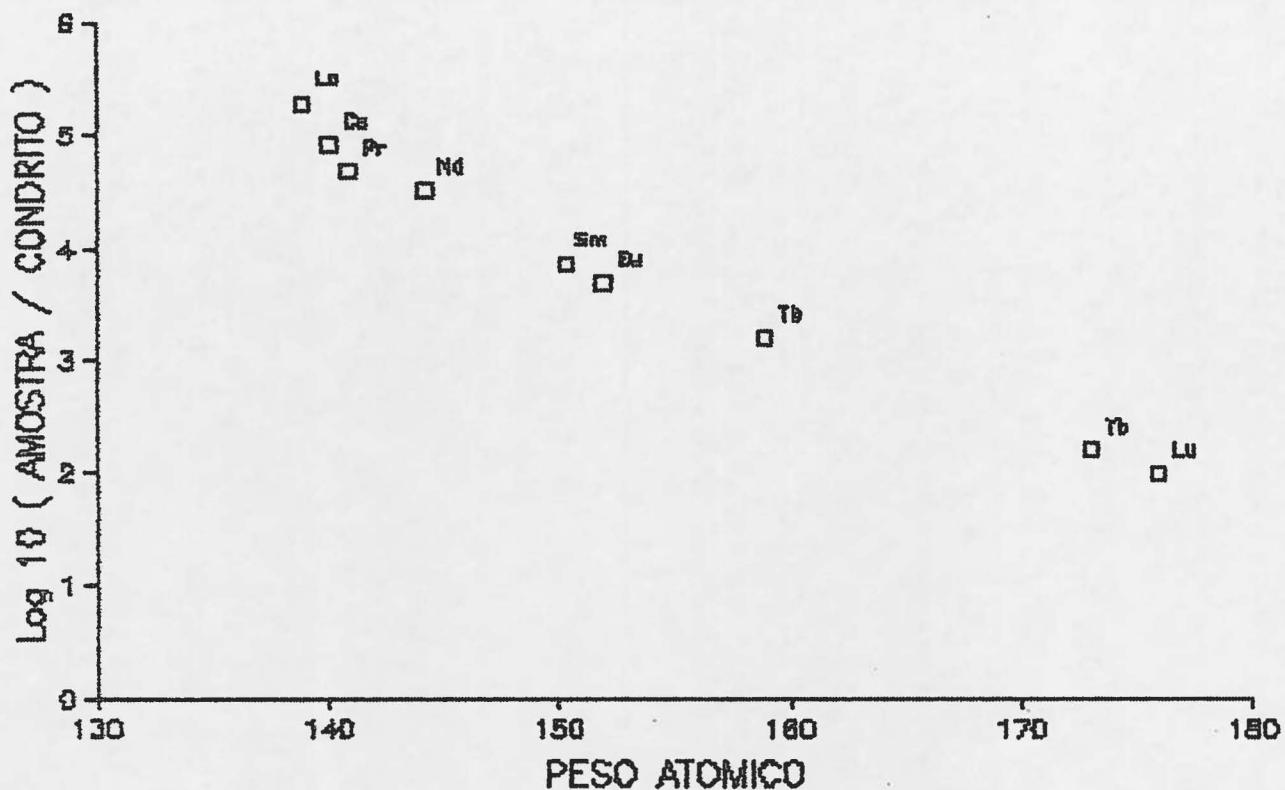
DC-1174  
NUCLEBRAS-B.H. RX



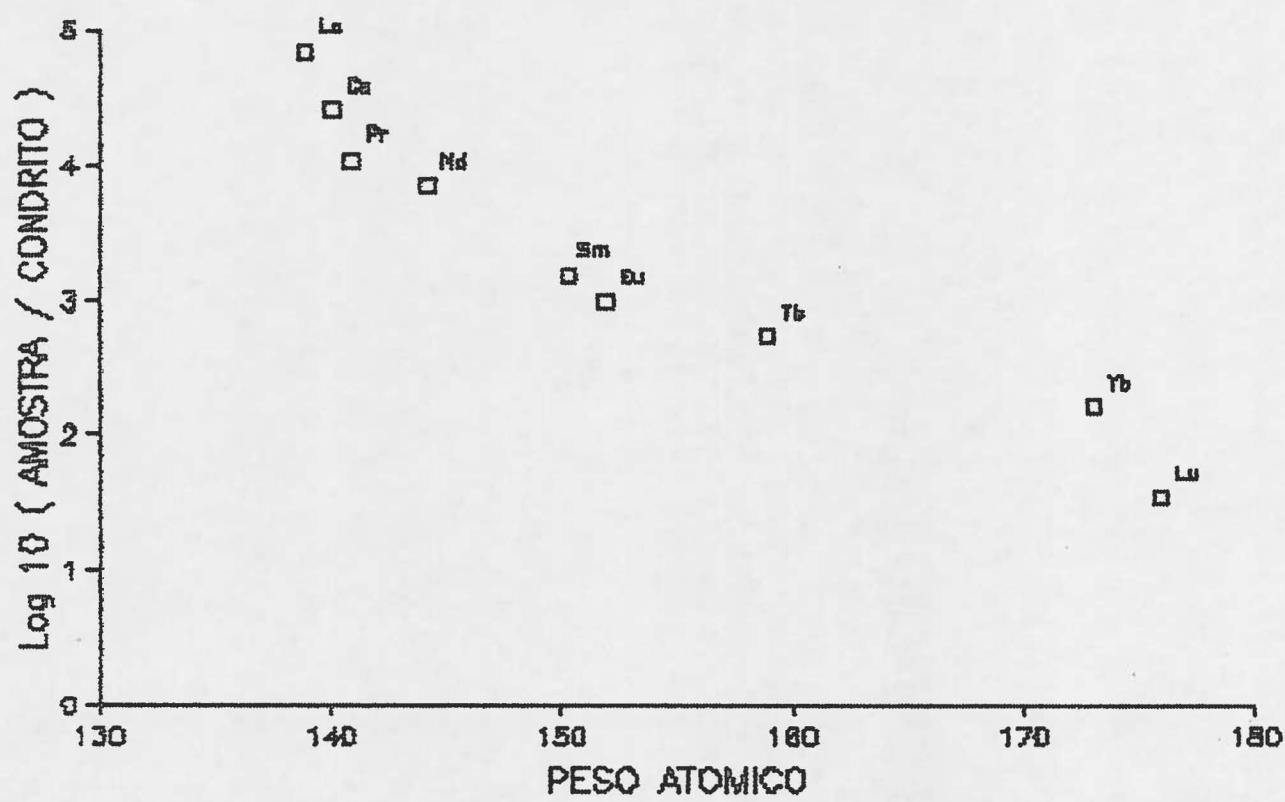
DC-1277  
NUCLEBRAS-B.H. RX



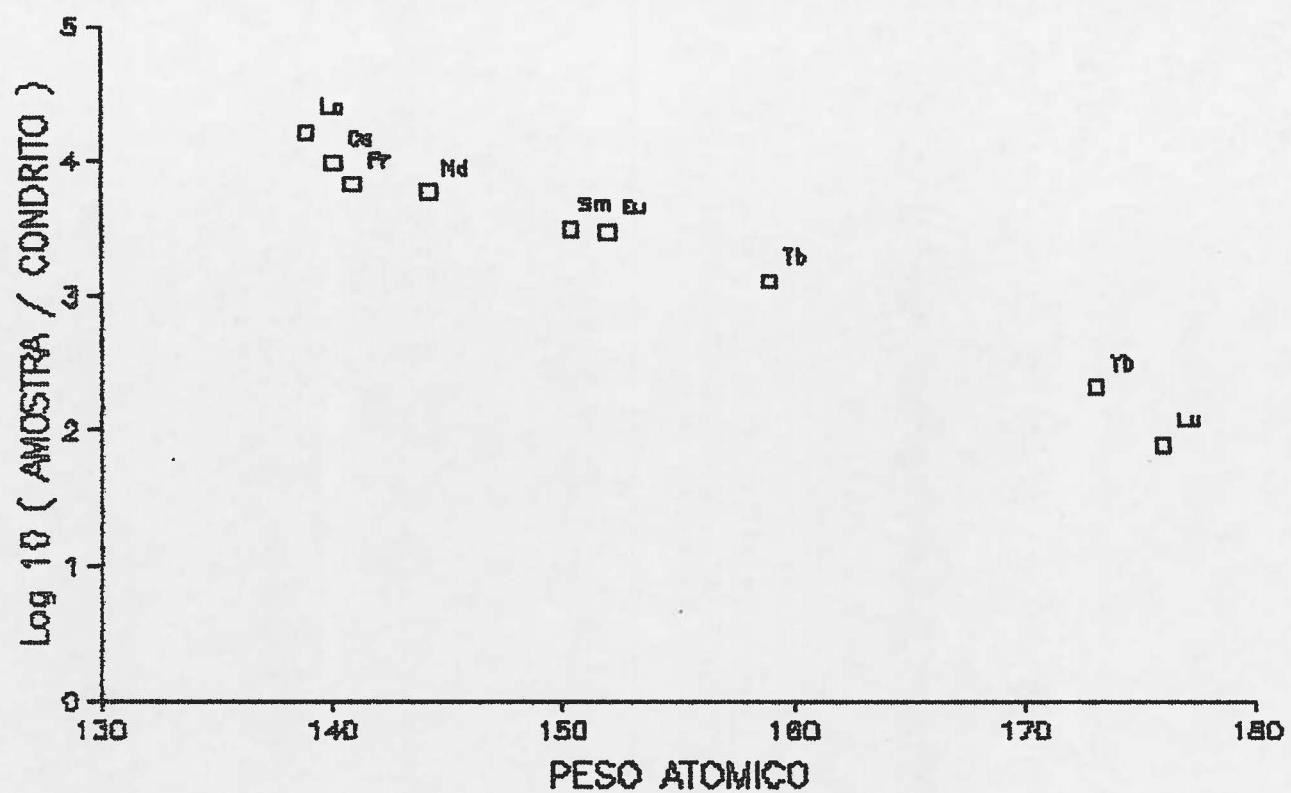
DC-1710  
IPEN AT.NEUT.INSTR.



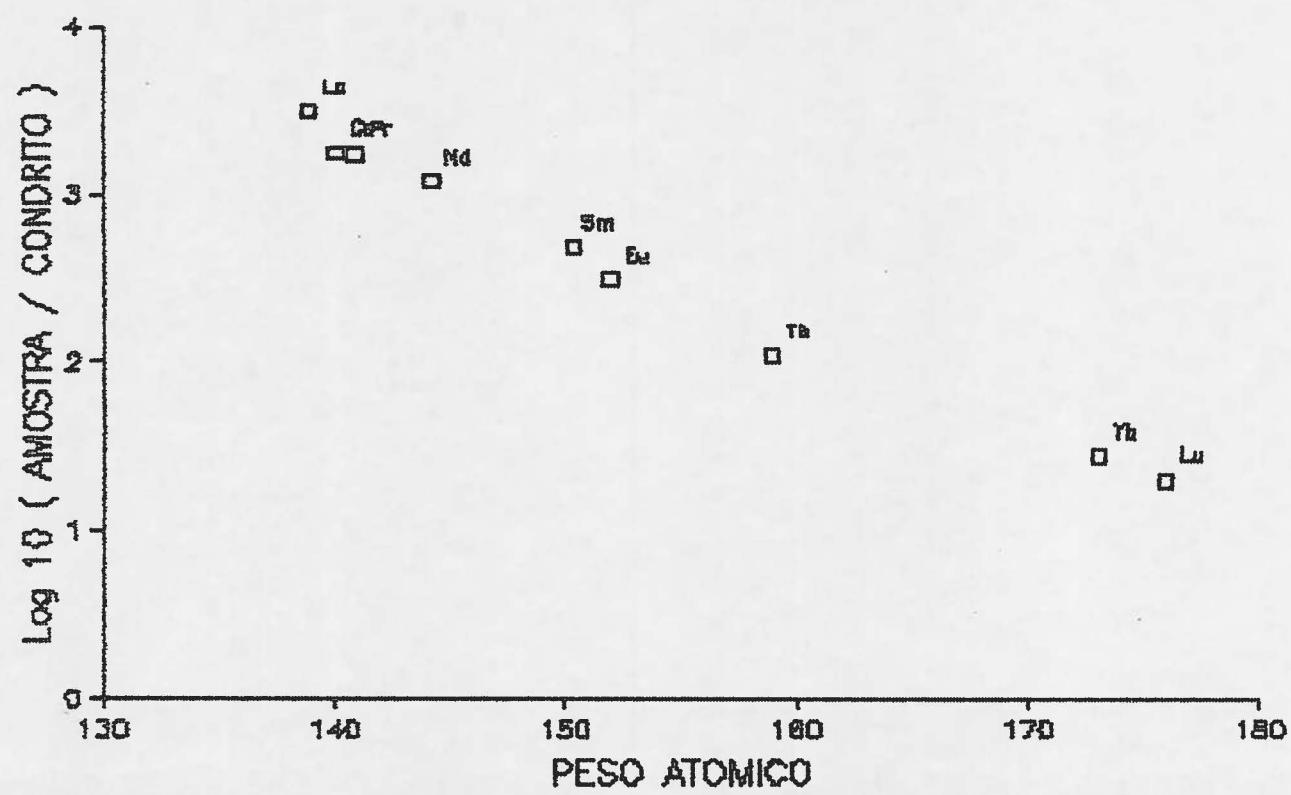
DC-1183  
IPEN AT.NEUT.INSTR.



DC-1174  
IPEN AT.NEUT.INSTR.

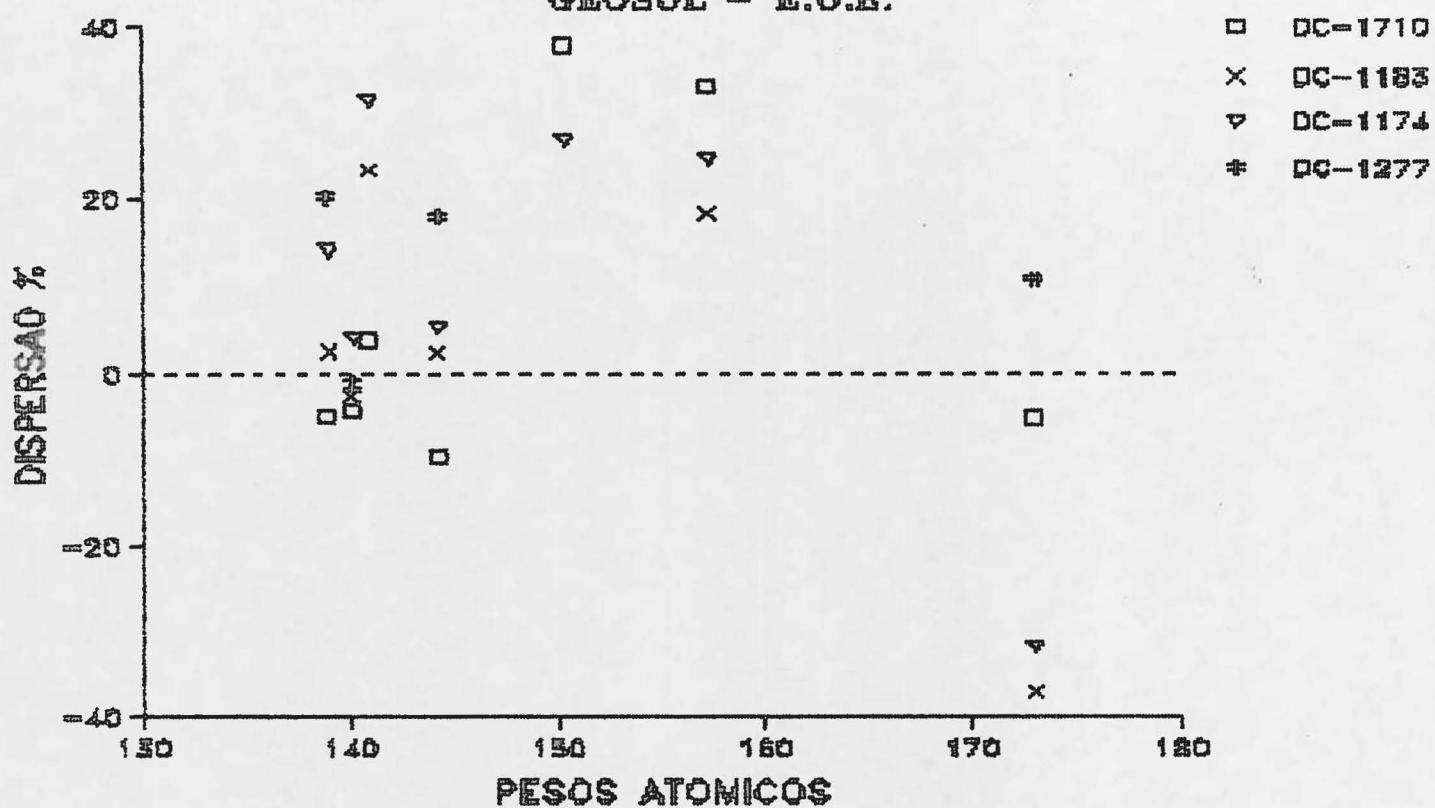


DC-1277  
IPEN AT.NEUT.INSTR.

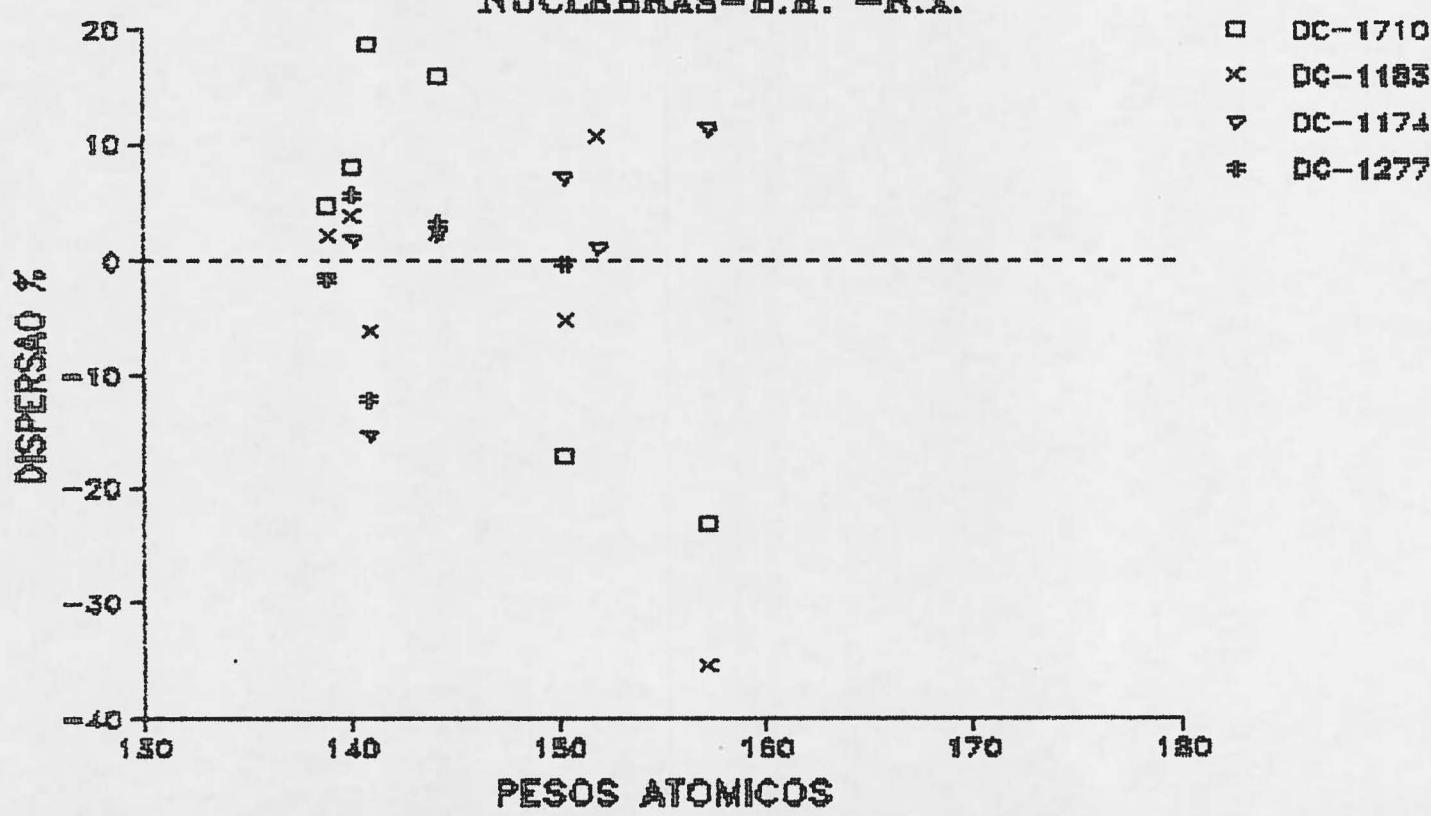


**GRUPO 2 DE GRÁFICOS**

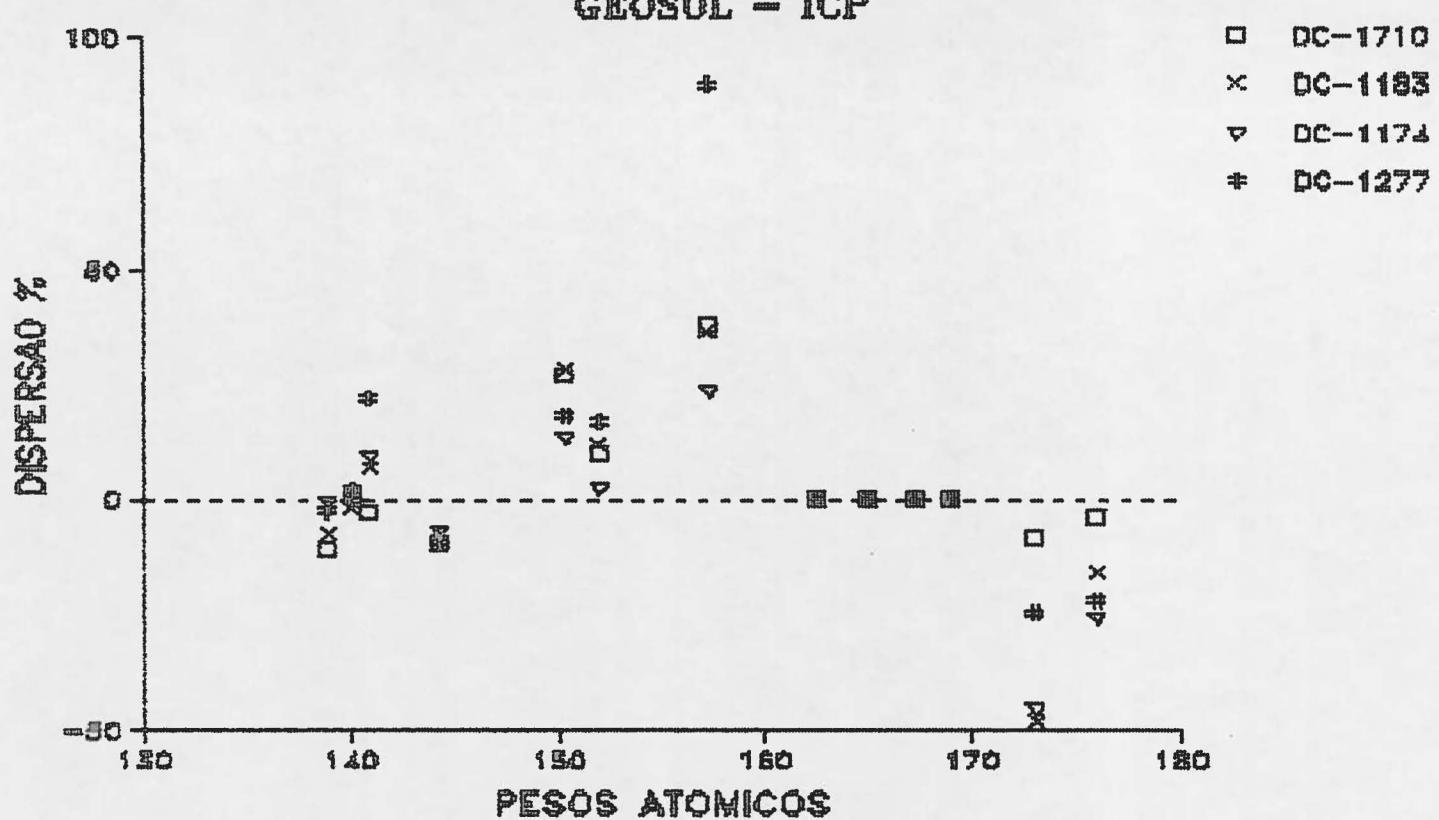
**DISPERSOES PERC.EM RELACAO A MEDIA  
GEOSOL - E.O.E.**



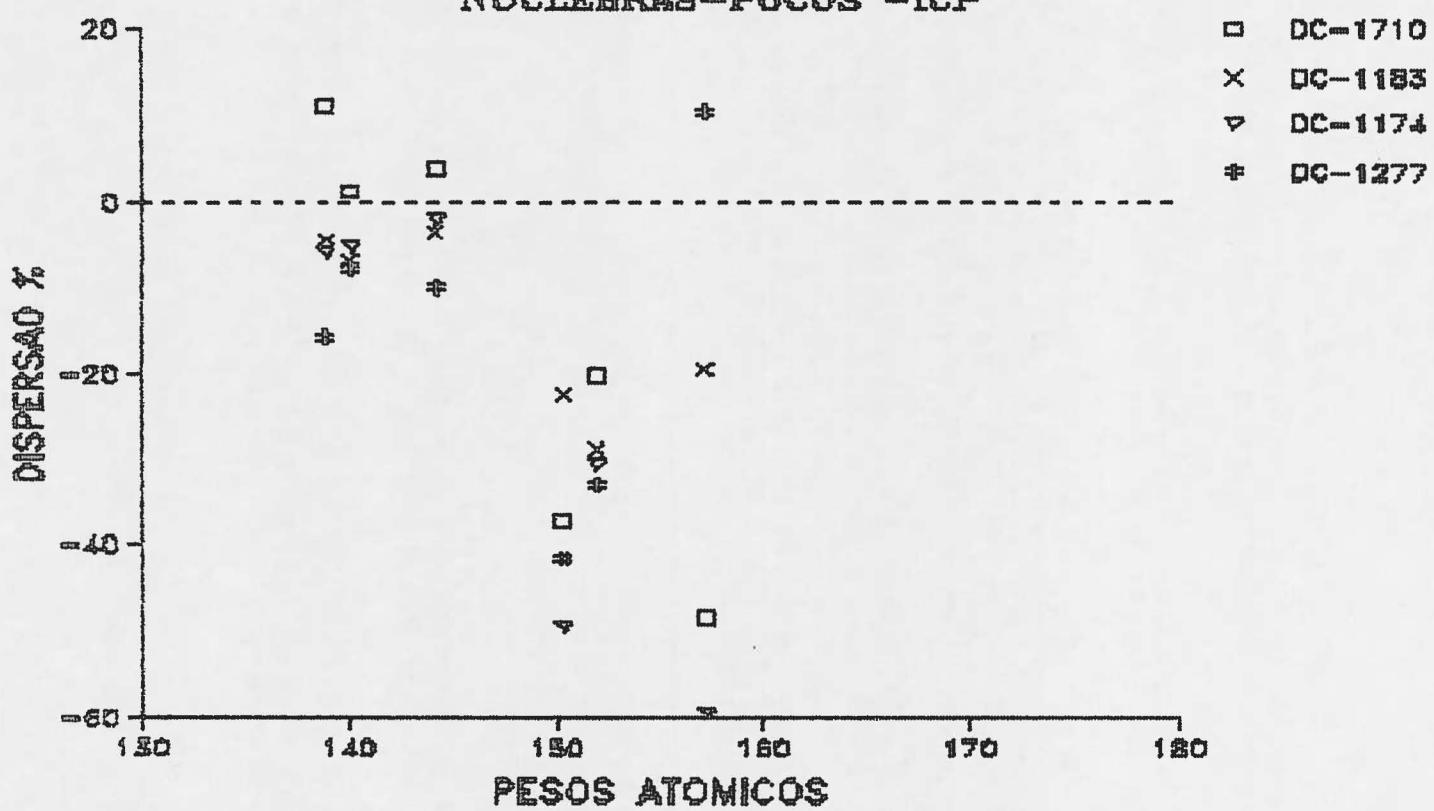
**DISPERSOES PERC.EM RELACAO A MEDIA  
NUCLEBRAS-B.H. -R.X.**



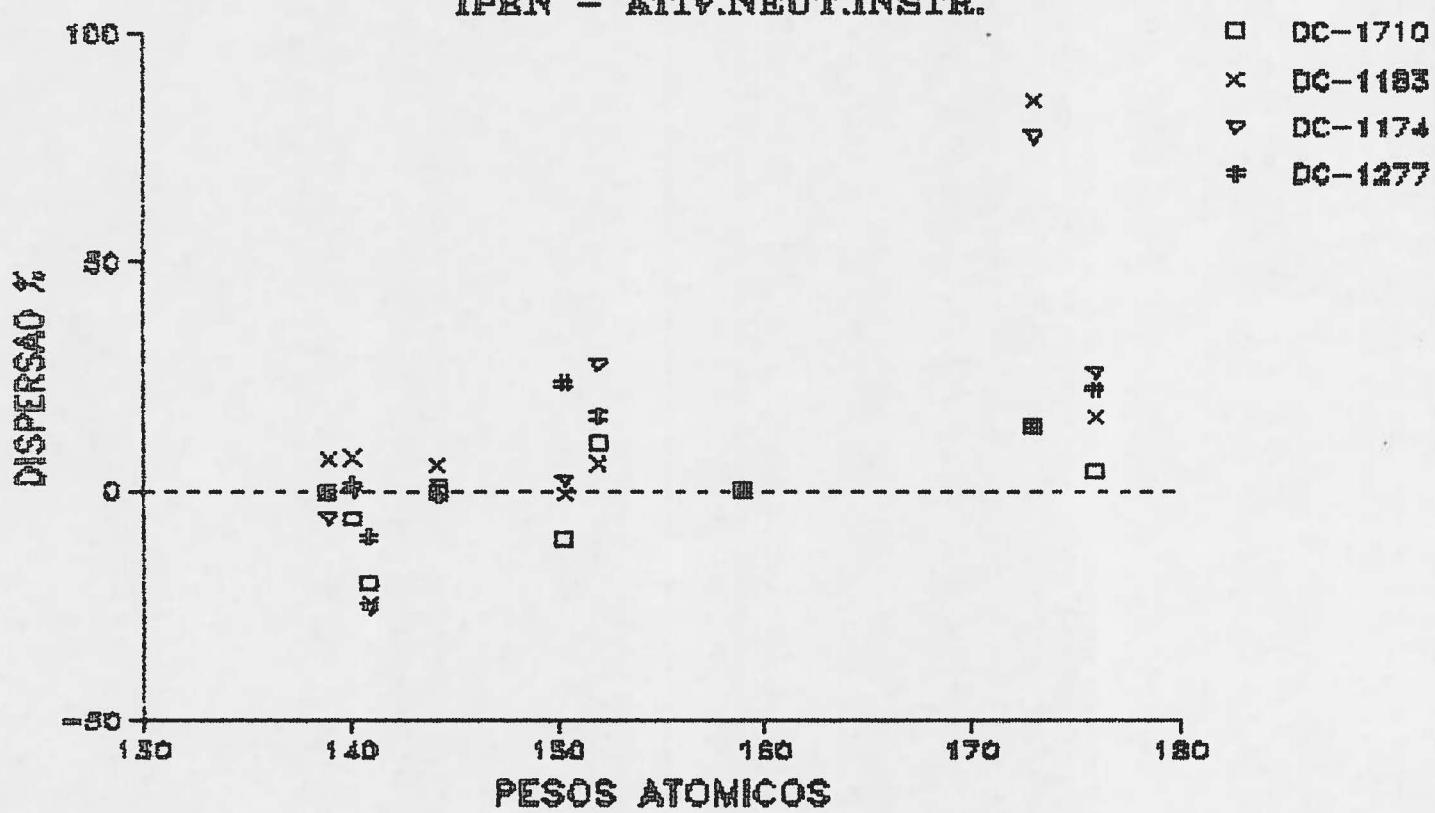
**DISPERSOES PERC.EM RELACAO A MEDIA  
GEOSOL - ICP**



**DISPERSOES PERC.EM RELACAO A MEDIA  
NUCLEBRAS-POCOS - ICP**



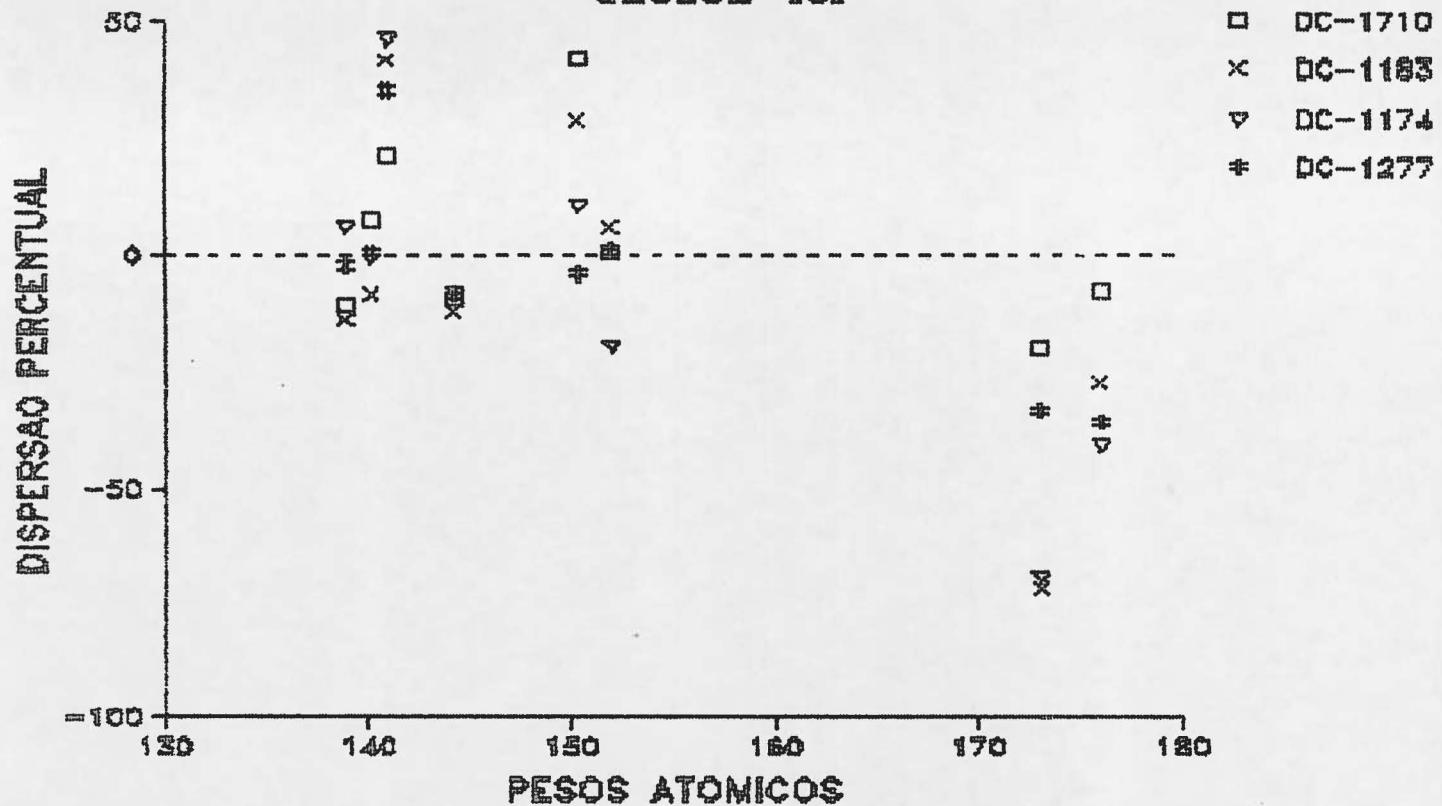
DISPERSOES PERC.EM RELACAO A MEDIA  
IPEN - ATIV.NEUT.INSTR.



**GRUPO 3 DE GRÁFICOS**

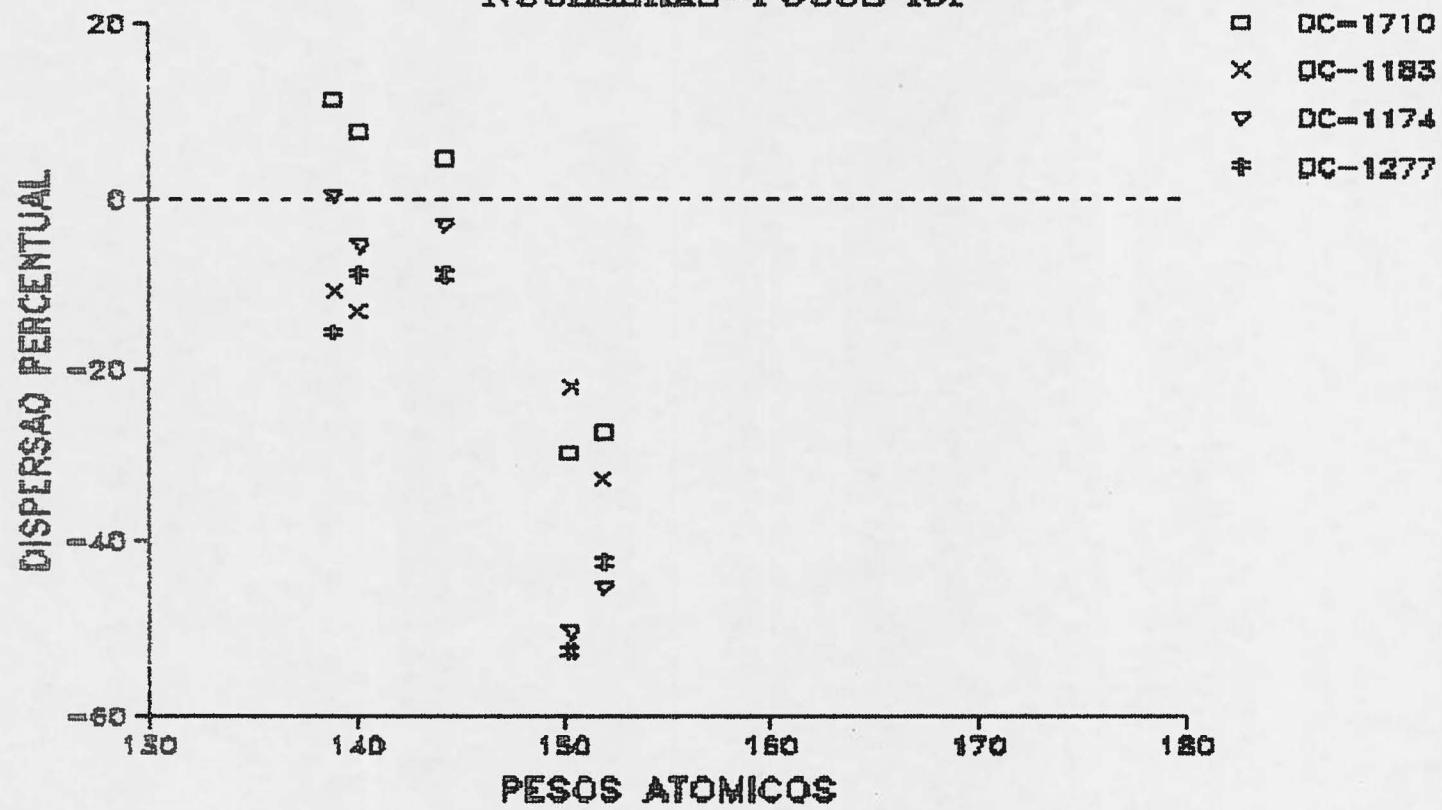
## DISPERSAO PERC. EM RELACAO AO IPEN

GEOSOL ICP

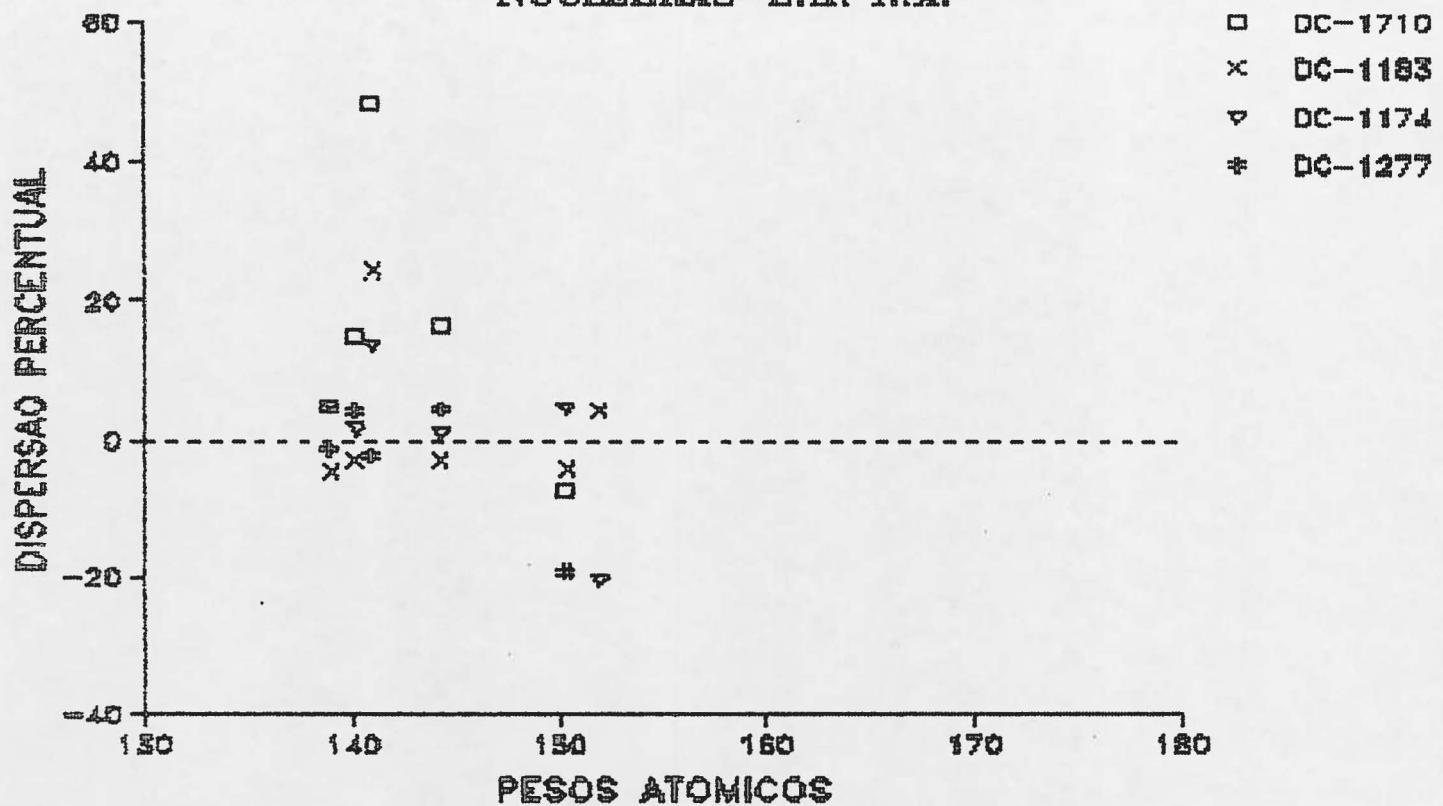


## DISPERSAO PERC. EM RELACAO AO IPEN

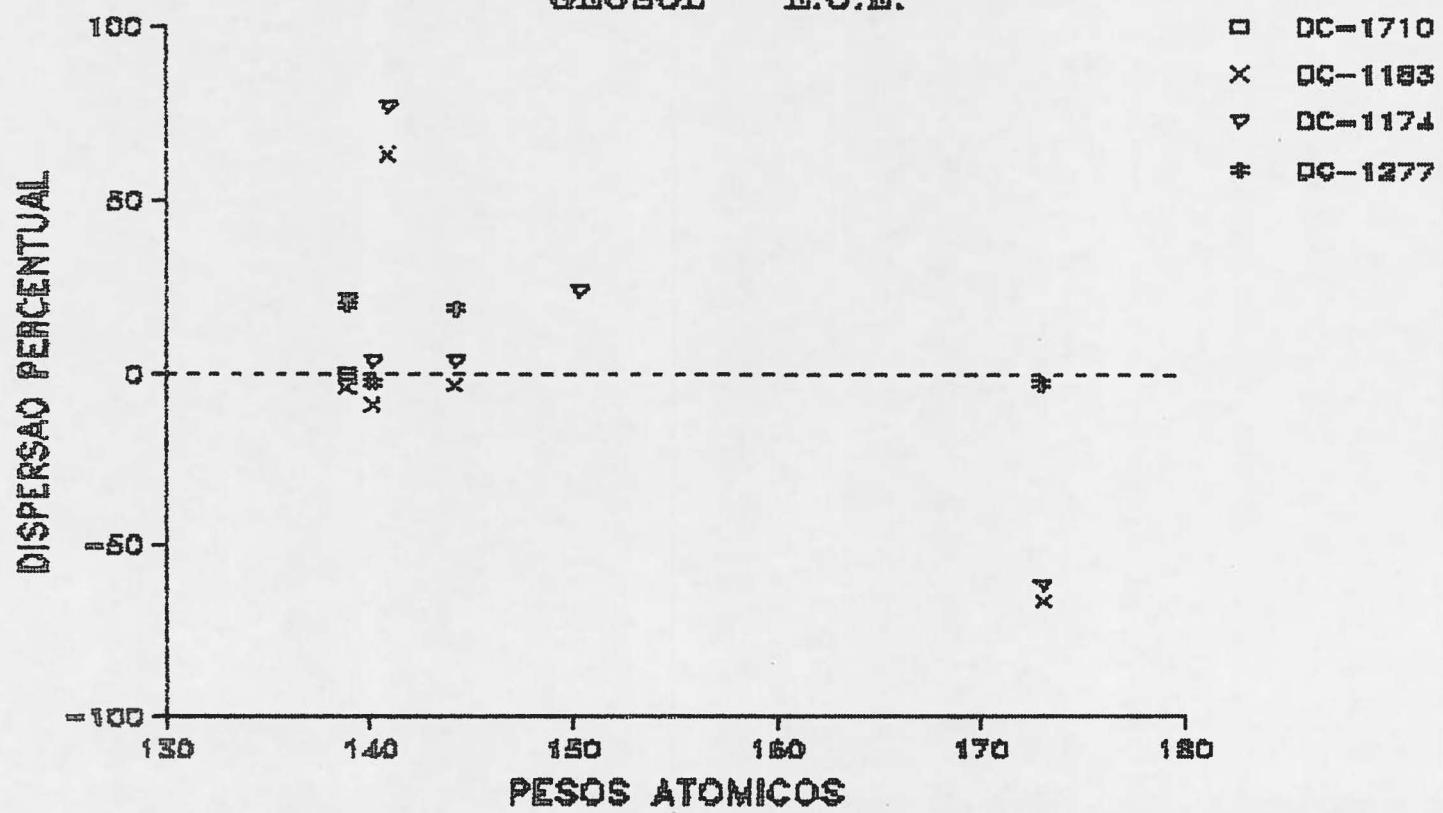
NUCLEBRAS-POCOS ICP



**DISPERSAO PERC. EM RELACAO AO IPEN**  
**NUCLEBRAS-B.H. R.X.**

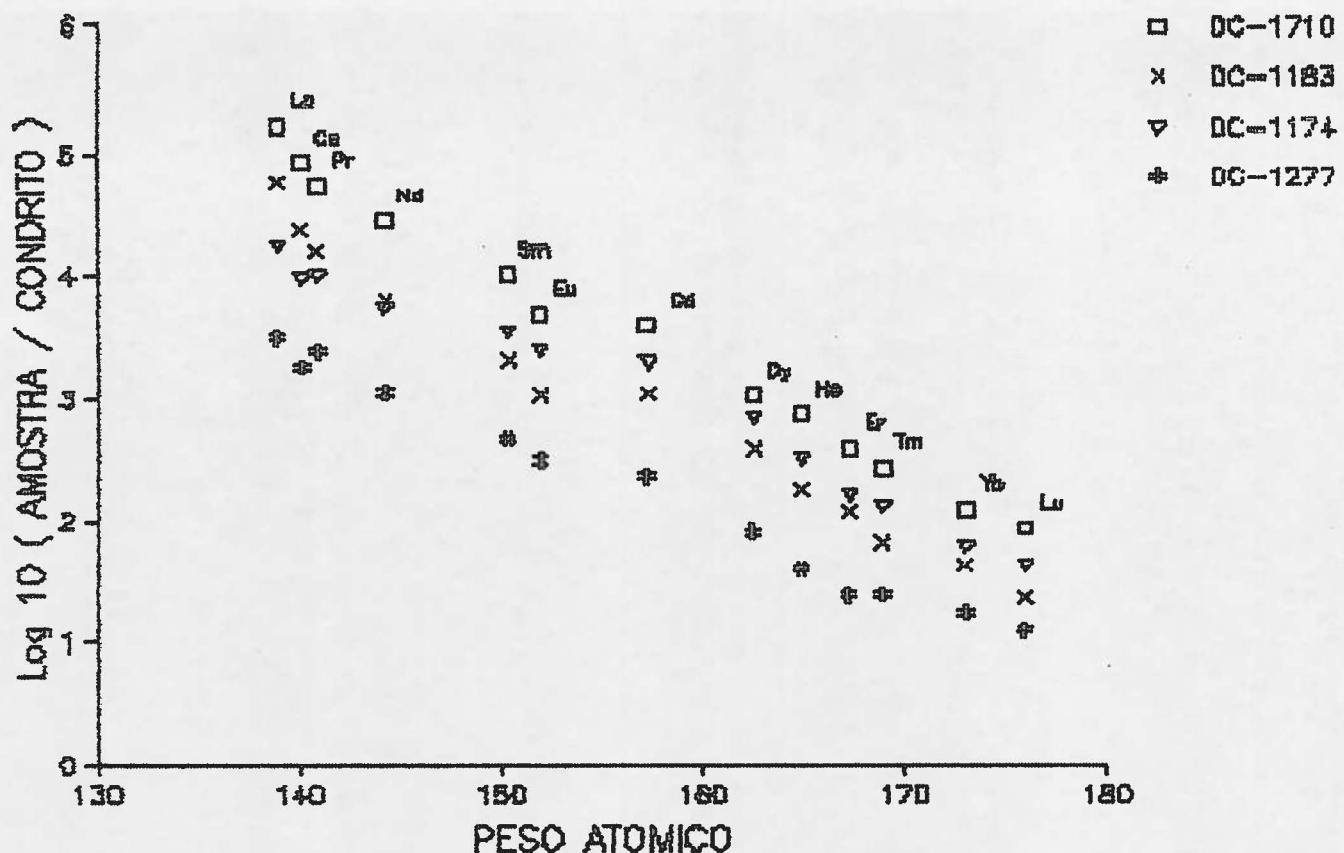


**DISPERSAO PERC. EM RELACAO AO IPEN**  
**GEOSOL E.O.E.**

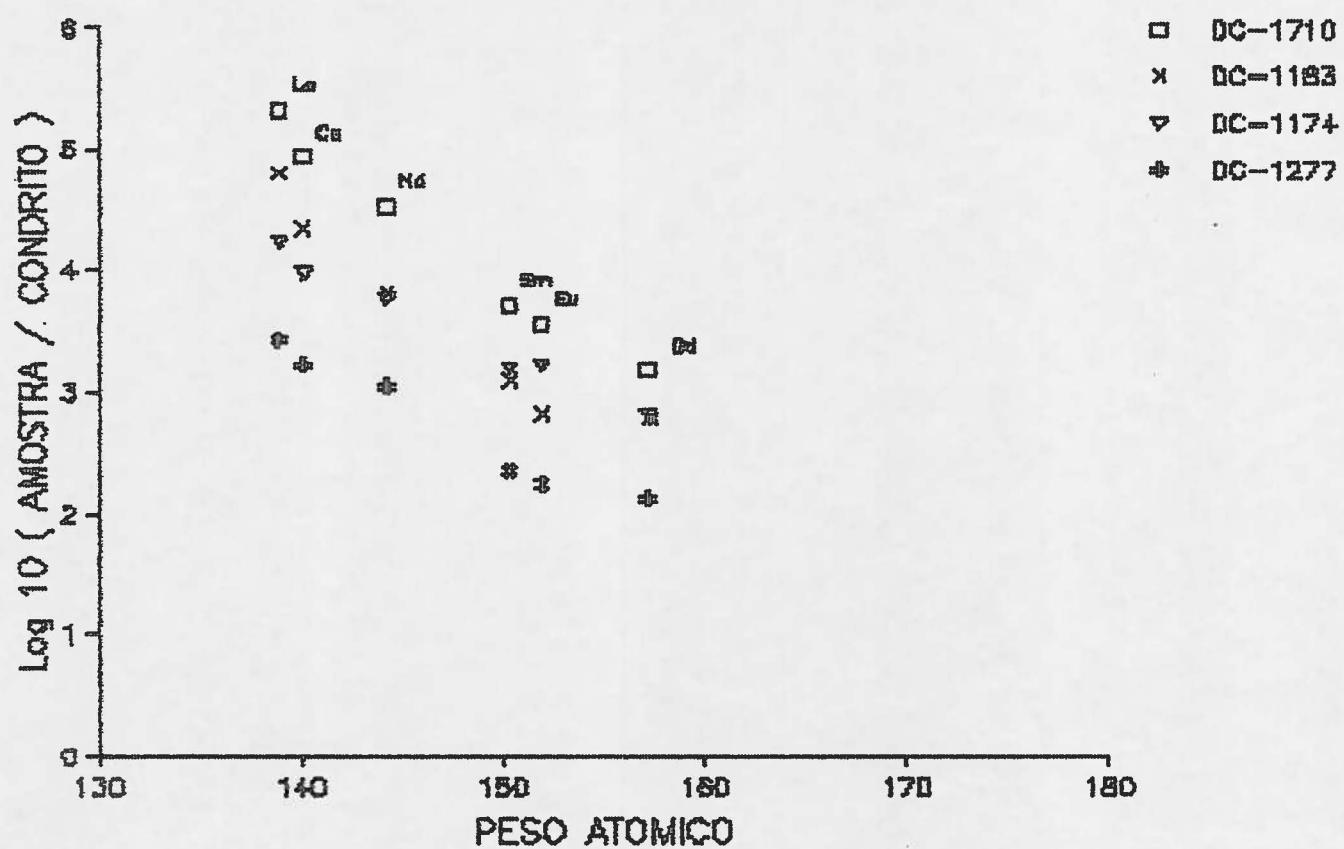


**GRUPO 4 DE GRÁFICOS**

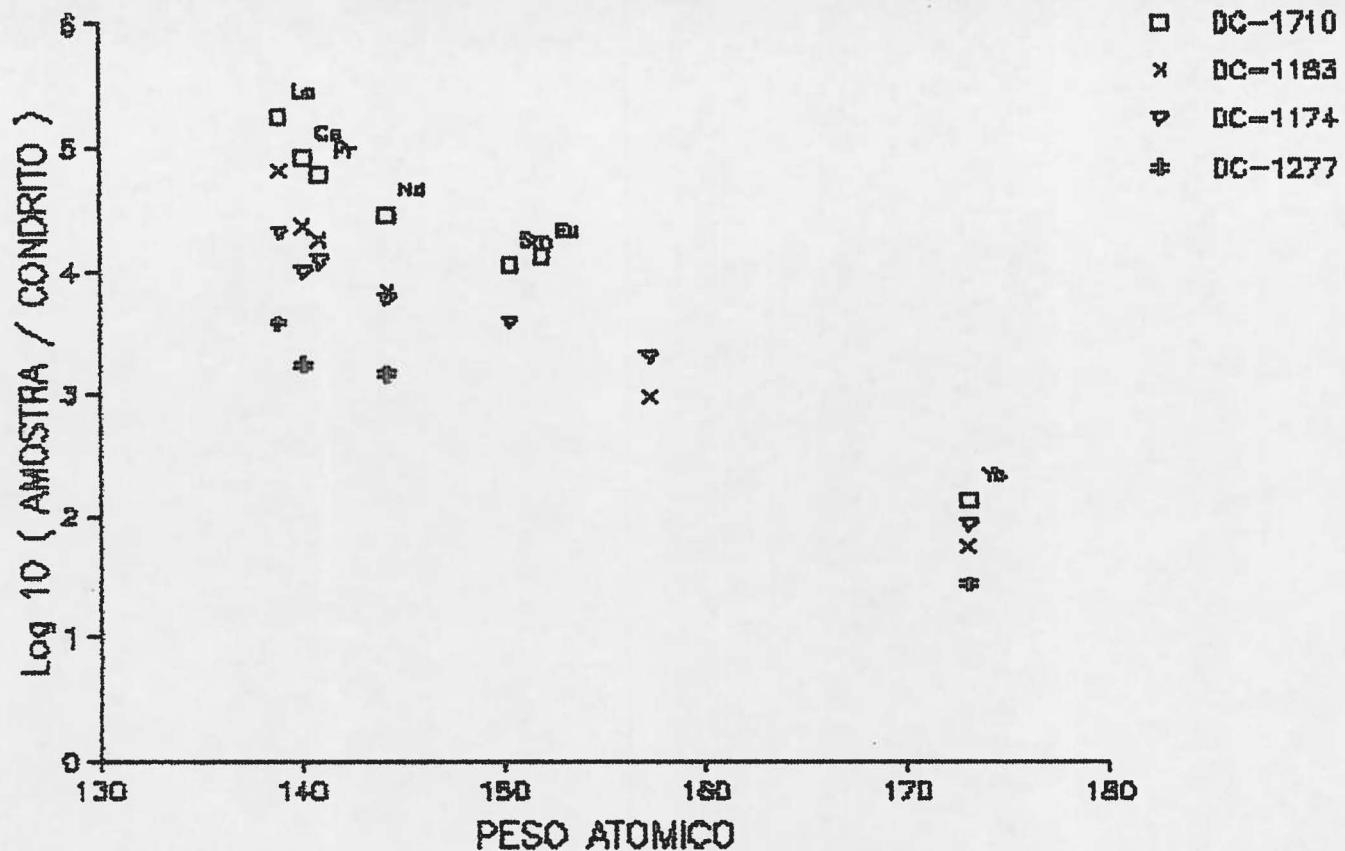
### GEOSEL ICP



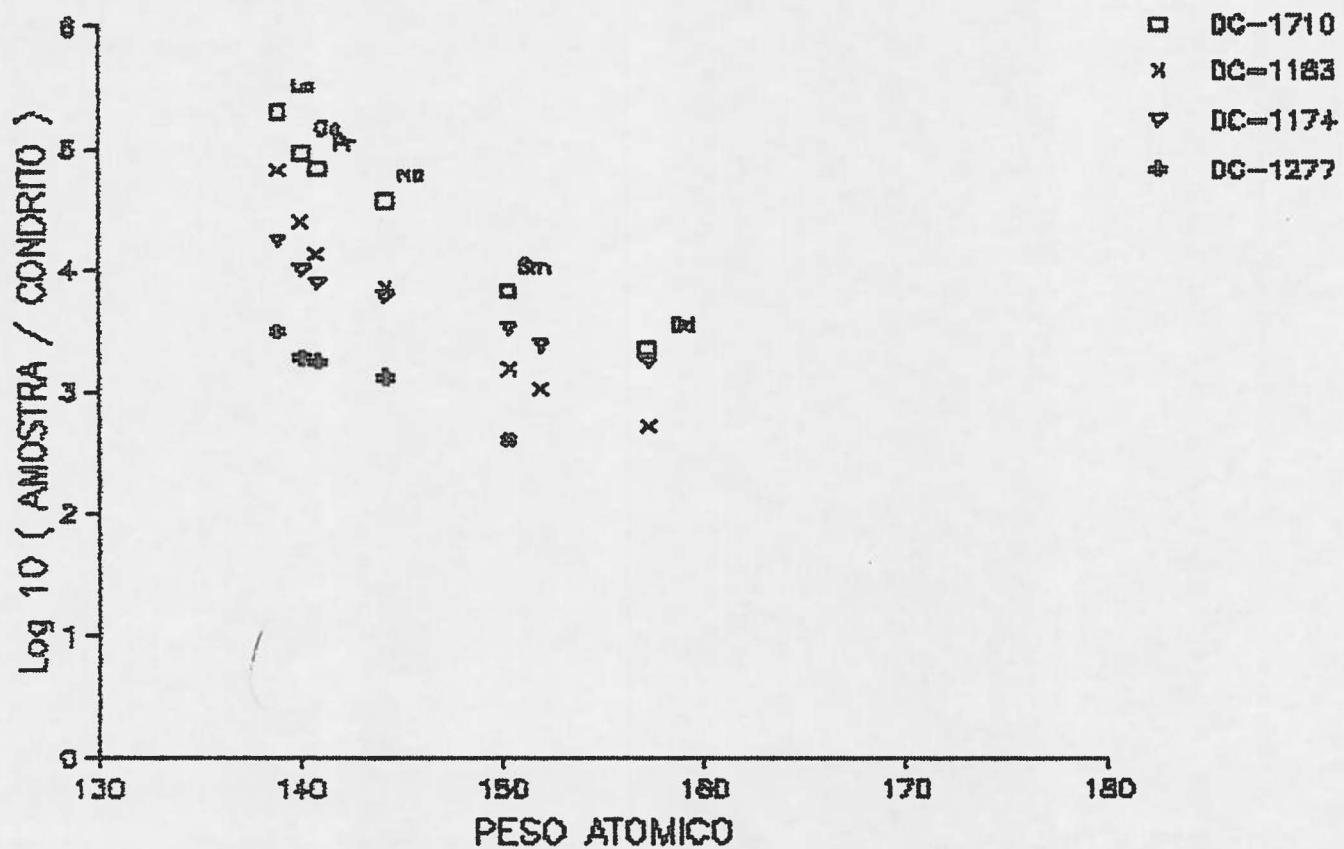
### NUCLEBRAS-POCOS ICP



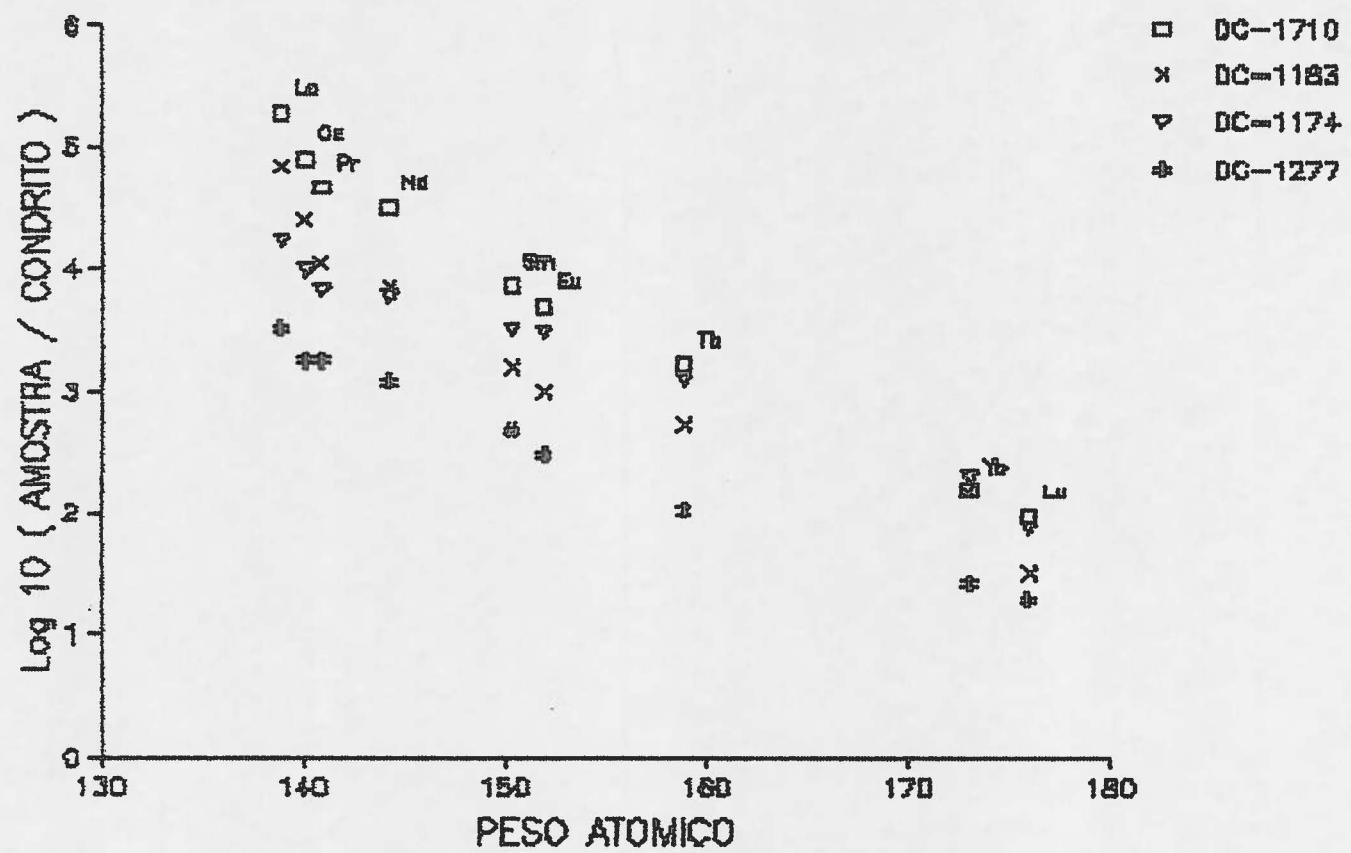
### GEOSEL EOK



### NUCLEBRAS-B.H. RK



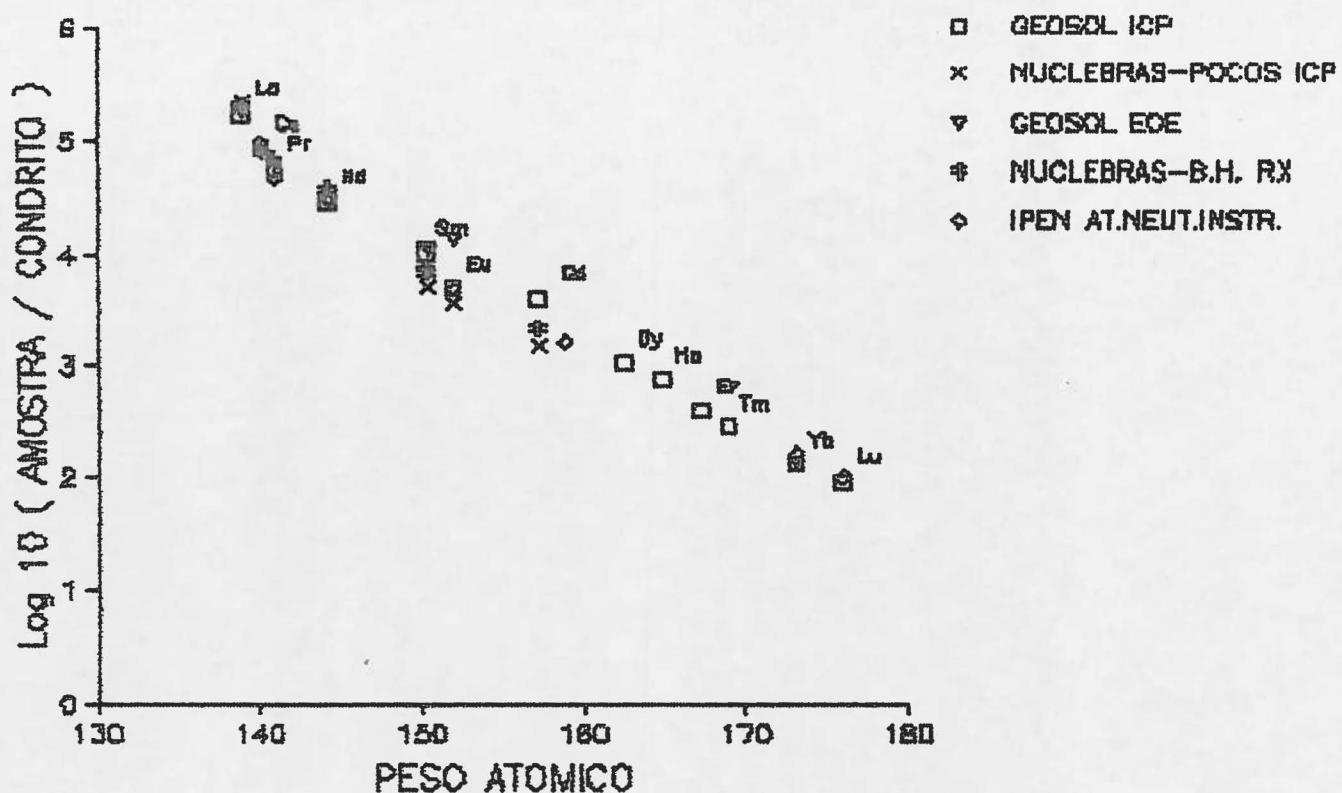
IPEN AT.NEUT.INSTR.



MINERO  
Minerias do Rio das Velhas  
BIBLIOTECA

**GRUPO 5 DE GRÁFICOS**

**DC-1710**  
**COMPARACAO DE METODOS**



**DC-1183**  
**COMPARACAO DE METODOS**

