

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΠΥΡΗΝΙΚΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ
ΓΙΑ ΤΗ ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Ν.Ν. ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΣ, Σ. ΣΥΝΕΤΟΣ

Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. "ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ"
Αγία Παρασκευή 15310

Στην εργασία αυτή γίνεται μια σύντομη αναφορά στις διάφορες πυρηνικές αναλυτικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται στη γεωλογική έρευνα και περιγράφονται σε κάποια έκταση δύο από αυτές: η μέθοδος των καθυστερημένων νετρονίων για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης ουρανίου και θορίου σε γεωλογικά δείγματα και η μέθοδος της ενόργανου ανάλυσης με νετρονική ενεργοποίηση για την πολυστοιχειακή ανάλυση γεωλογικών δειγμάτων.

1. Εισαγωγή

Η έρευνα των φυσικών πόρων απαιτεί μεταξύ άλλων αναλύσεις δειγμάτων του υπεδάφους για τις οποίες, εκτός από τις κλασικές φυσικοχημικές μεθόδους, χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο πυρηνικές φυσικές μέθοδοι, επειδή παρουσιάζουν ορισμένα πλεονεκτήματα. Μια από τις πιο γνωστές φυσικές πυρηνικές μεθόδους είναι η ενόργανος ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση στον αντιδραστήρα ή μέσω ισοτοπικής νετρονικής πηγής, με τα εξής πλεονεκτήματα ευκολία και ταχύτητα προπαρασκευής των δειγμάτων χωρίς την ανάγκη καταστροφής τους με διαλυτοποίηση, ταχύτητα ανάλυσης ιδίως βραχύβιων ισοτόπων, ακρίβεια και ευαισθησία των μετρήσεων με χαμηλό όριο ανιχνευσιμότητας, δυνατότητα πολλαπλής επαναληπτικής μέτρησης του αυτού δείγματος για τη βελτίωση της στατιστικής των μετρήσεων, ασημαντή αλληλεπίδραση των στοιχείων λόγω της υψηλής διακριτικής ικανότητας των χρησιμοποιούμενων ανιχνευτών γερμάνιου, ευελιξία του αναλυτικού συστήματος για την κάλυψη μεγάλου εύρους περιεκτικοτήτων των στοιχείων, ύπαρξη πολλών περιθωρίων αυτοματισμού της διάταξης με αποτέλεσμα τη δυνατότητα ανάλυσης με σχετικά χαμηλό κόστος σε βάση ρουτίνας. Για αυτό οι τεχνικές αυτές προσφέρονται ιδιαίτερα ως γεωφυσικές μέθοδοι στη γεωχημική και κοιτασματολογική έρευνα για τον εντοπισμό ενεργειακών και άλλων πρώτων υλών, καθώς και στις έρευνες της περιβαλλοντικής γεωχημείας.

Οι βασικότερες πυρηνικές αναλυτικές τεχνικές είναι η ενεργοποίηση με νετρόνια ή άλλα σωματίδια από αντιδραστήρα, επιταχυντή ή άλλη πηγή πυρηνικών σωματιδίων ή ακτινοβολιών και η μέτρηση των εκπεμπόμενων σωματιδίων όπως των καθυστερημένων νετρονίων σχάσης ή η φασματομετρία γ ή ακτίνων χ, καθώς και η μέτρηση της φυσικής ραδιενέργειας μερικών στοιχείων όπως U, Th, K⁴⁰. Αν και ορισμένες από τις τεχνικές αυτές έχουν εφαρμοσθεί σε ευρεία κλίμακα, όπως η μέθοδος των καθυστερημένων νετρονίων για

την ανεύρεση ουρανιούχων κοιτασμάτων και η φασματομετρία γ με νετρονική ενεργοποίηση για τον προσδιορισμό πολλαπλών ιχνοστοιχείων, βελτιώνονται συνεχώς για την καλύτερη αξιοποίηση και προσαρμογή τους στις ειδικές απαιτήσεις της γεωλογικής έρευνας.

2. Η ανάπτυξη των αναλυτικών μεθόδων

Η μέθοδος των καθυστερημένων νετρονίων για την ανάλυση ουρανιούχων δειγμάτων αναπτύσσεται συνεχώς με τη βελτίωση του πυρηνικού αναλυτού εγχώριας κατασκευής στον Αντιδραστήρα του ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος (1-4). Έτσι, τροποποιήθηκε το σύστημα μεταφοράς των δειγμάτων για ακτινοβολήση και μέτρηση με την προσθήκη σωλήνωσης μεγαλύτερης διαμέτρου για να αυξηθεί η χωρητικότητα των βολίδων μεταφοράς και για να αποκλεισθεί η πιθανότητα διαφυγής και μόλυνσης των σωλήνων ιδίως κατά τη μεταφορά διαλυμάτων. Η σοβαρότητα του προβλήματος μόλυνσης των σωληνώσεων και η επίδρασή της στην αύξηση του ορίου ανιχνευσιμότητας διαπιστώθηκε με σειρά μετρήσεων. Για τη μείωση του ραδιενεργού υποστρώματος, ακόμα και στην περίπτωση εξωτερικής μόλυνσης των βολίδων από τους σωλήνες, επινοήθηκε σύστημα αποχωρισμού του δοχείου του δείγματος από τη βολίδα με τη στένωση του σωλήνος στο τερματικό της μέτρησης. Εξ άλλου το τερματικό του συστήματος μεταφοράς των δειγμάτων στον αντιδραστήρα έγινε πιο ευέλικτο με αποτέλεσμα τη δυνατότητα ρύθμισης της νετρονικής ροής ακτινοβολήσης και αύξησης του εύρους των μετρήσιμων περιεκτικοτήτων των διαφόρων στοιχείων που περιέχονται στα γεωλογικά δείγματα. Επίσης μειώθηκε η ταχύτητα πρόσκρουσης των βολίδων στα δύο τέρματα της διαδρομής τους με τη μετάθεση του στόμιου αναρρόφησης του αέρος μεταφοράς. Γενικά προσαρμόσθηκε το σύστημα στις ειδικές αναλυτικές απαιτήσεις της γεωλογικής έρευνας. Ο πυρηνικός αναλυτής αυτός με σύστημα "πνευματικής" μεταφοράς βολίδων είναι κατάλληλος για ανάλυση βραχύβιων ισοτόπων με νετρονική ενεργοποίηση. Για μακρόβια ισότοπα χρησιμοποιείται σύστημα περιστροφής κατά την ακτινοβολήση των δειγμάτων στον αντιδραστήρα, με προοπτική κατασκευής αυτόματου εναλλάκτη δειγμάτων για τη μέτρηση. Επίσης προβλέπεται η φασματομετρία των αμέσων γ, καθώς και η ακτινοβολήση με επιθερμικά νετρόνια, περιβάλλοντας τα δείγματα με φύλλο καδμίου για τον προσδιορισμό ορισμένων ελαφρών στοιχείων.

Πάνω από 25000 ουρανιούχα γεωλογικά δείγματα αναλύθηκαν με τη μέθοδο των καθυστερημένων νετρονίων για τον εντοπισμό κοιτασμάτων ουρανίου. Συγκρίσεις με άλλα εργαστήρια του εξωτερικού και με άλλες μεθόδους έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα. Η ακρίβεια και επαναληψιμότητα των μετρήσεων εξαρτάται από την περιεκτικότητα των δειγμάτων αλλά έχουν επιτευχθεί τιμές χαμηλότερες του 0.5%, ενώ το όριο ανιχνευσιμότητας διαφέρει από στοιχείο σε στοιχείο, κυμαινόμενο σε κλάσματα του ppm.

3. Πολυστοιχειακή ανάλυση γεωλογικών δειγμάτων

Για την πολυστοιχειακή ανάλυση γεωλογικών δειγμάτων χρησιμοποιείται η φασματοσκοπία ακτίνων γ κατόπιν ενεργοποίησης με θερμικά νετρόνια στον Ερευνητικό Αντιδραστήρα του ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος". (Θερμική ροή στη θέση ακτινοβολήσεων: $2.8 \times 10^{13} \text{ ncm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$, λόγος καδμίου: 10.) Δείγματα βάρους 50-100 mg τυλίγονται σε ένα φάκελλο καθαρού Αλουμινίου και 10-15 τέτοια δείγματα μαζί με τα κατάλληλα standards τοποθετούνται σε ένα σωλήνα χαλαζία που κλείνεται αεροστεγώς (5).

Το σχήμα ακτινοβολήσης - μέτρησης που ακολουθείται για αναλύσεις ρουτίνας είναι το εξής:

Ακτινοβολήση: 45'

Μετάγγιση σε πλαστικά φιαλίδια διπλού τοιχώματος.

Πρώτη μέτρηση: (1 εβδομάδα μετά την ακτινοβολήση)
διάρκειας 30 min..

Δεύτερη μέτρηση: (1 μήνα μετά την ακτινοβολήση)
διάρκειας 3-5 ωρών.

Με το σχήμα αυτό επιτυγχάνεται ταυτόχρονα προσδιορισμός 25 περίπου ιχνοστοιχείων (6). Μεταβολή των χρόνων ακτινοβολήσεων, αναμονής και μετρήσεων, ανάλογα με τις "πυρηνικές" ιδιότητες του μετρούμενου στοιχείου, καθιστά δυνατή τη βελτίωση των ορίων ανίχνευσης και της στατιστικής ακρίβειας για κάποιο δεδομένο στοιχείο.

Στο εργαστήριο γ-φασματοσκοπίας του Ινστιτούτου Πυρηνικής Τεχνολογίας - Ακτινοπροστασίας του ΕΚΕΦΕ "Δ" έχουν γίνει σειρά αναλύσεων γεωλογικών δειγμάτων σε συνεργασία με τα ΑΕΙ και τα ερευνητικά ιδρύματα της χώρας. Επίσης, το εργαστήριο συμμετέχει σε διεθνείς διεργαστηριακές μετρήσεις πιστοποιήσεων standards (7). Σαν παράδειγμα αναφέρονται στους πίνακες (1) και (2) οι συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων σε δύο υπό πιστοποίηση standards Ιπτάμενης Τέφρας και Απατίτου αντίστοιχα που παρασκεύασε το εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Πολωνικού Ινστιτούτου Χημείας και Πυρηνικής Τεχνολογίας (8). Επειδή τα τελικά συγκεντρωτικά αποτελέσματα δεν μας έχουν σταλεί ακόμη από την Πολωνία, και για λόγους σύγκρισης, αναφέρονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα του αναλυτικού εργαστηρίου του Κέντρου Πυρηνικών Ερευνών Řež της Τσεχοσλοβακίας (9). Σε γενικές γραμμές τα αποτελέσματα συμφωνούν μέσα στα όρια του στατιστικού σφάλματος. Όπου υπάρχει ασυμφωνία εξετάζεται η πιθανότητα συστηματικού σφάλματος λόγω χρήσεων διαφορετικού standard.

Βιβλιογραφία

1. N.N. Papadopoulos, Development of activation techniques for extensive requirements in uranium and multielement analysis, Proc. 7th Int. Conf. on Modern Trends in Activation Analysis, Copenhagen, Denmark (1986) 1351.
2. N.N. Papadopoulos, Development of nuclear techniques for national requirements, Significance and Impact of Nuclear Research in Developing Countries, (Proc. Symp. IAEA-SM-291/47, Athens, 1986). IAEA, Vienna (1987) 422.
3. N.N. Papadopoulos, A flexible short-time neutron activation analyzer for special applications, J. Trace & Microprobe Techniques, Vol. 6, No. 2 (1988) 197.
4. N.N. Papadopoulos, S. Synetos, Adjustments of nuclear analytical techniques to special applications, Isotopenpraxis 24 (1988) 7, p.288.
5. Δ. Ταρενίδης, Σ. Συνετός, Ποσοτικοί προσδιορισμοί ιχνοστοιχείων με ενόργανη νετρονική ενεργοποίηση, DEMO 87/2.
6. Σ. Συνετός, Δ. Ταρενίδης, Προσδιορισμοί ιχνοστοιχείων σε γεωλογικά δείγματα με τη μέθοδο της ενόργανης νετρονικής ενεργοποίησης (INAA). Κατατέθηκε για δημοσίευση στο περιοδικό Ορυκτός Πλούτος (1989).
7. K. Govindaraju, Compilation Report on ACE with the Participation of 128 GIT-IWG Laboratories, Geos. Newsl., Vol. 11, No. 2, Oct. 1987.
8. R. Dybczyński, private communication.
9. J. Kučera, private communication.

Πίνακας 1. Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων στο standard Ιπτάμενης Τέφρας.

FLY ASH (CTA-FFA-1)						
ΕΚΕΦΕ "ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ"			ΤΣΕΧΟΣΛΟΒΑΚΙΑ			
	Συγκέντρωση ppm	Στατιστικό σφάλμα %	όριο ανίχν. ppm	Συγκέντρωση ppm	Στατιστικό σφάλμα %	όριο ανίχν. ppm
As	51.3	0.5	1	52.5	5.3	0.2
Ba	942.4	6	250	741	4.2	17
Ce	116.9	1.5	1	125	3.2	0.7
Co	37.3	3	0.23	40.7	3.1	0.05
Cz	152.4	2	3	169	3.3	1.8
Cs	4.42	6	0.5	4.35	3.1	0.2
Eu	2.38	3	0.1	2.17	3.5	0.03
Hf	5.3	2	0.4	6.2	3.5	0.1
La	56.1	0.5	0.6	61.4	3.2	0.1
Ni	89.6	8	8	60	10.5	10
Rb	170.4	0.5	0.5	180	3.6	5
Sb	18.7	3	1	18.6	3.5	0.1
Sc	23.1	3	1	23.6	3.1	0.02
Sm	11.4	4	0.1	10.9	3.1	0.01
Ta	1.91	15	0.2	1.75	3.7	0.05
Tb	1.21	4	0.4	1.2	5	0.1
Th	29.2	2	0.3	28.6	3.5	0.1
U	14.1	3	1	13.9	3.8	0.4
W	9.5	4	1	11	5	0.5
Yb	4.4	12	0.7	3.9	4.3	0.2
Zn	511.1	2	11	506	3.5	5
Fe ₂ O ₃ T%	6.88%	1	0.05%	6.90%	3.2	0.008%
Na ₂ O%	2.87%	2	0.05%	2.93%	3.1	0.005%

Πίνακας 2. Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων στο standard Απατίτη

ΑΡΑΤΙΤΕ (CTA-AC-1)					
ΕΚΕΦΕ "ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ"			ΤΣΕΧΟΣΛΟΒΑΚΙΑ		
	Συγκέντρωση ppm	Στατιστικό σφάλμα %	όριο ανίχν.	Συγκέντρωση ppm	Στατιστικό σφάλμα %
Ba	827.2	6.4	250	820	10.8
Ce	3297.5	0.1	1	3275	0.8
Co	2.35	6.7	0.23	2.31	2.2
Cr	29.3	6	3	<40	
Eu	47.6	0.5	0.1	44.5	0.2
Hf	1.02	7.3	0.34	0.97	3.1
La	2273	0.8	0.55	2283	0.6
Ni	162	6.1	8	-	-
Sc	0.24	5.8	0.04	0.28	7.1
Sm	159.6	0.5	0.1	172	1.7
Tb	14.6	1.6	0.4	14.0	0.7
Th	24.7	2	0.3	20.8	2.4
Yb	9.5	11	0.71	14.9	15.4
Zn	59.1	6.6	11	77	19.5
Ta	4.4	14	0.2	2.19	5.5
Fe ₂ O ₃	0.76%	2.7	0.04%	0.62%	2.6