

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

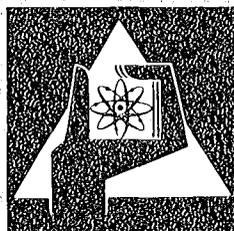
Juni 1975

KFK 2160

Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik
Institut für Angewandte Kernphysik

**Multielementanalyse von Erzknollen mittels
Neutroneneinfang- Gammaskopie**

H. Würz, H. Eberle



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 2160

Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik

Institut für Angewandte Kernphysik

Multielementanalyse von Erzknollen mittels
Neutroneneinfang-Gammaspektroskopie

H. Würz und H. Eberle

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H, Karlsruhe

Zusammenfassung

Die vorliegenden Untersuchungen sollten zeigen, mit welcher Genauigkeit (n,γ) -Analysen von Erzknollen durchgeführt werden können und auf welche Weise variable Meßbedingungen das Analysenergebnis beeinflussen. Außerdem sollte ein einfaches Konzept zur Bestimmung der Konzentrationswerte aus gemessenen Gamma-Linienintensitäten entwickelt werden.

Zur Beantwortung dieser Fragen wurden Experimente an homogenen Eichlösungen durchgeführt. Die daraus gewonnenen Resultate und Schlußfolgerungen sind unmittelbar auf das heterogene System Erzknollen-Meerwasser anwendbar. Zur Demonstration dieses Sachverhaltes wurden insgesamt 6 verschiedene Erzknollenproben untersucht. Die gewonnenen Resultate können zwar im Sinne der Existenz einer Korrelation des Nickelgehalts mit dem Mangan-zu-Eisen-Konzentrationsverhältnis interpretiert werden. Der festgestellte Schwankungsbereich würde allerdings eine Unsicherheit bis zu $\pm 25\%$ in den Konzentrationswerten von Nickel bedeuten.

Abstract

Multielement analysis of manganese nodules by means of neutron induced capture gamma spectroscopy.

The investigations described below are aimed demonstrating the sensitivity of the capture gamma method in the in situ analysis of manganese nodules and showing the influence of variable measuring conditions on the results of the (n,γ) analysis and the way of correction. Additionally a simple concept had to be developed for determining concentrations of γ -active elements from measured line intensities.

Calibration experiments have been done using homogeneous solutions of known chemical composition. The results of these experiments are applicable to the heterogeneous manganese nodule-saltwater system. This has been demonstrated using 6 different probes. The results of the (n,γ) analysis could be interpreted towards an existence of a correlation between the Ni content and the Mn to Fe relation. But then the error bars given with $\pm 25\%$.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung	1
I.1 Problemstellung	1
II. Gammaskopie an Eichlösungen	3
II.1 Prinzip der Analysemethode	3
II.2 Versuchsaufbau	4
II.3 Herstellung der Eichlösungen	5
II.4 Durchführung und Auswertung der Eichmessungen	5
II.5 Diskussion der Resultate	6
III. Konzentrationsbestimmung von Erzknollenproben	8
III.1 Konzentrationsbestimmung über Eichstandards	8
III.2 Konzentrationsbestimmung aus Linienintensitätsverhältnissen	11
III.3 Vergleich der (n, γ)-Analysenwerte für Nickel mit Korrelationsbeziehungen	12
III.4 Bestimmung des Knollenvolumenanteils V_K/V	13
III.5 Fehlerdiskussion	14
IV. Heterogenitätseffekte	16
IV.1 Heterogenitätseffekte durch Neutronenselbstabschirmung	16
IV.1.1 Abschätzung von Selbstabschirmeffekten	16
IV.1.2 Neutronenflußfeinstruktur im Zweikomponentengemisch	17
IV.2 Materialheterogenitätseffekte	18
V. Konzentrationsbestimmung beim in situ Experiment	21
V.1 Zu messende Größen	21
V.2 Bestimmung der gesamten Probenmenge	23
V.3 Bestimmung der Normierungsfaktoren K	25
V.4 Meßdatenauswertung und Konzentrationsbestimmung	27
V.5 Beim in situ Experiment erzielbare Analysengenauigkeit	28
V.6 Andere Möglichkeiten der Konzentrationsbestimmung	30
VI. Schlußfolgerungen	31
Literaturverzeichnis	33

I. Einleitung

Seit ungefähr 100 Jahren weiß man von der Existenz von Erzknollenlagerstätten im Meer. Die flächenmäßig und vom Wertmetallgehalt her ergiebigsten Lagerstätten finden sich im nördlichen Pazifik vor der kalifornischen Küste bis vor Neuseeland [1,2]. Die Gesamtmenge dieser als monogranulare Schicht auf dem Meeresboden liegenden Erzknollen wird auf 10^{11} bis 10^{12} Tonnen geschätzt. Bei einem mittleren Gehalt von etwa 1 % Nickel und 0,7 % Kupfer stellen diese Vorräte ein wichtiges Reservoir zur langfristigen Rohstoffversorgung dar [3].

Zur Zeit befindet man sich weltweit in der Erkundungsphase, in der unter anderem Daten über die Ergiebigkeit, die Abbauwürdigkeit und die Topographie der pazifischen Erzknollenlagerstätten gesammelt werden [4]. Neben den bisher verwendeten Explorationsgeräten wie Bumeranggreifer und Dredge mit ihren bekannten Schwierigkeiten [5] muß für eine kostengünstige Detailsploration, bei der etwa 4-5 Analysen pro km^2 nötig sind, ein Gerät eingesetzt werden, welches quasikontinuierlich Erzknollen-Analysen in situ ausführt. Ein solches Gerät befindet sich in der Entwicklung [6]. Als Analysenmethode wird die Neutroneneinfang-Gammaspektroskopie verwendet [7].

I.1 Problemstellung

Laborexperimente zur Neutroneneinfang-Gammaspektroskopie von Erzknollenproben haben die Anwendbarkeit der Methode zur in situ Analyse demonstriert [8]. Bei der quantitativen Analyse ist aus der Intensität gemessener Gammalinien die Konzentration der entsprechenden Elemente zu bestimmen. Dazu müssen normalerweise sowohl die gesamte Probenmenge als auch die von Analyse zu Analyse variierenden Meßbedingungen bekannt sein. Die Elementkonzentrationen werden dabei relativ zu einem bekannten Standard bestimmt.

Bisher wurden Neutroneneinfang-Gammaspektroskopie-Messungen an Erzknollenproben durchgeführt [9]. Die Konzentration der Elemente wurde dabei über eine chemische Analyse ausgewählter Erzknollenproben bestimmt. Dabei können sich Unsicherheiten

ergeben, da der Metallgehalt von Knolle zu Knolle variieren kann. Damit wird die Repräsentativität der Probenaufnahme bei einer großen Probenmenge fraglich. Der für die Konzentrationsbestimmung notwendige Standard wird deshalb eine homogene Eichlösung mit genau bekannter Materialzusammensetzung sein.

Homogene Lösungen bieten den Vorteil, daß die Konzentrationen der γ -aktiven Elemente in einem weiten Rahmen variiert werden können. Experimente an solchen Lösungen liefern Daten über die zu erwartenden Linienintensitäten und ermöglichen damit genaue Aussagen zur Nachweisempfindlichkeit der (n,γ) -Methode. Außerdem kann das Kalibrierungskonzept und die Normierung der Gamma-Meßresultate auf gemessene Neutronenflußprofile getestet werden. Die Neutronenflußprofilnormierung eliminiert dabei die von Analyse zu Analyse variierenden Meßbedingungen. Die durchgeführten Arbeiten erlauben schließlich Vergleiche der (n,γ) -Analysenresultate mit aus der Literatur entnommenen Konzentrationswerten. Die Analysenresultate an 6 Erzknollenproben erlauben keine eindeutige Aussage darüber ob die Nickelkonzentration mit dem Verhältnis der Mangan- und Eisenkonzentration korreliert ist.

In der vorliegenden Arbeit wird außerdem gezeigt, daß der Übergang von homogenen Lösungen auf echte Erzknollen problemlos ist, solange die Materialzusammensetzung der Knollen im Analysevolumen einheitlich ist. Heterogenitätseffekte verursacht durch Neutronen-selbstabschirmeffekte sind unbedeutend wegen des statistischen Charakters der Knollenschüttung und wegen der geringen Neutronenflußdepression in den Erzknollen relativ zum umgebenden Meerwasser.

An Hand der gewonnenen experimentellen Resultate wird das Konzept zur Konzentrationsbestimmung getestet und die prinzipiellen Genauigkeitsgrenzen werden untersucht. Schließlich wird das Verfahren zur Konzentrationsbestimmung beim in situ Experiment diskutiert. Wie gezeigt werden konnte, wird durch Auswertung der Gammalinien des Elementes Chlor eine Verbesserung der Analysengenauigkeit erreicht.

II. Gammaspektroskopie an Eichlösungen

Eichlösungen genau bekannter Zusammensetzung werden verwendet, um Aussagen über die Linienintensitäten der γ -aktiven Elemente als Funktion der Gesamtmenge des Elements im Analysevolumen zu erhalten. Diese Eichkurven sind die Grundlagen der quantitativen Konzentrationsbestimmung. Durch Normierung der Meßbedingungen bei der Analyse von Erzknollen auf die Meßbedingung für die homogene Lösung wird aus der Eichkurve die Gesamtmenge des γ -aktiven Elements in der spektroskopierten Knollenprobe entnommen. Die Normierung der Meßbedingungen wird erreicht durch gleichzeitige Messung des thermischen Neutronenflußprofils und Zuordnung der Gammazählrate zur Intensität der induzierenden Neutronen.

II.1 Prinzip der Analysemethode

Eine Neutronenquelle wird in das zu analysierende Material eingebracht. Beim Neutroneneinfang entsteht eine für jedes Isotop eines Elements charakteristische prompte γ -Strahlung. Die Intensität der Gammastrahlung ist bei konstanten Meßbedingungen proportional zur gesuchten Elementkonzentration. Zwischen der Peakintensität PK, mit der die γ -Linie der Energie E_γ im Spektrum erscheint, und der Elementkonzentration C besteht folgender Zusammenhang |10|:

$$PK(E_\gamma) = \alpha \epsilon(E_\gamma) S \rho_s C K(\rho_s, E_\gamma, \text{Material}) \quad (1)$$

mit:

α	Proportionalitätskonstante
$\epsilon(E_\gamma)$	Detektornachweisempfindlichkeit
$S = \frac{I_\gamma \sigma_a}{A}$	analytical sensitivity 11

mit

I_γ	γ -Emissionswahrscheinlichkeit
σ_a	mikroskopischer Neutronenabsorptionsquerschnitt
A	Atomgewicht
K	Faktor, der die Gammaerzeugung mit dem Gamma-transport beschreibt.

Die Größe K muß durch Integration über das Analysevolumen gewonnen werden. Bei der Integration wird sowohl die Ortsabhängigkeit des Neutronenflusses als auch die Schwächung der γ -Strahlen der Energie E_γ im Material der Dichte ρ_s berücksichtigt.

Mögliche Änderungen der Meßbedingungen ergeben sich durch:

1. Schwankungen in der Menge der Knollen im Analysevolumen
2. Änderungen in der Materialzusammensetzung der Knollen
3. Bereiche mit unterschiedlichen Materialzusammensetzungen.

Die Knollenmenge beeinflusst die Konzentrationsbestimmung über die Größe ρ_s . Die Materialzusammensetzung beeinflusst die Konzentrationsbestimmung über K . Deshalb sind außer PK noch ρ_s und da K vom thermischen Neutronenflußprofil abhängt, auch $\phi_{th}(r)$ bei jeder Analyse zu bestimmen.

II.2 Versuchsaufbau

Abb. 1 zeigt den schematischen Aufbau des Experiments. Eine 1 mg Cf-252 Neutronenquelle sitzt im Zentrum des Analysebehälters. Sie emittiert derzeit ca. 10^9 n/sec. Die gleichzeitig von der Quelle emittierte γ -Strahlung wird durch eine zwischen Quelle und γ -Detektor eingebaute Bleiabschirmung von 17 cm Länge eliminiert. Die Entfernung Quelle-Detektor beträgt 55 cm. Sie ist so gewählt, daß eine Detektoreinsatzdauer von ungefähr 8 Wochen gewährleistet ist, ohne daß die Energieauflösung durch Neutronenschäden beeinträchtigt wird. Als γ -Detektor wird eine koaxiale Ge(Li)-Diode mit einem empfindlichen Volumen von 14 cm^3 verwendet.

Das zylindrische Analysegefäß (mit Durchmesser 35 cm und Höhe 35 cm, Volumen ca. 33,6 Liter) ist zur besseren Neutronenökonomie von einem 5 cm dicken Paraffin-Reflektor umgeben. Zur Messung des thermischen Neutronenflußprofils sind im Analysegefäß Bestrahlungsrohre in radialer Richtung vorhanden. Zur Messung wird eine U^{235} -Miniaturspaltkammer mit 5 mm empfindlicher Länge und einem Durchmesser von 5 mm verwendet.

II.3 Herstellung der Eichlösungen

Zur Simulation der Erzknollen wurden homogene Eichlösungen gewählt, da:

1. Lösungen genau bekannter Zusammensetzung hergestellt werden können,
2. auch bei der Endkalibrierung des Analysesystems homogene Eichlösungen verwendet werden.

Probleme hinsichtlich möglicher Heterogenitätseffekte beim Übergang von einer homogenen Lösung zum System Erzknollen-Wasser werden bewußt in Kauf genommen. Eine Abschätzung dieser Effekte wird in Abschnitt IV gegeben.

Die homogenen Eichlösungen sollten in ihrer Zusammensetzung möglichst gut ein Knollen-Meerwassergemisch simulieren. Die Konzentrationen der Elemente Nickel, Kupfer und Kobalt wurden im Bereich von 0 bis 2,6 g und der Mangangehalt von 2,7 bis 21,0 g variiert. Die Grammangaben beziehen sich stets auf 100 ml Lösung.

II.4 Durchführung der Messungen und Auswertung

Bei Meßzeiten von 1 bis 2 Stunden wurden von den Eichlösungen Gammaskpektren aufgenommen. Das aufgenommene Meßspektrum ist keine einfache Abbildung des Linienspektrums. Eine monoenergetische Gammastrahlung mit $4 \text{ MeV} \leq E_{\gamma} \leq 10 \text{ MeV}$ gibt ihre Energie im Detektor im wesentlichen über den Paarbildungseffekt und die Comptonstreuung ab. Der Paarbildungseffekt führt zu einem Triplet von Peaks, die einen Abstand von 511 keV haben. In welchem der drei Peaks ein Ergebnis eingestuft wird, hängt davon ab, ob von der Vernichtungsstrahlung zwei 511 keV Quanten, eines oder keines aus dem Detektor entweichen. Bei mittleren Detektorvolumina (um ca. 20 cm^3) ist der Doppelentkommpeak, dessen Elektronenenergie um 1022 keV tiefer liegt als die eingestrahlte Gammaenergie, am intensivsten und deshalb zur Auswertung am besten geeignet. Abb. 2 zeigt ein gemessenes typisches Einfang-Gammaskpektrum für eine Eichlösung mit 9,2 g Mangan. Die Doppelentkommpeaks der Elemente Ni, Mn, Fe, Cl und Cu sind gut zu erkennen. Auch die Kobaltlinien sind zu erkennen. Zur Peakintensitätsbestimmung wurden die Doppelentkomm-

peaks der in Tabelle I angegebenen elementspezifischen γ -Linien verwendet *). Außerdem wurde die Intensität des Einfachentkomm-peaks der Cl 7414 keV-Linie bestimmt. Diese bildet mit der Doppelentkommlinie der intensivsten Kupferlinie (7915 keV) ein Liniendublett.

Die Peakintensitäten wurden mittels Gaußfitanalyse der Peakform bestimmt. Die Intensität der Kupferlinie im Cu 7915" keV und Cl 7414' keV Liniendublett wurde zusätzlich über das Doppel- zu Einfachentkommverhältnis der 7414 keV-Chlorlinie ermittelt, da beim in situ Versuch kein Gaußfit-Programm zur Spektrumsauswertung zur Verfügung steht. In Tabelle II ist ein Vergleich der Peakflächenbestimmung für das Element Kupfer für einige Eichlösungen und mehrere Erzknollenproben angegeben. Daraus entnimmt man, daß eine einfache Auswertung des Doppelpeaks mit Subtraktion des Chlorlinienbeitrags gegenüber der aufwendigeren Gaußfit-Analyse einen Fehler von bis zu 26 % bringen kann. Die Größe des Fehlers hängt entscheidend von der Struktur des Impulshöhenspektrums in der Umgebung des Doppelpeaks ab. Eine Genauigkeitsverschlechterung um ca. 10 % muß bei der einfachen Auswertung in Kauf genommen werden.

Für 4 Manganlösungen wurden mit U^{235} Miniaturspaltkammern absolute thermische Neutronenflußprofile bestimmt. Die gemessenen Profile werden zur Berechnung der Normierungsfaktoren K verwendet und berücksichtigen die von Messung zu Messung veränderlichen Meßbedingungen.

II.5 Diskussion der Ergebnisse

Nach Gleichung (1) ist die Intensität einer elementspezifischen Gammalinie bei konstanten Meßbedingungen proportional zur Konzentration dieses Elementes. Dies wird gemäß Abb. 3 demonstriert. Aufgetragen ist die Intensität der 8999" keV Nickellinie als Funktion der gesamten Nickelmenge im Analysevolumen für die

*) Doppelentkommlinien sind in den Tabellen zur Kennzeichnung mit hochgestelltem Doppelstrich versehen.

Eichlösungen mit 9,1, 12,2 und 21,0 g Mn auf 100 ml Lösung. Zur besseren Übersicht sind die entsprechenden Meßpunkte durch Kurven gekennzeichnet. Bei konstantem Mangangehalt ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Peakintensität und Konzentration. Dagegen nimmt die absolute Intensität mit wachsendem Mangangehalt ab, da die Intensität der thermischen Neutronen mit wachsendem Mangangehalt abnimmt.

Die lineare Beziehung zwischen Peakintensität und Elementkonzentration gilt nur, wenn die relativen Änderungen im makroskopischen Neutronenabsorptionsquerschnitt klein sind verglichen mit dem totalen Absorptionsquerschnitt. Wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, wird die Intensität der induzierenden Neutronen verringert. Damit reduziert sich die Neutroneneinfangrate. Dies bedeutet Abweichungen vom linearen Zusammenhang zwischen γ -Peakintensität und Elementmasse. Abb. 4 zeigt diesen Sachverhalt für Mangan. Über der Manganimenge im Analysevolumen sind die gemessenen Intensitäten der 7058" keV- und 7244" keV-Manganlinien aufgetragen. Entsprechend dem Intensitätsverhältnis beider Linien unterscheiden sich beide Kurven um einen konstanten Faktor. Besonders bei kleinen Mangankonzentrationen ergibt sich eine deutliche Abweichung vom linearen Zusammenhang zwischen der Peakintensität PK und der Mangankonzentration.

In Tabelle III sind die gemessenen und auf gleiche Neutronenquellstärke normierten Linienintensitäten der γ -aktiven Elemente von drei Mangan-Lösungen zusammengestellt. Aus den bei vorgegebener Masse des Elements erzielbaren Peakzählraten können minimal nachweisbare Konzentrationswerte abgeleitet werden. Den Daten der Tabelle ist zu entnehmen, daß die Genauigkeit in der Peakflächenbestimmung für die Elemente Cl, Ni, Mn und Fe bei einer Gaußfitanalyse der Peakform besser als 5 % ist. Für Cu liegt die Genauigkeit bei ca. 30 %, für Co ebenfalls bei ca. 30 %. Diese Angaben gelten bei einer Meßzeit von 60 min und den in der Tabelle angegebenen Konzentrationswerten.

Abb. 5 zeigt gemessene thermische Neutronenflußprofile für die 4 Manganeichlösungen und für Salzwasser mit 3,19 g NaCl/100 ml Lösung. Wie erwartet, nimmt die Intensität der thermischen Neutronen mit wachsendem Mangangehalt ab. Der Einfluß des Reflektors ist an der Flußaufwölbung gut zu erkennen.

III. Konzentrationsbestimmung von Erzknollen

III.1 Konzentrationsbestimmung über Eichstandards

Mit Hilfe von Gl. (1) kann bei bekannten Proportionalitätskonstanten und den bekannten Größen ρ_s , PK und K die Konzentration C eines Elements bestimmt werden. Die Proportionalitätskonstante α wird durch Bezug auf einen Standard eliminiert.

Für ein festes Analysevolumen V erhält man:

$$C_x = \frac{PK_x}{PK} \frac{\rho_s}{\rho_{sx}} \frac{K}{K_x} C \quad (2)$$

mit PK Peakintensität der γ -Linie im Impulshöhenspektrum

K Faktor zur Beschreibung der Intensität der induzierten Gammaquanten am Detektorort

ρ_s Materialdichte im Analysevolumen

Der Index x bezieht sich auf das γ -aktive Element, dessen Konzentration C_x bestimmt werden soll, während die Konzentration C desselben Elements in der Eichlösung bekannt ist.

Zur Prüfung des Konzepts zur Konzentrationsbestimmung wurde Gl. (2) verwendet, um die in Abb. 4 gezeigten und in Tabelle IV zusammengestellten Meßresultate für das Element Mangan zu reproduzieren. Bei Verwendung der Beziehung:

$$M = M_{ges} \quad C = \rho_s \quad VC \quad (3)$$

erhält man aus Gl. (2)

$$PK_x = \frac{M_x}{M} \frac{K_x}{K} PK \quad (4)$$

Gemäß Gl. (4) müssen die Größen K bekannt sein. Zu ihrer Berechnung wurden die in Abb. 5 gezeigten Neutronenflußprofile verwendet. Die damit berechneten Faktoren K für eine γ -Energie von 7244 keV sind in Tabelle IV angegeben. Den Zahlenwerten entnimmt man, daß die Konzentrationsbestimmung beim Übergang von der Eichlösung 1 zur Eichlösung 4 um den Faktor 1,7 falsch werden würde, wenn die Normierung auf konstante Meßbedingungen über den Faktor K unterbleiben würde.

Mit den bekannten Größen K und den gemessenen Linienintensitäten der 7244 keV-Manganlinie wurden die Mangangehalte von drei der vier Eichlösungen gemäß Gl. (4) berechnet. Normiert wurde dabei auf den Wert der Eichlösung Nr. 2. Die Resultate sind in Tabelle IV angegeben, zusammen mit den Ergebnissen einer chemischen Analyse der Eichlösungen 1 bis 3. Eine chemische Analyse der Eichlösung 4 war leider nicht möglich, da ein Teil der Salze ausgefallen ist. Dem Vergleich der Resultate der chemischen Analyse und der (n,γ) -Analyse entnimmt man, daß Diskrepanzen zwischen beiden in der Größenordnung von 8 % auftreten. Ursache dieser Diskrepanzen könnten sein:

1. Im Zeitraum zwischen (n,γ) -Analyse und chemischer Analyse (6 Monate) sind Teile der gelösten Salze ausgefallen.
2. Im Verlauf der Meßreihe (Dauer 2 Monate) traten Änderungen in den Eigenschaften der Detektoren auf.

So wurde z.B. die Empfindlichkeit der Spaltkammer nur am Anfang und am Ende der Meßreihe überprüft. Dabei wurde eine nicht mehr reproduzierbare Änderung in der Empfindlichkeit festgestellt. Die Empfindlichkeit des γ -Detektorsystems wurde nicht überprüft.

In der letzten Spalte der Tabelle IV ist das Verhältnis K/ϕ_{th}^{max} für die 4 Eichlösungen abgegeben. ϕ_{th}^{max} ist die am Quellort gemessene Intensität der thermischen Neutronen. Das Verhältnis K/ϕ_{th}^{max} ist bei vorgegebener γ -Energie von der Materialdichte im Analysevolumen und von dem thermischen Neutronenflußprofil abhängig. Mit zunehmender Mangankonzentration der Lösung nimmt K/ϕ_{th}^{max} ab. Dies ist eine Folge der zunehmenden Absorption der induzierten Gammastrahlung im Analysevolumen auf Grund der zunehmenden Dichte. Die Abnahme von K/ϕ_{th}^{max} durch zunehmende γ -Absorption wird allerdings etwas gemildert durch den gegenläufigen Effekt einer mit zunehmender Neutronenabsorberkonzentration schwächer werdenden Ortsabhängigkeit des thermischen Neutronenflusses. In der letzten Reihe sind die entsprechenden Daten für eine Erzknollenprobe in Süßwasser mit 27,15 kg Probenmasse angegeben. Auf Grund der höheren γ -Absorption ist K/ϕ_{th}^{max} für diesen Fall deutlich kleiner als für die 4 Eichlösungen.

Für die Lösungen 2 bis 4 betragen die Abweichungen der K/ϕ_{th}^{max} -Werte vom Mittelwert nur $\pm 2,5$ %. Ähnliches gilt auch für die Erzknollenproben, denn die Abweichungen des Mangangehalts der Erzknollen von einem mittleren Wert sind nicht so extrem wie für die Lösungen 2 bis 4. Voraussetzung ist allerdings, daß die Probenmenge im Analysebehälter keinen großen Schwankungen unterliegt.

Mit den aus den Kalibriermessungen an den Eichlösungen gewonnenen Daten können quantitative (n,γ) -Multielementanalysen von Erzknollen durchgeführt werden. Gemessen werden die Peakintensitäten der γ -aktiven Elemente und das sich im Analysevolumen einstellende Neutronenprofil. Daraus ergibt sich dann gemäß Gl. (4) die im Analysevolumen enthaltene Gesamtmenge des γ -aktiven Elements. Wenn weiterhin die Gesamtmenge des Probenmaterials bekannt ist, kann der Elementkonzentrationswert in Gewichtprozent angegeben werden.

Zur Demonstration dieses Sachverhaltes wurden Elementkonzentrationen von insgesamt 6 verschiedenen Knollenproben bestimmt. Fünf Knollenproben mußten wegen der kleinen Probenmenge in einem kleinen zylindrischen Analysegefäß (Durchmesser 24 cm, Höhe 24 cm) analysiert werden. Eine Knollenprobe wurde im großen Analysegefäß untersucht. Die Masse der porenwasserfreien Erzknollen dieser Probe betrug 27,15 kg. Abb. 6 zeigt den hochenergetischen Teil des an dieser Knollenprobe gemessenen γ -Impulshöhenspektrums. Die Erzknollen waren in Süßwasser gelagert. Die aus der (n,γ) -Messung bestimmten Linienintensitäten der Elemente Mn, Fe, Ni, Cu, Co sind in Tabelle V angegeben. Außerdem wurde gemäß Gl. (4) unter Verwendung des in Tabelle IV angegebenen K-Wertes die Konzentration des Elementes Mangan bestimmt. Als Eichstandard wurde Lösung 2 mit 9,2 g Mn/100 ml Lösung verwendet.

Zur Kalibrierung und Konzentrationsbestimmung der Knollenproben im kleinen Analysebehälter wurden Eichmessungen mit 2 homogenen Lösungen durchgeführt. Die an den 2 Eichlösungen und den 5 Erzknollenproben gemessenen thermischen Neutronenflußprofile zeigt Abb. 7. In Tabelle VI sind die damit berechneten Werte K angegeben sowie das Verhältnis K/ϕ_{th}^{max} . Die Ergebnisse der γ -Spektroskopie der 2 Eichlösungen und der 5 Knollenproben sind in Tabelle VII angegeben.

III.2 Konzentrationsbestimmung aus Linienintensitätsverhältnissen

Die Elementkonzentrationen aller γ -aktiven Elemente können gemäß Gl. (4) bei bekannter Probengesamtmenge bestimmt werden. Dies setzt allerdings voraus, daß gammaenergieabhängige K-Werte bekannt sind. Eine erhebliche Vereinfachung wird erreicht, wenn bei bekanntem Konzentrationswert eines Elements die Konzentrationswerte der anderen γ -aktiven Elemente aus Linienintensitätsverhältnissen bestimmt werden. Gemäß Gl. (1) ergibt sich für das Verhältnis der Linienintensitäten der Elemente 1 (γ -Energie E_1) und 2 (γ -Energie E_2):

$$\frac{PK_1}{PK_2} = \frac{\epsilon(E_1)S_1C_1K(E_1)}{\epsilon(E_2)S_2C_2K(E_2)} \quad (5)$$

Unter Verwendung der Abkürzung

$$\epsilon_i^* = \epsilon(E_i)S_iK(E_i)$$

erhält man

$$\frac{PK_1}{PK_2} = \frac{\epsilon_1^* C_1}{\epsilon_2^* C_2} \quad (6)$$

Die Verhältnisse $\epsilon_1^*/\epsilon_2^*$ wurden aus den Linienintensitäten der homogenen Eichlösungen mit bekannten Konzentrationen C_i bestimmt. Die Resultate sind in Tabelle VIII sowohl für den großen Analysebehälter als auch für den kleinen Behälter angegeben. Die Verhältnisse sind unabhängig von der Behältergröße. Dies gilt auch für das Verhältnis der K-Faktoren alleine, wie detaillierte γ -Transportrechnungen zeigen.

Die Übertragbarkeit der in Tabelle VIII angegebenen Werte $\epsilon_1^*/\epsilon_2^*$ von homogenen Systemen auf wirkliche Erzknollenschüttungen wurde rechnerisch untersucht unter Verwendung des S_N -Transportprogramms DTK [12]. Da nur das Verhältnis zweier K-Werte zu betrachten ist, können unterschiedliche K-Werte für homogene und heterogene Systeme nur über den γ -Transport erzeugt werden. Die γ -Transportrechnungen zeigen allerdings, daß beim Übergang von der Lösung

zur Erzknollenschüttung die Verhältnisse $K(E_1)/K(E_2)$ um maximal $\pm 1\%$ verändert werden. Im Rahmen der gemäß Tabelle VIII erreichten Genauigkeit der $\epsilon_1^*/\epsilon_2^*$ -Werte kann die Änderung von $\pm 1\%$ vernachlässigt werden. Als E_1 wurde dabei die γ -Energie 7244 keV und als E_2 die γ -Energie 8999 keV verwendet. Die Verhältnisse $\epsilon_{Mn}^*/\epsilon_i^*$ für das große Analysegefäß sind in Tabelle VIIIb nur der Vollständigkeit wegen aufgenommen. Aus der Schwankungsbreite der für diesen Fall gegebenen Werte kann gefolgert werden, daß die Eichlösungen nur unvollständig bekannt waren. Die relativ hohen Unsicherheiten in den angegebenen Werten $\epsilon_{Mn}^*/\epsilon_i^*$ insbesondere für die Elemente Kupfer und Kobalt sind auf Unsicherheiten in den Konzentrationswerten und auf die niedrigen Absolutwerte zurückzuführen. Eine Fehlerreduktion in den angegebenen Werten $\epsilon_{Mn}^*/\epsilon_i^*$ ist sicher möglich, erfordert aber zeitintensive Experimente. Die Eichlösungen müssen von mehreren Labors analysiert werden.

Mit den Daten der Tabelle VIIIa können bei bekanntem Konzentrationswert eines Elements die Konzentrationen der anderen Elemente gemäß Gl. (6) bestimmt werden. In Tabelle IX sind die Ergebnisse der (n,γ) -Analysen an den erwähnten 6 verschiedenen Knollenproben zusammengestellt. Die Konzentration des Hauptelementes Mangan wurde relativ zu einem bekannten Eichstandard mit Gl. (4) bestimmt. Die Konzentrationswerte der anderen Elemente wurden über Intensitätsverhältnisse bestimmt.

III.3 Vergleich der (n,γ) -Analysewerte für Nickel mit Korrelationsdaten

Aus chemischen Analysen und Röntgenfluoreszenzanalysen einzelner Erzknollen ergibt sich die Vermutung, daß die Nickelkonzentration der Erzknollen mit dem Konzentrationsverhältnis Mangan zu Eisen korreliert ist. Im Rahmen der Verfügbarkeit von 6 verschiedenen Knollensorten wurde untersucht, inwieweit die (n,γ) -Analyse dieser Knollenproben die vermutete Korrelation bestätigt. In der letzten Reihe der Tabelle IX ist das Konzentrationsverhältnis C_{Mn}/C_{Fe} angegeben. In Abb. 8 sind die Korrelationskurve mit dem Schwankungsbereich des Nickelgehalts und die aus der (n,γ) -Analyse ermittelten Daten eingetragen [13]. Demnach

bestätigen die bisher erhaltenen (n,γ)-Resultate die vermutete Korrelationsbeziehung nur, wenn große Schwankungsbreiten zugelassen werden.

III.4 Bestimmung des Knollenvolumenverhältnisses

Zur Bestimmung der gesamten Probenmenge im Analysevolumen V muß der Knollenvolumenanteil V_K/V bekannt sein. Zur Bestimmung von V_K/V sind folgende Methoden denkbar:

1. V_K/V wird als konstant angenommen. Aus Schüttdichteversuchen an Kieselsteinen wurde ermittelt, daß V_K/V um $\pm 17\%$ um einen Mittelwert schwankt [14].
2. V_K/V wird aus einem Intensitätsvergleich einer induzierten Chlorlinie mit und ohne Knollen unter Berücksichtigung der geänderten Meßbedingungen bestimmt.

Die Möglichkeit 2 führt zu genaueren Resultaten. Eine Bestimmung von V_K/V setzt hier voraus, daß die Erzknollen selbst kein Chlor enthalten. Dies wurde experimentell überprüft. Dazu wurde eine große Knollenprobe einige Stunden mit Süßwasser gespült. Bei der anschließenden Gammaskopie der gespülten Knollen betrug die Intensität der Chlorlinien noch 6 % der Intensität derselben Erzknollenprobe in Salzwasser. Diese 6 % werden Salzresten in den innersten Poren der Erzknollen zugeschrieben.

Das Intensitätsverhältnis der Chlorlinie der Energie E_γ mit (+) und ohne (-) Erzknollen ist gegeben durch:

$$\frac{PK_{Cl}^+}{PK_{Cl}^-} = \frac{V_{H_2O}^+}{V_{H_2O}^-} \frac{K^+(E_\gamma^{Cl}, \rho_s)}{K^-(E_\gamma^{Cl}, \rho_w)} \quad (7)$$

V_K/V ist damit gegeben gemäß:

$$\frac{V_K}{V} = \frac{V_{H_2O}^- - V_{H_2O}^+}{V_{H_2O}^-} = 1 - \frac{PK_{Cl}^+}{PK_{Cl}^-} \frac{K^-(E_\gamma^{Cl}, \rho_w)}{K^+(E_\gamma^{Cl}, \rho_s)} \quad (8)$$

Gemäß Gl. (8) müssen die Intensitätsverhältnisse zweier Chlorlinien mit und ohne Erzknollen und die K-Faktoren bekannt sein. Die K-Werte werden berechnet unter Verwendung der gemessenen Neutronenflußprofile. Sie sind in Tabelle X für Salzwasser und für eine Erzknollenprobe in Salzwasser angegeben. Außerdem sind in Tabelle X auch die gemessenen Peakintensitäten der 6111 keV und 7414 keV Chlor-Doppelentkommelinien angegeben. Der mit diesen Daten gemäß Gl. (8) berechnete V_K/V -Wert ist 0,307. Aus der Einwaage wurde V_K/V zu 0,312 bestimmt. Die Diskrepanz zwischen diesem Wert und dem gemessenen beträgt 1,7 %. Die beim in situ Experiment mit dieser Methode auftretenden Fehler werden in Abschnitt V.5 diskutiert.

III.5 Fehlerdiskussion

Die in Tabelle IX angegebenen Fehler in der Konzentrationsbestimmung von 6 Erzknollenproben mittels (n, γ)-Methode setzen sich zusammen aus

1. statischer Fehler in der Peakflächenbestimmung
2. Unsicherheiten in den Konzentrationswerten der Eichstandards
3. Fehler in der Probengesamtmasse
4. Fehler in der Messung des Neutronenflußprofils und der Schüttdichte und damit Fehler in den K-Werten
5. Fehler auf Grund der Heterogenitätseffekte.

Ein Fehler in den K-Werten (Pkt. 4) auf Grund eines Fehlers in den gemessenen Neutronenflußwerten ϕ_{th}^{max} und ϕ_{th}^{Rand} kann bei einem 10-minütigen Meßintervall unter 2 % gehalten werden. Ein auf Grund von Neutronenselbstabschirmeffekten vorhandener systematischer Fehler (Pkt. 5) in den K-Werten liegt - wie in Abschnitt IV gezeigt wird - unter 2 %. Der größte Fehler durch Heterogenitätseffekte ergibt sich, wenn Erzknollen mit stark voneinander abweichender Materialzusammensetzung zu analysieren sind. Der dabei auftretende Fehler resultiert aus der ortsabhängigen Intensität der pro Volumen- und Masseneinheit des γ -aktiven Elements induzierte γ -Strahlung. Dieser systematische Fehler ist in den in Tabelle IX angegebenen Fehlern nicht enthalten. Er wird in Abschnitt IV diskutiert. Die folgende Fehlerbetrachtung reduziert sich damit auf Beiträge der Punkte 1. bis 3.

Die Massen der analysierten porenwasserfreien Erzknollenproben wurden nach mehrstündigem Ausheizen der Knollen bei 110° C bestimmt. Unbekannt ist der Anteil des beim Ausheizen verlorengegangenen Hydratwassers, insbesondere der eisenreichen Erzknollen. Die Unsicherheit in der Probenmasse wird zu $\pm 5\%$ angenommen. Die Fehler in der Peakflächenbestimmung der einzelnen Gammalinien sind in den Tabellen III und VII angegeben. Fehler in der Peakflächenbestimmung führen zu Fehlern in den Größen $\epsilon_{Mn}^*/\epsilon_X^*$ und damit zu Fehlern im Konzentrationswert des Elements X. Der Tabelle VIIIa kann entnommen werden, daß der Fehler in $\epsilon_{Mn}^*/\epsilon_X^*$ bis zu $\pm 12\%$ beträgt. Dieser Fehler läßt sich durch eine sorgfältige, aber zeitintensive Kalibrierung des Originalanalyse-systems reduzieren.

Der Hauptbeitrag zu den Fehlern in den angegebenen Konzentrationswerten für die Elemente Mangan, Eisen und Nickel resultiert aus den relativ großen Fehlern in der Gesamtmasse der analysierten Proben und in den Faktoren $\epsilon_{Mn}^*/\epsilon_X^*$. Der Gesamtfehler in den Konzentrationswerten für diese Elemente liegt bei etwa 8% bis 10% . γ -Transmissionsmessungen zur gleichzeitigen Bestimmung der Gesamtprobenmasse wurden an diesen 6 Erzknollenproben nicht durchgeführt. Die Poren der Knollen enthielten unbekannte Mengen Meersalz. Deshalb konnte das in III.4 entwickelte Konzept zur V_K/V -Bestimmung nicht angewandt werden.

Die Fehler für die Elemente Kupfer und Kobalt setzen sich aus Fehlern in der Gesamtmasse ($\pm 5\%$), der Peakintensitätsbestimmung (zwischen 10 und 25%) und Fehlern in den Verhältnissen $\epsilon_{Mn}^*/\epsilon_X^*$ zusammen. Der Gesamtfehler beläuft sich damit auf etwa 15% bis 25% .

Diese Angaben gelten, wie bereits erwähnt, ohne Berücksichtigung der durch unterschiedliche Materialzusammensetzungen in den Erzknollen (Materialheterogenität) erzeugten Unsicherheiten und für Meßzeiten von 120 Minuten. Eine Verkürzung der Analysezeit auf 15 Minuten bedeutet für die Elemente Mn, Fe und Ni keine wesentliche Verschlechterung der Analysegenauigkeit. Dagegen werden die Gesamtfehler für die Elemente Cu und Co beträchtlich und ohne Verwendung einer Gaußfitanalyse zur Peakflächenbestimmung ganz sicher größer als 30% , auch bei Cu- und Co-Gehalten im Bereich $0,5$ - $1,0$ Gewichtsprozent.

IV. Heterogenitätseffekte

Eine Kalibrierung ist mit ausreichender Genauigkeit nur mit homogenen Eichlösungen möglich. Die Übertragung der gewonnenen Resultate auf das Zweikomponentengemisch Erzknollen-Meerwasser ist wegen des Auftretens von Heterogenitätseffekten zunächst fraglich. Diese Heterogenitätseffekte haben ihre Ursache in einer Neutronenflußdepression in den Erzknollen relativ zum homogenisierten Fall. Spielen solche Flußdepressionseffekte eine Rolle, dann sind die Analyseresultate bei Normierung auf einen homogenen Analysestandard zu klein. Eine Korrektur setzt voraus, daß der Einfluß der Neutronenselbstabschirmung bekannt ist.

Außerdem können im Zweikomponentengemisch Heterogenitätseffekte auftreten, wenn sich im Analysebehälter Erzknollen mit stark unterschiedlichen Materialzusammensetzungen befinden. Die Ursache hierfür liegt in der ortsabhängigen Intensität des thermischen Neutronenflusses. Ein hoher Neutronenflußwert bedeutet dabei eine hohe Nachweisempfindlichkeit.

IV.1 Heterogenitätseffekte durch Neutronenselbstabschirmung

IV.1.1 Abschätzung von Selbstabschirmeffekten

Zunächst ist nachzuprüfen, ob die Linearität der Beziehung zwischen der Neutroneneinfangrate A und dem ortsabhängigen thermischen Neutronenfluß $\phi_{th}(r)$ in der Erzknolle auf Grund der schwankenden Materialzusammensetzung erhalten bleibt.

Unter der Annahme einer kugelförmigen Erzknolle (Radius R) mit dem makroskopischen thermischen Neutronenabsorptionsquerschnitt $\Sigma_{a_{th}}$ gilt für das Verhältnis der tatsächlichen Einfangrate A zur Einfangrate A_1 bei ortsunabhängigem Neutronenfluß:

$$\frac{A}{A_1} = \frac{1}{4/3 \Sigma_{a_{th}} R} \psi_0(\Sigma_{a_{th}} R) \quad (9)$$

Nach [15] ist die Absorptionswahrscheinlichkeit ψ_0 gegeben durch:

$$\psi_0(\sum_{a_{th}} R) = 1 + \frac{e^{-2\sum_{a_{th}} R}}{\sum_{a_{th}} R} + \frac{1 - e^{-2\sum_{a_{th}} R}}{2(\sum_{a_{th}} R)^2} + \dots \quad (10)$$

Für typische Erzknollen ist $\sum_{a_{th}} = 0,07 \text{ cm}^{-1}$. Gemäß Gl. (10) ergibt sich, daß für $\sum_{a_{th}}$ in dieser Größenordnung $\psi_0(\sum_{a_{th}} R)$ für $R < 3 \text{ cm}$ eine lineare Funktion von $\sum_{a_{th}} R$ ist. Die über das Erzknollenvolumen gemittelte Neutroneneinfangrate ist demnach proportional zur Konzentration der neutronenabsorbierenden Elemente.

IV.1.2 Neutronenflußfeinstruktur im Zweikomponentengemisch

Im Zweikomponentengemisch Erzknollen-Meerwasser ist auf Grund der geringeren Absorptions- und der besseren Thermalisierungseigenschaften des Meerwassers die Neutronenintensität im Meerwasser höher als in den Erzknollen. Die Flußfeinstruktur zeigt Intensitätsschwankungen. Zur Abschätzung von Heterogenitätseffekten müssen diese Intensitätsschwankungen bekannt sein. Zunächst wurde die Flußfeinstruktur für konzentrische Kugelschalen bestehend abwechselnd aus Meerwasser und Erzknollen mit einem Mangangehalt von 35 % berechnet. Der in Abb. 9 mit No. 1 bezeichneten Kurve entnimmt man, daß in der gewählten Anordnung Flußmaximum im Meerwasser auftreten. Die unter IV.1.1 festgestellte Linearität zwischen der Neutroneneinfangrate R und dem thermischen Neutronenfluß besagt, daß die in den Erzknollen auftretende Flußdepression unabhängig ist von ihrer Materialzusammensetzung. Die Materialzusammensetzung beeinflusst lediglich die Intensität der thermischen Neutronen.

Die Messung des thermischen Neutronenflußprofils im Analysevolumen kann nur in dem die Erzknollen umgebenden Meerwasser erfolgen. Die Flußdepression in den Knollen kann nicht gemessen werden. Demnach wird man als Ergebnis der Messung eine Abhängigkeit gemäß Kurve 2, Abb. 9, erhalten. Für beide Kurven wurden für $E_\gamma = 7244 \text{ keV}$ K-Werte berechnet. Beim Übergang von Kurve 2 auf Kurve 1 (äquivalent dem Übergang vom gemessenen vermeintlichen zum tatsächlichen heterogenen Fall) verringert sich K um 6 %.

Die Kurve 1 in Abb. 9 stellt einen Extremfall dar. In Wirklichkeit sind die Knollen im Analysevolumen unregelmäßig verteilt. Dies bedeutet eine Mittelung über die in Kurve 1, Abb. 9, gezeigte Flußfeinstruktur. Dabei werden Intensitätsschwankungen geglättet. Das gemessene Neutronenflußprofil zeigt deshalb nur geringe Abweichungen vom tatsächlichen Profil. Durch die zusätzliche räumliche Mittelung beim γ -Transport wird erreicht, daß Heterogenitätseffekte sicher mit weniger als 2 % zur Unsicherheit in den K-Werten beitragen.

Zur Bestätigung dieses Sachverhaltes wurden mit einer Miniatur- U^{235} -Spaltkammer Flußfeinstrukturprofile gemessen. Dazu wurden 3 radiale Bestrahlungsrohre in das Analysegefäß eingebaut. An einem Rohr wurde eine zylindrische synthetische Knolle, bestehend aus Mangan-, Nickel-Aluminiumoxid, pulverisiertem Eisen und Salzwasser, arretiert. Der makroskopische Absorptionsquerschnitt war 80 % höher als für eine Erzknolle mit durchschnittlicher Materialzusammensetzung. Das Analysegefäß wurde mit einem Knollen-Meerwassergemisch gefüllt. An den drei Positionen wurden radiale thermische Neutronenflußprofile gemessen. Abb. 10 zeigt die Resultate für zwei verschiedene radiale Richtungen bei gleicher relativer Position zur Neutronenquelle. Die Geometrie ist in Abb. 10 schematisch eingezeichnet. Kurve 1 zeigt die ortsabhängige Zählratenverteilung durch die synthetische Knolle. Die Flußdepression im Bereich der Knolle ist gut zu sehen, ist aber relativ schwach. Kurve 2 schließlich zeigt die in Salzwasser gemessene Zählratenverteilung. Die Gesamtzählrate ist im wesentlichen proportional zum thermischen Neutronenfluß. Die Intensitätsschwankung liegt mit Sicherheit in dem durch die Kurve 1 und 2 der Abb. 9 erfaßten Bereich. Damit ist der Fehler durch Neutronenheterogenitätseffekte sicher kleiner als 2 % und damit gegenüber dem durch Materialheterogenitäten verursachten Fehler vernachlässigbar.

IV.2 Materialheterogenitätseffekte

Durch unterschiedliche Schüttdichten und möglicherweise extrem unterschiedliche Materialzusammensetzungen der Erzknollen im Analysebehälter können weitere Heterogenitätseffekte auftreten. Die Ursachen hierfür liegen einmal in der Beeinflussung des

Neutronenflußprofils durch die Größen Schüttdichte und Materialzusammensetzung. Zum anderen liefern die einzelnen Bereiche des Analysevolumens bei gleichem γ -aktiven Inventar verschiedene Beiträge zur γ -Intensität am Detektorort. Dies ist eine Folge der Ortsabhängigkeit der Neutronenverteilung und des unterschiedlichen γ -Transports, hervorgerufen durch den sich von Volumenelement zu Volumenelement ändernden Abstand zum Detektor.

Zur Untersuchung des ersten Effektes wurden an drei Positionen radiale Neutronenflußprofile gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 11 dargestellt. Die drei Kurven zeigen insgesamt einen ähnlichen Verlauf. Intensitätsschwankungen sind aber eindeutig vorhanden. Für alle drei Profile wurden K-Werte berechnet. Sie schwanken mit $\pm 2\%$ um den Mittelwert. Für das in situ Experiment wird angenommen, daß sich dieser Fehler auf $\pm 3,0\%$ erhöht. Dieser Wert stellt ganz sicher eine obere Schranke dar, wenn die 2 Positionen für die Neutronenflußmessung in der dem γ -Detektor zugewandten Hälfte des Analysevolumens liegen.

Zur Untersuchung des zweiten Effektes wurde der γ -Transport vom Analysevolumen zum Detektor unter Berücksichtigung der ortsabhängigen Neutronenflußverteilung in zweidimensionaler Geometrie berechnet. Dabei wurde angenommen, daß die Materialzusammensetzung in einzelnen Schichten, deren Dicke mit $D = 3,5$ cm angenommen wurde, homogen ist. Dies ist sicher eine realistische Annahme, da die Materialgehalte innerhalb der monogranularen Erzknollenschicht auf dem Meeresboden von Knolle zu Knolle sicher nicht stark variiert.

Gemäß Gl. (4) besteht bei einer homogenen Materialverteilung im Analysebehälter ein linearer Zusammenhang zwischen der Gesamtmasse des γ -aktiven Elements und der gemessenen γ -Intensität am Detektorort. Dieser lineare Zusammenhang gilt nicht mehr bei heterogener Materialverteilung, wegen der bereits erwähnten Ortsabhängigkeit der Nachweisempfindlichkeit. In Tabelle XI sind die Resultate der γ -Transportrechnung für die obere Hälfte des Analysenbehälters (positive z-Werte) angegeben. Die Dicke der einzelnen Schichten ist konstant. Damit ergibt sich, daß die Nachweisempfindlichkeit der äußersten Schicht ($14,0 < z < 17,5$ cm) nur $6,7\%$ der innersten Schicht (Ebene Quelle-Detektor) beträgt.

Außerdem trägt diese Schicht nur mit 1,5 % zur gesamten γ -Intensität bei. Daraus folgt, daß eine Verdoppelung des γ -aktiven Inventars in dieser Schicht, entsprechend einer Erhöhung der Gesamtmasse dieses Elementes im Analysebehälter mit der Höhe 35 cm um 10 %, lediglich eine Erhöhung der γ -Intensität um 1,5 % bewirkt.

In Quellnähe kehrt sich wegen der hohen Neutronenintensität dieser Effekt um. Hier bewirken geringfügige Änderungen des γ -aktiven Inventars eine große γ -Intensitätsänderung. Die beiden letzten Spalten der Tabelle XI geben die Beiträge von Schichthälften zur γ -Intensität am Detektorort an. Die Spalte 3 gilt für die dem Detektor zugewandte Hälfte, Spalte 4 für die abgewandte Hälfte. Die unterschiedlichen Intensitätsbeiträge dieser beiden Fälle ergeben sich bei radialsymmetrischem Neutronenflußprofil aus den unterschiedlichen Abständen der Schichthälften zum Detektor.

Abb. 12 zeigt den von der axialen Position der heterogenen Schicht abhängigen Fehler in der Konzentrationsbestimmung. Dabei wurde angenommen, daß sich der Materialgehalt der Knollen von Schicht zu Schicht um 100 % ändert. Mit dieser angenommenen Änderung kann der Variationsbereich der Elemente Mn, Fe und Ni überdeckt werden [16]. Die Materialverteilung innerhalb der einzelnen Schichten ist als homogen angenommen. Da der Fehler ($\Delta M_{\text{hom}} - \Delta M_{\text{het}}$) für eine ortsunabhängige (homogene) Materialverteilung zu Null wird, muß die Fläche unter der Fehlerkurve Null werden. Bei von Schicht zu Schicht statistisch schwankender Materialkonzentration wird der Gesamtfehler wegen des unterschiedlichen Vorzeichens der Fehlerbeiträge der einzelnen Schichten reduziert. Die angegebene Fehlerbreite von ca. + 9 und - 7 % stellt also sicher eine pessimistische Abschätzung dar. Eine Elimination dieses Heterogenitätseffektes wäre möglich, wenn statt einer Cf-Neutronenquelle im Zentrum der Anordnung zwei Quellen in jeweils 8 cm Abstand vom Zentrum verwendet werden würden. Mit dieser Anordnung ergibt sich ein konstantes axiales Neutronenflußprofil und damit ungefähr gleiche γ -Intensitätsbeiträge aller Schichten.

Wenn die Materialzusammensetzung der Erzknollen von Ort zu Ort statistische Schwankungen aufweist, wird der Fehler auf Grund von Materialheterogenitäten bei mehrmaliger Probenahme

und Bestimmung eines mittleren Konzentrationswertes pro Flächeneinheit eliminiert. Die Materialheterogenitätsabschätzungen gelten unter der Annahme, daß die Größe der eingesammelten Erzknollen klein ist verglichen mit den Gefäßdimensionen, d.h. extrem variierende Schüttdichten müssen ausgeschlossen werden. Diese Bedingung muß durch konstruktive Maßnahmen gewährleistet werden.

V. Konzentrationsbestimmung beim in situ Experiment

Nachdem die Brauchbarkeit des Konzepts zur Konzentrationsbestimmung experimentell verifiziert wurde, erscheint eine Zusammenstellung der zur Konzentrationsbestimmung benötigten Daten und eine Diskussion des Auswertekonzepts sinnvoll. Das vorgeschlagene Konzept zeichnet sich durch große Einfachheit aus. Damit ist gewährleistet, daß die Umrechnung der gemessenen Gammalinienintensitäten in die gesuchten Elementkonzentrationen weder speicherplatz- noch rechenzeitintensiv ist.

Gemäß Gl. (4) und Gl. (6) ist das Problem der Konzentrationsbestimmung auf einen Vergleich der in situ (n, γ)-Meßresultate mit einem vorgegebenen Standardwert (Gl. (4)) und anschließender Intensitätsverhältnisbestimmung (Gl. (6)) reduziert. In Gl. (4) sind unbekannt:

1. die Größe K
2. die Gesamtprobenmenge M_K

Beide Größen variieren von Probenahme zu Probenahme. Demnach müssen zunächst diese beiden Parameter bekannt sein.

V.1 Zu messende Größen

Es ist zweckmäßig, im folgenden zwischen Kontrollmessung und eigentlicher Analyse zu unterscheiden. Im Kontrollzyklus des in situ Experiments sind folgende Größen zu messen:

1. Neutronenintensitätswerte am Ort der Quelle ZR^{\max} und in der Nähe der Behälter-Reflektor-Grenzfläche ZR^{Rand} in Meerwasser (leerer Analysebehälter);

2. γ -Transmissionswert I_W der 2,61 MeV γ -Quanten des Th^{228} Präparates im leeren Analysebehälter;
3. γ -Impulshöhenspektrum mit den γ -Linien des Elementes Chlor und eventuell Untergrundlinien der Elemente Ni, Cu, Fe und Mangan im leeren Analysebehälter.

Diese Meßgrößen dienen einmal zur Bestimmung der Gesamtprobenmasse M_K und außerdem zur Kontrolle der Funktionsfähigkeit des Analysesystems. Diese Kontrolle ist von erheblicher Bedeutung, gestattet sie doch eine Überprüfung aller Meßsysteme. In der Kontrollphase wird festgestellt, ob sich die Eigenschaften wie Energie-Auflösungsvermögen und Nachweisempfindlichkeit der Detektoren (2 Spaltkammern, 1 NaJ(Tl)- und ein Ge-Detektor) geändert haben.

Im Labor wird am Originalanalysesystem ein Standardspektrum von Meerwasser aufgenommen. Daraus werden neutronenflußprofilnormierte Peak-Zählraten für das Element Chlor für die γ -Energien 7414, 7790 und 8579 keV bestimmt und das gemittelte Intensitätsverhältnis der entsprechenden Doppel- zu Einfachentkommlinien. Dieselben Größen werden beim in situ Einsatz am leeren Analysebehälter gemessen. Die Neutronenflußwerte sollten nach Korrektur der Halbwertszeit der Cf-Quelle mit den Laborwerten übereinstimmen. Ebenfalls I_W sollte unverändert bleiben. Änderungen in den Chlorpeakzählraten zeigen eventuelle Änderungen im Chlorgehalt oder falls die Abweichungen größer als 3 % sind, Änderungen der Detektoreigenschaften an. Änderungen der Detektoreigenschaften müssen unverzüglich gemeldet werden. Sie sind bei der Konzentrationsbestimmung zu berücksichtigen. Das Intensitätsverhältnis der Doppel- zu Einfachentkommlinien ist unabhängig von der γ -Energie und im wesentlichen durch die Detektorgröße gegeben [17]. Damit ergibt sich eine bequeme Möglichkeit zur Prüfung der Funktionsfähigkeit des Ge-Detektors. Der Kontrollzyklus ist mehrmals am Tag durchzuführen. Er muß durch den Operateur wählbar sein. Im Analysenzyklus sind zu messen:

1. Neutronenintensitätswerte am Ort der Quelle ZR^{\max} und in der Nähe der Behälter-Reflektor-Grenzfläche ZR^{Rand} ;
2. γ -Transmissionswert I_K in der Erzknollenprobe;

3. γ -Impulshöhenspektrum der Erzknollen mit den element-spezifischen Linien der Elemente Co, Cu, Cl, Mn, Fe, Ni und wahlweise Si.

V.2 Bestimmung der gesamten Probenmenge

Die gesamte Probenmenge M_K wird über eine Schüttdichtemessung bestimmt [8]. Bei festem Analysevolumen V wird die Schüttdichte ρ_s folgendermaßen definiert:

$$\rho_s = \rho_k \frac{V_K}{V} \quad (11)$$

ρ_s ist gegeben durch den Volumenanteil der porenwasserfreien Knollen V_K/V und durch die Dichte ρ_k der trockenen Knollen. ρ_s wird über die γ -Transmissionsmessung (Pkt. 3. in V.1) bestimmt. Für eine Transmissionsmessung mit einem kollimierten γ -Strahl gilt für die transmittierte γ -Intensität I_K relativ zu Meerwasser I_W :

$$\frac{I_K}{I_W} = \exp\left[-\sum_i \ell_i^k (\bar{\mu}_k \rho_k - \bar{\mu}_w \rho_w)\right] \quad (12)$$

mit I_K : γ -Intensität bei Transmission durch die Erzknollenprobe
 I_W : γ -Intensität bei Transmission durch Meerwasser

Abb. 13 zeigt zwei mit einem NaJ(Tl)-Szintillator gemessene γ -Transmissionspektren. Kurve 1 gilt für Wasser, Kurve 2 für ein Erzknollen-Wassergemisch. Die verschiedenen Transmissions-eigenschaften beider Systeme werden deutlich demonstriert. Als γ -Quelle wurde ein Na^{24} -Präparat verwendet. Das gezeigte Spektrum gehört zur 2,75 MeV-Linie dieses Radioisotops. Im in situ Experiment wird ein Th^{228} -Präparat mit einer γ -Energie von 2,61 MeV verwendet.

Wenn die Erzknollen willkürlich im Analysevolumen verteilt sind und wenn die Gesamttransmissionslänge L groß gegen die Transmissionswege ℓ_i^k in den individuellen Knollen i ist, gilt:

$$\frac{\sum_i \ell_i^k}{L} = \frac{V_K}{V} \quad (13)$$

d.h. alle Transmissionswege durch die Knollen kommen längs einer Flugbahn mit gleicher Wahrscheinlichkeit vor. Damit schreibt sich Gl. (12):

$$- \ln \frac{I_K}{I_W} = L(\bar{\mu}_K \rho_s - \frac{V_K}{V} \bar{\mu}_W \rho_w) \quad (14)$$

I_K und I_W werden durch einfache Addition der betreffenden Kanalinhalt ermittelt (Kurven 1 und 2 der Abb. 13). Die Nettopeakflächen I_K und I_W sind durch adäquate Untergrundsubtraktion zu errechnen.

Aus Gl. (14) kann bei bekanntem V_K/V die Größe ρ_s bestimmt werden. V_K/V wird aus einem Intensitätsvergleich einer Chlorlinie mit und ohne Erzknollen gemäß Gl. (8) bestimmt. Die Masse M_K der porenwasserfreien Knollen ergibt sich damit zu:

$$M_K = \rho_s V = \rho_k \frac{V_K}{V} V \quad (15)$$

Zur Demonstration der mit dieser Methode erreichbaren Genauigkeit wurde die Gesamtmasse einer porenwasserfreien Erzknollenprobe sowohl durch Wägung als auch über eine γ -Transmissionsmessung mit gemäß Gl. (8) experimentell bestimmten V_K/V von 0,307 ermittelt. Verwendet wurde die in III.4 beschriebene Erzknollenprobe. Diese Probe konnte leider nicht als Knollenprobe verwendet werden, da beim mehrstündigen Spülen der Knollen in Süßwasser ein Verlust an Manganoxid in Höhe von ca. 20 % auftrat. Dieser Manganoxidverlust wurde durch (n, γ)-Analyse festgestellt.

Aus der gemessenen relativen Transmission I_K/I_W von 0,551 für ein Th^{228} γ -Präparat und dem gemessenen V_K/V -Wert von 0,307 wurde die Gesamtmasse M_K unter Verwendung der Gleichungen (14) und (15) zu 29,3 kg bestimmt. Dieser Wert ist mit dem Wert 28,24 kg, bestimmt durch Wägung, zu vergleichen. Die Diskrepanz beträgt 3,5 %.

Möglicherweise schwankt die Größe ρ_k nur geringfügig um einen Mittelwert [13]. Wenn diese Vermutung bestätigt werden kann, kann V_K/V aus dem Chlorlinienverhältnis oder über die Transmissionsmessung direkt bestimmt werden. Damit ist dann auch ρ_s bekannt.

V.3 Bestimmung der Normierungsfaktoren K

Den größten Aufwand bei der Konzentrationsbestimmung stellen neben der Peakflächenberechnung der elementspezifischen Gamma-linien die K-Faktoren dar. K ist definiert gemäß:

$$K(\rho_s, E_\gamma, \text{Probe}) = \frac{1}{\epsilon} \int_{\text{Analysevol.}} ZR_{th}(r) T(r, r_D) dr \quad (16)$$

Dabei bedeuten:

- $ZR_{th}(r)$ Ortsabhängige Zählrate thermischer Neutronen im Analysevolumen
- $T(r, r_D)$ Transportkern; er gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß ein am Ort r erzeugtes γ -Quant am Ort r_D (Detektorort) erscheint.
- ϵ Proportionalitätskonstante zwischen gemessener Zählrate und thermischem Neutronenfluß.

K beschreibt den durch thermische Neutronen induzierten Gamma-transport von jedem Volumenelement dr im Analysevolumen zum Detektorort r_D . K ist proportional zu der Intensität der Gammaquanten der Energie E_γ am Detektorort. K wird für die γ -Energie 7244 keV des Elements Mangan für verschiedene thermische Neutronenflußprofile und für verschiedene ρ_s -Werte berechnet. Wie den letzten Spalten der Tabellen IV und VI entnommen werden kann, ist die Größe K/ϕ_{th}^{max} nur schwach von der Probenzusammensetzung abhängig. Die zu K/ϕ_{th}^{max} proportionale Größe K/ZR^{max} wird deshalb als Funktion des Verhältnisses der beiden gemessenen Zählratenwerte ZR^{max}/ZR^{Rand} für zwei ρ_s -Werte gespeichert. Zur Veranschaulichung sind die zu speichernden Daten in Abb. 14 dargestellt. Die Abhängigkeit der K/ZR^{max} -Werte vom Verhältnis ZR^{max}/ZR^{Rand} , gültig für das zylindrische Analysegefäß mit

35 cm Durchmesser, ist für die drei Kurven schwach und in einem großen Bereich linear. Die K/ZR^{\max} -Werte werden für wachsende ρ_s -Werte kleiner, entsprechend der Tatsache, daß die Gammaabsorption im Analysevolumen anwächst. Die Größen ZR^{\max} und ZR^{Rand} sind Gesamtzählraten der beiden Neutronendetektoren. Zur Berechnung der Größen K/ZR^{\max} wurden die Zählraten ZR^{\max} und ZR^{Rand} in Zählraten für die thermischen Neutronen umgerechnet. Diese Umrechnung erscheint hier nicht explizit, um den Gang der Auswertung nicht zu erschweren.

Im in situ Experiment wird ρ_s sicher zwischen den Werten 0,70 und 1,27 liegen. Weiterhin wird das Verhältnis $ZR^{\max}/ZR^{\text{Rand}}$ im Bereich 8,0 bis 22,0 liegen. In diesem Wertebereich ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der Kurven vom Parameter $ZR^{\max}/ZR^{\text{Rand}}$ und von ρ_s und damit für die on-line Analyse sehr einfache Verhältnisse. Eine Vernachlässigung der Abhängigkeit der K/ZR^{\max} -Werte vom Neutronenflußprofil ergibt bei Beschränkung auf den obigen Wertebereich einen systematischen Fehler in der Konzentrationsbestimmung von $\pm 38\%$. Durch Messung des thermischen Neutronenflusses auch im Bereich der Grenzfläche Behälter-Reflektor wird dieser Fehler eliminiert.

Da die Konzentrationsbestimmung relativ zu einem Eichstandard mit bekanntem K/ZR^{\max} und ZR^{\max} erfolgt (siehe Gl. (4)), ist K/K_x gegeben durch:

$$\frac{K}{K_x} = \frac{K/ZR^{\max}}{K_x/ZR_x^{\max}} \frac{ZR^{\max}}{ZR_x^{\max}} \frac{ZR^{\text{Labor}}}{ZR^{\text{Feld}}} e^{-\frac{0,69 \Delta T}{2,6}}$$

Der Exponentialfaktor berücksichtigt die Halbwertszeitkorrektur der Cf^{252} -Neutronenquelle mit:

ΔT : Zeitdifferenz (in Jahren) zwischen dem Tag der Eichmessung im Labor und der Kontrollmessung im Feld.

Wenn sich im Verlauf der Meßkampagne die Nachweisempfindlichkeit ϵ des Neutronendetektors ändert, ist der Faktor $r = ZR^{\text{Labor}}/ZR^{\text{Feld}} \cdot \exp\left|\frac{-0,69 \Delta T}{2,6}\right|$ ungleich eins und in Gl. (16) zu berücksichtigen. Dies wird im Kontrollzyklus durch die Neutronenflußmessung im Meerwasser (ZR^{Feld}) festgestellt. Der Labormeßwert ZR^{Labor} für Meerwasser mit dem Datum der Messung ist vorgegeben.

Da der totale Gammaabsorptionsquerschnitt Σ_{tot} in dem betrachteten Energiebereich nur schwach von der Energie abhängt, können mit den K-Werten für $E_{\gamma} = 7244$ keV auch die Manganlinie bei $E_{\gamma} = 7058$ keV und die Chlorlinie bei $E_{\gamma} = 7414$ keV ausgewertet werden. Der Wert für K ändert sich bei $\Delta E_{\gamma} = \pm 200$ keV um ± 1 %. Diese Unsicherheit ist vernachlässigbar.

V.4 Meßdatenauswertung und Konzentrationsbestimmung

Im ersten Auswerteschritt werden die Peakflächen der element-spezifischen γ -Linien bestimmt. Die γ -Energien der Elemente Ni, Fe, Mn, Cl, Cu, Si und Co sind in Tabelle I angegeben. Da die Doppelentkommlinie der intensivsten Kupferlinie bei 7915 keV mit der Einfachentkommlinie der Chlor-7414 keV-Linie zusammenfällt, muß bei einer einfachen Peakflächenbestimmung über simple Addition der Kanalinhalte der Beitrag der Chlorlinie zum Liniendublett korrigiert werden. Dies geschieht durch Verwendung des simultan bestimmten Intensitätsverhältnisses der Doppel- zu Einfachentkommlinien unter Verwendung der Resultate der Kontrollmessung und der Mn-Linien der Energie 7058 und 7244 keV. Auch die Bestimmung der Peakfläche der 7632 keV Eisenlinie ist bei einer einfachen Auswertung nicht unproblematisch. Ausgewertet werden sollte das Liniendublett 7632 und 7646 keV. Beigemischt sind die Doppelentkommlinien der 7637 keV Kupferlinie und die Photopeaks der Chlorlinien der Energie 6620 und 6628 keV. Die Kupferlinie muß über das Verhältnis der Emissionswahrscheinlichkeiten der 7637 keV und der 7915 keV Kupferlinien berücksichtigt werden. Dies hat im Anschluß an die Bestimmung der Intensität der 7915 keV-Kupferlinie zu erfolgen. Der Beitrag der Chlorlinien 6620 keV und 6628 keV wird aus dem Intensitätsverhältnis der 7414 keV- und der beiden 6628- und 6620 keV-Linien bestimmt. Dazu sind die entsprechenden Linien im Meerwasserspektrum auszuwerten.

Im nächsten Auswerteschritt wird die Intensität I_K der transmittierten γ -Strahlung bestimmt. Damit wird eine erste ρ_s -Schätzung durchgeführt. Dazu wird Gl. (14) mit dem geschätzten Wert $V_K/V = 0,32$ verwendet. Mit diesem ρ_s -Wert und dem gemessenen Verhältnis $ZR^{\text{max}}/ZR^{\text{Rand}}$ wird aus den tabellierten K/ZR^{max} -Werten der zugehörige Wert K/ZR^{max} gegebenenfalls durch lineare Interpolation bestimmt. Mit dem bekannten K/ZR^{max} und der bekannten

Peakfläche der Chlor 7414" keV-Linie wird gemäß Gl. (8) und unter Berücksichtigung von Gl. (17) V_K/V berechnet. Die Größen mit dem Index (-) sind während der Kontrollmessung bereits bestimmt worden. Mit dem genauen V_K/V -Wert wird über Gl. (14) ein verbessertes ρ_s bestimmt. Bei einer beträchtlichen Abweichung dieses ρ_s -wertes vom Ausgangswert ist eine erneute K/ZR^{\max} -Interpolation erforderlich.

Mit dem bekannten ρ_s und dem berechneten Wert K/ZR^{\max} wird gemäß Gl. (3) und (4) die Konzentration C_{Mn} des Elements Mangan relativ zu dem Eichstandard bestimmt. Die Konzentrationswerte C_x der anderen Elemente werden gemäß Gl. (6) bei bekanntem $\epsilon_{Mn}^*/\epsilon_x^*$ bestimmt. Damit ist die Auswertung beendet. Die Analysenwerte C_x und die Größen V_K/V , ρ_s , K/ZR^{\max} und ZR^{\max} , ZR^{Rand} werden aufgelistet. Sie werden gleichzeitig mit sämtlichen Rohdaten und dem Datum auf Magnetband gespeichert. Damit wird eine erneute spätere Auswertung ermöglicht.

V.5 Beim in situ Experiment erzielbare Analysengenauigkeit

Mit den in der vorliegenden Arbeit erzielten und diskutierten Resultaten läßt sich der Gesamtfehler für die in situ Analyse von Erzknollen angeben. Die Zahlen gelten unter der Voraussetzung, daß nur sedimentfreie Erzknollen und keine Steine in das Analysegefäß eingesammelt werden. Sollte diese Voraussetzung wider Erwarten nicht zutreffen, müßte die Siliziumlinie mit $E_\gamma = 4934$ keV ebenfalls ausgewertet werden. Aus ihrer Intensitätsauswertung und aus eventuell stark unterschiedlichen V_K/V -Werten bestimmt über die Chlorlinien erhält man Hinweise auf die Menge des zusätzlich zu den Erzknollen aufgesammelten Materials.

Bei der Fehleranalyse wird zwischen systematischen und statistischen Fehlern und Fehlern in den Meßgrößen unterschieden. In Tabelle XII sind die Fehlerbeiträge und die Fehlerarten angegeben. Als systematische Fehler kommen in Betracht:

1. Unsicherheit in den K-Werten als Folge einer nicht konstanten Schüttdichte und einer variablen Materialzusammensetzung der Erzknollen im Analysebehälter;

2. Fehler durch Neutronenselbstabschirmung in den Erzknollen.

Als statistischer Fehler, der bei einer Mittelung über mehrere Proben eliminiert wird:

3. Materialheterogenitäten bei Verwendung einer Cf-Neutronenquelle im Zentrum des Analysebehälters.

Als Ergebnis der Fehleranalyse ergibt sich, daß die Elemente Mn, Fe, Ni und Cu mit den Gesamtfehlern 11,0, 16,0, 16,0 und 37 % nachweisbar sind. Dabei wurden mittlere Konzentrationswerte von 25 %, 8 %, 0,8 % und 1,0 % angenommen. Die Zahlenangaben gelten stets für die Elementreihenfolge Mn, Fe, Ni, Cu und unter der nicht unwichtigen Voraussetzung, daß die Funktionsfähigkeit des γ -Detektors gegenüber den Laborversuchen nur unwesentlich verschlechtert wird. Sie gelten außerdem unter der Annahme, daß der Fehler auf Grund der Materialheterogenität bei einer Mittelung über mehrere Proben eliminiert wird. Eine Probenmittelung entspricht einer mittleren Konzentrationsangabe pro Fläche. Schließlich gelten die angegebenen Zahlenwerte für die Elemente Fe, Ni und Cu unter Verwendung von Gl. (6) zur Konzentrationsbestimmung. Wird die Konzentration dieser Elemente ebenfalls durch direkten Bezug auf einen Standard bestimmt, so reduzieren sich die Fehler nur unwesentlich auf 14, 14,5 und 36 %.

Diese Angaben gelten unter der Bedingung, daß die Funktionsfähigkeit der Detektorsysteme erhalten bleibt, und daß Änderungen der Detektoreigenschaften sofort erkannt und bei der Auswertung berücksichtigt werden. Statistische Änderungen des Auflösungsvermögens des γ -Detektors, d.h. unkontrollierbare und sprunghafte Änderungen, bewirken bei 100 % Auflösungsverschlechterung:

1. die Linien der Elemente Mn 7058" keV, 7058' keV und Ni 8999" keV sind weiterhin unmittelbar auswertbar. Beimischungen anderer Linien werden nicht auftreten;
2. die Chlorlinie 7414" keV hat eine Beimischung der 6929' keV-Mn-Linie. Ihr Anteil kann über das Intensitätsverhältnis der 7058' keV- zur 6929' keV-Linie bestimmt werden (Auswertung Meerwasserspektrum).

3. Eine sinnvolle Auswertung des Fe-Dupletts erscheint nicht mehr möglich, da jetzt insgesamt 6 Linien zusammenfallen und das Linienmultiplett von weiteren intensiven Manganlinien flankiert wird;
4. die Cu-Linie 7915" keV wird trotz einer weiteren Beimischung ausgewertet werden können;
5. das Peak- zu Untergrundverhältnis verschlechtert sich, d.h. der Fehler in der Peakfläche wird für Mn um ca. 20 % für Ni 25 % und Chlor ca. 30 % größer werden.

Der Fehler in der Bestimmung des Knollenvolumenverhältnisses V_K/V gemäß Gl. (8) errechnet sich zu ± 12 %. Damit ergibt sich der Fehler in der Gesamtmasse M_K der porenwasserfreien Erzknollen bei Anwendung des Chlorlinienverfahrens und der γ -Transmissionsmessung zu ± 8 %.

V.6 Andere Möglichkeiten der Konzentrationsbestimmung

Die Nickelkonzentration scheint korreliert zu sein mit dem Konzentrationsverhältnis der Elemente Mangan und Eisen (siehe Abb. 8). Der Nickelgehalt könnte über diese Beziehung ebenfalls bestimmt werden. Das Konzentrationsverhältnis C_{Mn}/C_{Fe} wird gemäß Gl. (6) bestimmt. Dieses Verhältnis ist auf ± 13 % genau bekannt. Bei bekanntem C_{Mn}/C_{Fe} wird der Nickelgehalt C_{Ni} aus einer Tabelle durch Interpolation bestimmt.

Nach bisher verfügbaren Daten (Abb. 8) erlaubt diese Methode eine Nickelbestimmung mit einer Genauigkeit von ± 25 %. Sie liegt damit erheblich unter den Genauigkeiten, die mit der (n, γ)-Methode erzielbar sind. Möglicherweise können im Verlauf des in situ-Einsatzes des Explorationsgerätes die Korrelationsdaten verbessert werden. Dies würde zu einer Reduzierung der Unsicherheiten dieser Methode führen. Auf jeden Fall ist diese Art der Auswertung nur als zusätzliche Option zu betrachten. Auf keinen Fall kann auf eine umfassende Auswertung der Meßdaten verzichtet werden, auch nicht während der Explorationskampagne.

VI. Schlußfolgerungen

Quantitative Multielementanalysen von Erzknollen sind mit der (n, γ)-Methode möglich. Der hierfür benötigte Aufwand ist allerdings beträchtlich. Die Konzentrationsbestimmung geschieht bei Bezug auf einen bekannten Standard über einfache Umrechnungen. Dazu muß das Originalanalysesystem im Labor sorgfältig kalibriert werden. Dies geschieht unter Verwendung von Eichlösungen genau bekannter Zusammensetzung.

Die Bedeutung der Konzentrationsnormierung auf konstante Meßbedingungen über gemessene thermische Neutronenflußwerte wurde demonstriert. Außerdem wurde gezeigt, daß die Neutronenselbstabschirmung in den Erzknollen zu vernachlässigbaren Analysefehlern führt. Durch Bestimmung des Intensitätsverhältnisses der 7414 keV Chlorlinie von Meerwasser und dem Zweikomponentengemisch Erzknollen-Meerwasser kann der Materialvolumenanteil (Packungsdichte) V_K/V bestimmt werden. Wenn keine Sedimentreste, keine Steine und andere feste Materialien eingesammelt werden, gibt die Größe V_K/V die Knollenpackungsdichte wieder. Damit wird eine Verbesserung in der Bestimmung der Gesamtprobenmasse erreicht. Materialheterogenitäten bringen bei Verwendung einer einzigen Neutronenquelle im Zentrum des Analysebehälters einen Fehleranteil von $\pm 10\%$. Dieser Fehlerbeitrag könnte durch die Verwendung von zwei Cf-Quellen, die symmetrisch zur Mittelebene des Analysebehälters angeordnet sind, eliminiert werden. Auf Grund des statistischen Charakters dieses Fehlers führt eine Mittelung über mehrere Proben zu seiner Elimination. Voraussetzung hierfür ist, daß die Materialzusammensetzung der Erzknollen statistisch schwankt.

Ein weiteres Ziel der Arbeit neben der Methodenentwicklung war die Erarbeitung eines on-line Auswertekonzepts und die Bereitstellung von Daten, die zur Konzentrationsbestimmung benötigt werden. Auf Grund der vorgeschlagenen einfachen Auswertepoperationen erfordert die Auswertephase einen geringen Zeit- und Speicherplatzbedarf.

Mit dem konzipierten Analysesystem sind die Elemente Mn, Fe, Ni und Cu mit den Gesamtfehlern 11,0; 16,0; 16,0 und 37 % nachweisbar. Eine Verschlechterung der Meßbedingungen, z.B. durch eine Auflösungsver schlechterung des γ -Detektors beim Übergang vom Labor- zum Feldeinsatz, würde die Anwendbarkeit der Methode und die Interpretation der Meßresultate verschlechtern, aber nicht unmöglich machen.

Die erzielbaren Analysegenauigkeiten sind für die Detailerkundung von Erzknollenlagerstätten ausreichend. Die Vorteile des in situ Verfahrens können eine kostengünstige und zeitsparende Informationsbeschaffung ergeben. Deshalb könnte das Erzknollenanalysegerät ein wichtiges Hilfsmittel bei der Informationsbeschaffung über marine Erzlagerstätten werden. Außerdem können die bei der Komponentenentwicklung gesammelten Erfahrungen eine solide Grundlage für den Bau von Unterwasserfahrzeugen zur Rohstoffexploration im marinen Bereich bilden.

Literaturverzeichnis

- |1| J.L. Mero:
The Mineral Resources of the Sea; Elsevier Publishing
Company (1965)
- |2| N. Hering:
Erze in großen Meerestiefen; Meerestechnik 4,5 (1971)
- |3| G. Dorstewitz:
Meeresbergbau auf Kobalt, Kupfer, Mangan und Nickel;
Verlag Glückauf, Essen (1971)
- |4| R. Fellerer:
Mangan-Prospektion mit FS Valdivia; Interocean 1973,
Düsseldorf, Bd. 1, p. 195
- |5| W. Kollwenz:
Praktische Erfahrungen bei der Exploration von Manganknollen;
Interocean 1973, Düsseldorf, Bd. 1, p. 182
- |6| J. Lange, U. Tamm, H. Würz:
Entwicklung einer Schleppsonde zur in situ Analyse von
Manganknollen-Lagerstätten; Meerestechnik (im Druck)
- |7| U. Fanger, R. Pepelnik:
Development of in situ mineral exploration methods by
means of Californium-252; ANS Topical Meeting, Sept. 1972,
Austin, Texas
- |8| H. Würz, U. Fanger, R. Pepelnik:
Neutroneninduzierte Gammaskopie, eine in situ
Methode bei der marinen Erzexploration; Interocean 1973,
Bd. 1, p. 316
- |9| U. Fanger, R. Pepelnik, H. Würz, H. Eberle:
KFK 1849 (1974) p. 160

- |10| H. Würz, L. Buth:
Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Lager-
stättenprospektion mit Hilfe von neutroneninduzierter Gamma-
strahlung; KFK 1771 (1973)
- |11| F.E. Senftle et al.:
Nucl. Instr. Meth. 104 (1972) 485
- |12| C. Günther, W. Kinnebrock:
Das eindimensionale Transportprogramm DTK; KFK 1381 (1971)
- |13| P. Halbach:
Mineralogisch Petrographisches Institut der Technischen
Universität Clausthal; private Mitteilung
- |14| J. Lange:
RBT/PB; persönliche Mitteilung
- |15| K.H. Beckurts, K. Wirtz:
Neutron Physics; Springer Verlag, Berlin-Göttingen (1964)
- |16| G. Friedrich, W. Plüger:
Die Verteilung von Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer
und Zink in Manganknollen verschiedener Felder;
mt 5, No. 6, p. 203-206 (1974)
- |17| H. Seyfarth et al.:
Efficiency determination for some standard type Ge(Li)-
detectors; NIM 105, p. 301-320 (1972)

Tabelle I: Ausgewertete elementspezifische Gammalinien und Daten der γ -aktiven Elemente

Element	γ -Energie (keV)	Intensität I_{γ} Photonen/100 Neutronen	Sensitivity $S = \frac{I_{\gamma} \sigma_a}{A} 11 $
Si	4934	70,55	0,402
Co	5660	6,21	4,00
	5976	6,49	4,18
	6486	6,29	4,06
	6706	7,22	4,65
	6877	7,77	5,01
Mn	7058	11,35	2,75
	7244	12,05	2,92
Cl	7414	8,52	7,99
	7790*	6,63	6,22
	8579*	2,30	2,16
Fe	7632	27,19	1,27
	7646	22,14	1,04
Cu	7915	28,40	1,72
Ni	8999	41,65	3,2

* Nur in Meerwasser auswerten zur Bestimmung des Verhältnisses der Empfindlichkeit der Zweifach- zu Einfachentkommlinien.

Tabelle II: Vergleich der Peakflächen der Kupfer 7915 keV Doppellentkommlinie bei Gaußfitanalyse und bei Verwendung des energieunabhängigen Verhältnisses von Doppel- zu Einfachentkommlinie von 3,97 und Subtraktion des Cl 7414' keV-Anteils am Doppelpeak

Probe	Cl (1) 7414" keV	PK (c/120 min)			$\frac{\Delta PK}{PK_{GF}}$ (%)
		Doppelpeak PK _{DP} Cl 7414' + Cu 7915" keV	Gaußfit	Kupfer 7915" keV Doppelpeak u. Subtraktion (2)	
Eichlösung 2	27039	7647	759 ±104	836	10,2
Eichlösung 3	14879	7376	3698 ±120	3628	- 1,9
M 373-1	3506	2120	1148 ± 94	1237	66
M 373-2	3503	2159	1030 ± 93	1277	20,5
M 373-3	2153	1259	605 ± 95	758	25,4
M 373-4	3974	2255	1132 ± 91	1254	9,2
M 373-8	3356	2015	924 ± 93	1170	26,6
28,15 kg Erz- knollen	15712	5682	1614 ±130	1724	6,8

PK_{GF}: Peakfläche bestimmt über Gaußfit

(1) PK (Cl 7414") bestimmt durch Addition der Kanalhalte und Untergrundsubtraktion

(2) Peakfläche der Cu 7915" keV Linie bestimmt gemäß: $PK_{Cu} = PK_{DP} - \frac{PK_{Cl\ 7414''}}{3,97}$

Tabelle III: Metallgehalte und Linienintensitäten für 3 von insgesamt 22 Eichlösungen. Die Peakintensitäten sind in counts/60 min angegeben. Die Zahlen in Klammern geben den Fehler in der durch Gaußfit-analyse der Peakform bestimmten Peakfläche an. Das Analysevolumen betrug 33,6 l. Die Metallgehalte wurden durch eine chemische Analyse 6 Monate nach den (n, γ)-Messungen bestimmt.

Lösg.	Metallgehalte in g/100 ml Lösg.						Peakzählraten (c/60 min)										
	Mn	Fe	Ni	Cu	Co	NaCl	Co (keV)					Mn (keV)		Cl(keV)	Fe(keV)	Cu(keV)	Ni(keV)
							5660"	5976"	6486"	6706"	6877"	7058"	7244"	7414"	7632"	7915"	8999"
1	2,7	3,4	0,17	0,25	0,09	3,18	562 (138)	538 (124)	555 (105)	384 (107)	616 (106)	6110 (150)	6330 (156)	17512 (210)	3780 (106)	264 (86)	348 (30)
2	9,1	2,18	0,66	0,24	0,20	2,85	712 (137)	1047 (134)	904 (120)	798 (122)	950 (117)	15655 (179)	17530 (202)	12196 (152)	1518 (115)	335 (168)	977 (42)
3	12,2	2,20	0,86	0,33	0,34	2,85	1045 (161)	1102 (149)	1288 (113)	1147 (114)	1455 (118)	19230 (193)	21165 (213)	9339 (158)	1790 (99)	293 (82)	1109 (43)

Tabelle IV: Berechnete K-Werte für 4 Eichlösungen und eine Knollenprobe, berechnete Mangangehalte und Vergleich mit Ergebnissen der chemischen Analyse.

Lösung	K(r=50 cm) 10 ⁻⁶ willkürl. Einheiten	PK _{Mn} (7244 keV) c/60 min	M _x chem. Analyse g Mn/100 ml Lösung	K/φ _{th} ^{max} 10 ² (cm)
1	0,177	6305	2,8 2,7	4,9
2	0,156	17120	9,1 9,1	4,7
3	0,1286	21165	13,5 12,2	4,6
4	0,103	26185	21,0 -	4,48
Erzknollen- probe in Süßwasser	0,1156			4,14

Tabelle V: Linienintensitäten und Mangankonzentrationswert für eine Erzknollenprobe in Süßwasser mit 27,15 kg porenwasserfreier Probe-masse. Die Zahlenwerte in Klammern geben den Fehler in der durch Gaußfit bestimmten Peakfläche an.

Element	Co					Mn		Fe	Cu	Ni
γ-Energie (keV)	5660"	5976"	6486"	6706"	6877"	7058"	7244"	7632"	7915"	8999"
Peakintensität c/60 min	544 (136)	811 (144)	330 (112)	141 (106)	528 (116)	22692 (199)	25284 (268)	3152 (123)	780 (102)	1112 (48)
Konzentration bei $M_{Kn} = 27,15$ kg (Gew. %)						22,5				

Tabelle VI: Berechnete K-Werte für Analysenproben im kleinen Analysenbehälter.

Probe	$K \cdot 10^{-6}$ willk. Einheiten	ϕ_{th}^{max} (n/cm ² sec) · 10 ⁻⁶	$K/\phi_{th}^{max} \cdot 10^{-2}$
Lösung 1 9,1 g Mn/100 ml	0,1385	3,7	3,74
Lösung 2 12,2 g Mn/100 ml	0,1093	3,05	3,64
Erzknollen 1	0,1392	3,8	3,66
Erzknollen 2	0,164	4,48	3,67
Erzknollen 3	0,121	3,15	3,85
Erzknollen 4	0,1315	3,65	3,62
Erzknollen 8	0,108	2,525	4,25

Die Neutronenflußprofile der 5 Erzknollenproben wurden an dem System Erzknollen-Süßwasser gemessen.

Tabelle VII: Massen der porenwasserfreien Erzknollenproben, gemessene Peakintensitäten, ermittelte Mangankonzentrationswerte und Daten für 2 Eichlösungen.

Probe	Masse der porenwasserfreien Knollen (kg)	Linienintensitäten (counts/120 min)												Konz. Mn Gew. %
		Co (keV)					Mn (keV)		Cl (keV)		Fe(keV)	Cu(keV)	Ni(keV)	
		5660"	5976"	6486"	6706"	6877"	7058"	7244"	7414"	7414"	7632"	7915"	8999"	
Lösung 1 9,1 g Mn/100 ml	-	1279 (250)	1610 (183)	1924 (165)	1694 (157)	1944 (155)	32419 (336)	36058 (403)	18050 (220)	4691 (124)	3611 (152)	406 (106)	2118 (63)	
Lösung 2 12,2 g Mn/100 ml	-	1650 (186)	2047 (203)	2142 (170)	2139 (169)	2114 (175)	36487 (352)	39780 (362)	19039 (225)	4855 (127)	2907 (129)	595 (103)	2292 (62)	
Knollen 1	6,07	780 (270)	1110 (237)	768 (150)	1003 (137)	729 (136)	41421 (323)	46819 (352)	-	-	6185 (190)	1190 (95)	1897 (59)	24,2
Knollen 2	5,05	803 (188)	-	1058 (163)	756 (143)	726 (140)	40389 (348)	44813 (426)	-	-	4525 (209)	1082 (95)	1864 (64)	23,25
Knollen 3	6,835	1390 (195)	1245 (217)	1334 (143)	1312 (131)	1271 (150)	34595 (307)	37756 (305)	-	-	11229 (219)	641 (101)	1091 (42)	16,0
Knollen 4	6,325	1058 (192)	1417 (267)	912 (152)	947 (159)	1004 (132)	43397 (382)	47292 (366)	-	-	5943 (162)	1164 (99)	1979 (59)	24,7
Knollen 8	7,37	520 (190)	1365 (217)	1294 (140)	966 (135)	1184 (158)	39504 (325)	43329 (371)	-	-	8030 (164)	833 (97)	1479 (48)	23,6

Tabelle VIII: Verhältnisse $\epsilon_{Mn}^*/\epsilon_i^*$ bestimmt aus den an Eichlösungen gemessenen Linienintensitäten

a) kleiner Analysenbehälter

% Mn	9,1	12,2	Mittelwert
$\epsilon_{Mn}^*/\epsilon_{Fe}^*$	2,36	2,47	$2,41 \pm 0,15$
$\epsilon_{Mn}^*/\epsilon_{Ni}^*$	1,24	1,23	$1,235 \pm 0,11$
$\epsilon_{Mn}^*/\epsilon_{Cu}^*$	2,31	1,82	$2,07 \pm 0,50$
$\epsilon_{Mn}^*/\epsilon_{Co}^{*(1)}$	0,098	0,108	$0,108 \pm 0,012$

(1) Bei Auswertung aller 5 Cobaltlinien mit den in Tabelle I angegebenen Energien.

b) großer Analysenbehälter

% Mn	2,7	9,1	12,2	Mittelwert
$\epsilon_{Mn}^*/\epsilon_{Fe}^*$	2,10	2,77	2,14	$2,34 \pm 0,20$
$\epsilon_{Mn}^*/\epsilon_{Ni}^*$	1,25	1,30	1,35	$1,30 \pm 0,15$
$\epsilon_{Mn}^*/\epsilon_{Cu}^*$	1,65	1,38	1,95	$1,66 \pm 0,55$

Tabelle IX: Ergebnisse der (n, γ)-Multielementanalyse an 6 verschiedenen Knollenproben.
Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf die porenwasserfreie Knollengesamtmasse.

Probe	Mangan Gew.-%	Eisen Gew.-%	Nickel Gew.-%	Kupfer Gew.-%	Kobalt Gew.-%	C_{Mn}/C_{Fe}
27,15 kg	22,5 \pm 1,5	6,75 \pm 0,56	1,24 \pm 0,11	1,43 \pm 0,40	0,22 - 0,05	3,34 \pm 0,40
M 373-1	19,5 \pm 1,4	6,20 \pm 0,56	0,98 \pm 0,1	1,05 \pm 0,30	0,22 \pm 0,06	3,16 \pm 0,37
M 373-2	19,0 \pm 1,2	4,65 \pm 0,42	0,98 \pm 0,08	0,95 \pm 0,25	0,17 \pm 0,06	4,0 \pm 0,48
M 373-3	16,0 \pm 0,12	11,5 \pm 0,61	0,57 \pm 0,05	0,56 \pm 0,12	0,26 \pm 0,09	1,39 \pm 0,17
M 373-4	20,0 \pm 1,7	6,05 \pm 0,55	1,04 \pm 0,08	1,01 \pm 0,21	0,22 \pm 0,06	3,30 \pm 0,35
M 373-8	19,2 \pm 1,6	8,58 \pm 0,8	0,81 \pm 0,07	0,76 \pm 0,16	0,26 \pm 0,075	2,20 \pm 0,24

Tabelle X: Daten zur Berechnung des Knollenvolumenverhältnisses V_K/V einer Erzknollenprobe.

Probe	Konzentration (g/100 ml Lsg.)	K(r=50 cm) 10^{-6} willk.Einh.	K/ ϕ_{th}^{max} (cm)· 10^{+2}	Linienintensität c/60 min 6111"Cl(keV)7414"	
Salzwasser	3,19 g NaCl	0,321	5,25	44191	20353
Erzknollen in Salzwasser	Gesamtmasse 28,24 kg	0,1325	4,28	15735	7909
Erzknollen in Süßwasser	Gesamtmasse 28,24 kg	-	-	1109	550

Tabelle XI: γ -Intensitätsbeiträge einzelner Schichten der konstanten Dicke $D = 3,5$ cm für verschiedene axiale Abstände zur Ebene Quelle-Detektor

Z (cm)	K(Schicht) (1)		
	volle Schicht	halbe Schicht dem Detektor zugewandt	vom Detektor abgewandt
0 - 3,5	$3,59 \cdot 10^{-3}$	$2,58 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
3,5 - 7,0	$2,78 \cdot 10^{-3}$	$1,98 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-4}$
7,0 - 10,5	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$9,4 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$
10,5 - 14,0	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$4,06 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
14,5 - 17,5	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$1,72 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$
K_{ges} für gesamtes Analyse- volumen	$1,71 \cdot 10^{-2}$	$1,21 \cdot 10^{-2}$	$5,05 \cdot 10^{-3}$

(1) in willkürlichen Einheiten

Tabelle XII: Bei der in situ (n,γ)-Analyse von Erzknollen auftretende Fehlerarten mit Größenangaben.

Fehlerklassifikation	Fehlerart	Fehlergröße											
systematisch	K-Variation als Folge einer variablen Schüttdichte und einer variablen Materialzusammensetzung (Homogenität des Neutronenflusses)	± 3 %											
	Neutronenflußdepression in den Erzknollen	± 2 %											
statistisch Wird bei mehreren Proben durch Mittelwertbildung eliminiert	Materialheterogenität bei Verwendung einer einzigen Quelle im Zentrum des Analysenbehälters	± 10 %											
Meßgrößen	Neutronenflußmessung	± 2 %											
	Fehler in V_K/V (aus Chlorlinien)	± 12 %											
	Fehler in Gesamtmasse	± 8 %											
	Fehler in den Faktoren $\epsilon_{Mn}^*/\epsilon_X^*$ (erheblicher Aufwand in der Kalibrierung des Originalanalysesystems nötig)	± 5 %											
	statistischer Fehler in der Peakfläche bei einer Meßzeit von 15 min und bei einer einfachen Peakflächenbestimmung	<p style="text-align: center;">Konzentration</p> <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td>Mn</td> <td>25</td> <td>4,0</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>8</td> <td>10,0</td> </tr> <tr> <td>Ni</td> <td>0,8</td> <td>10,0</td> </tr> <tr> <td>Cu</td> <td>1,0</td> <td>35,0</td> </tr> </table>	Mn	25	4,0	Fe	8	10,0	Ni	0,8	10,0	Cu	1,0
Mn	25	4,0											
Fe	8	10,0											
Ni	0,8	10,0											
Cu	1,0	35,0											

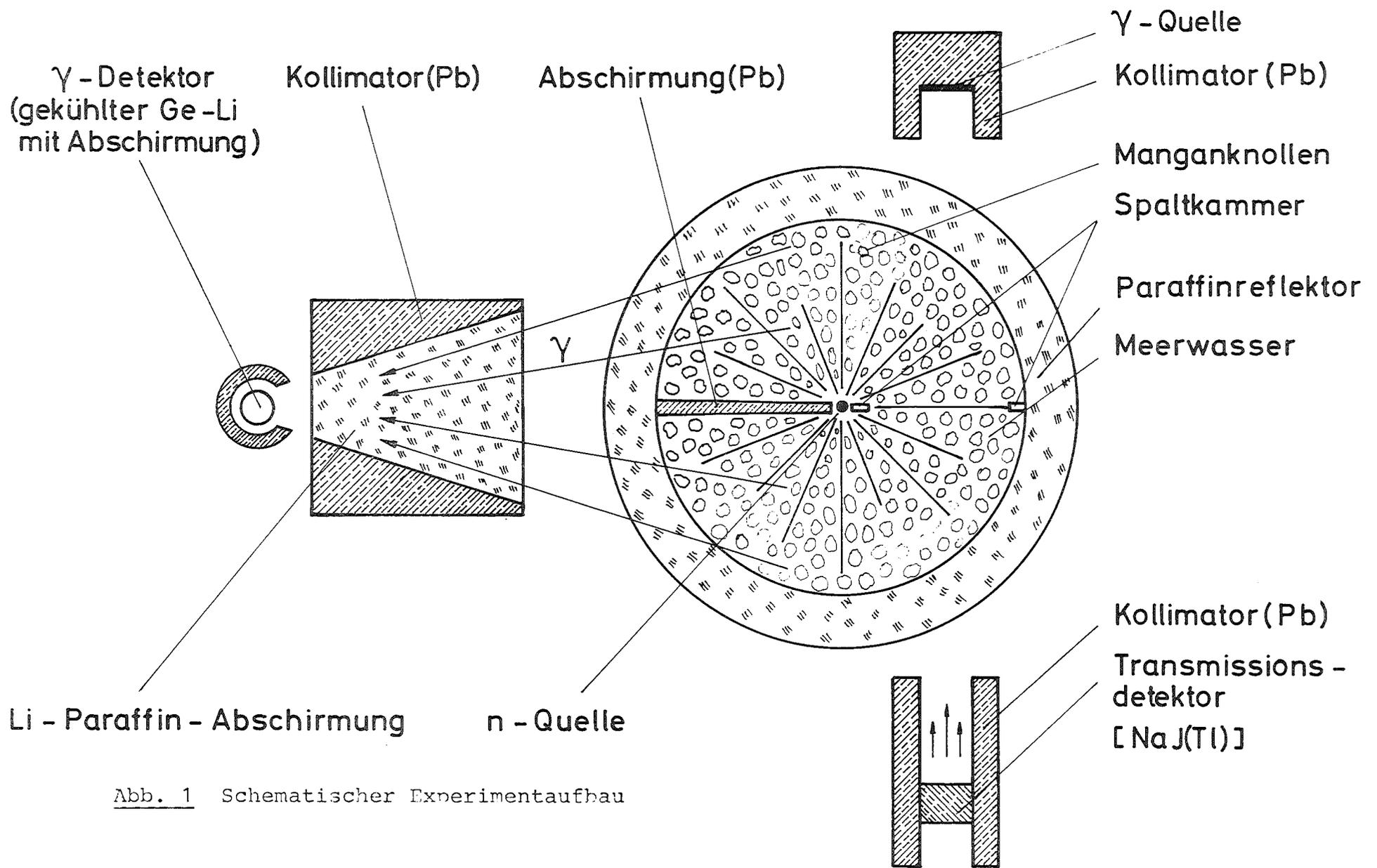


Abb. 1 Schematischer Experimentaufbau

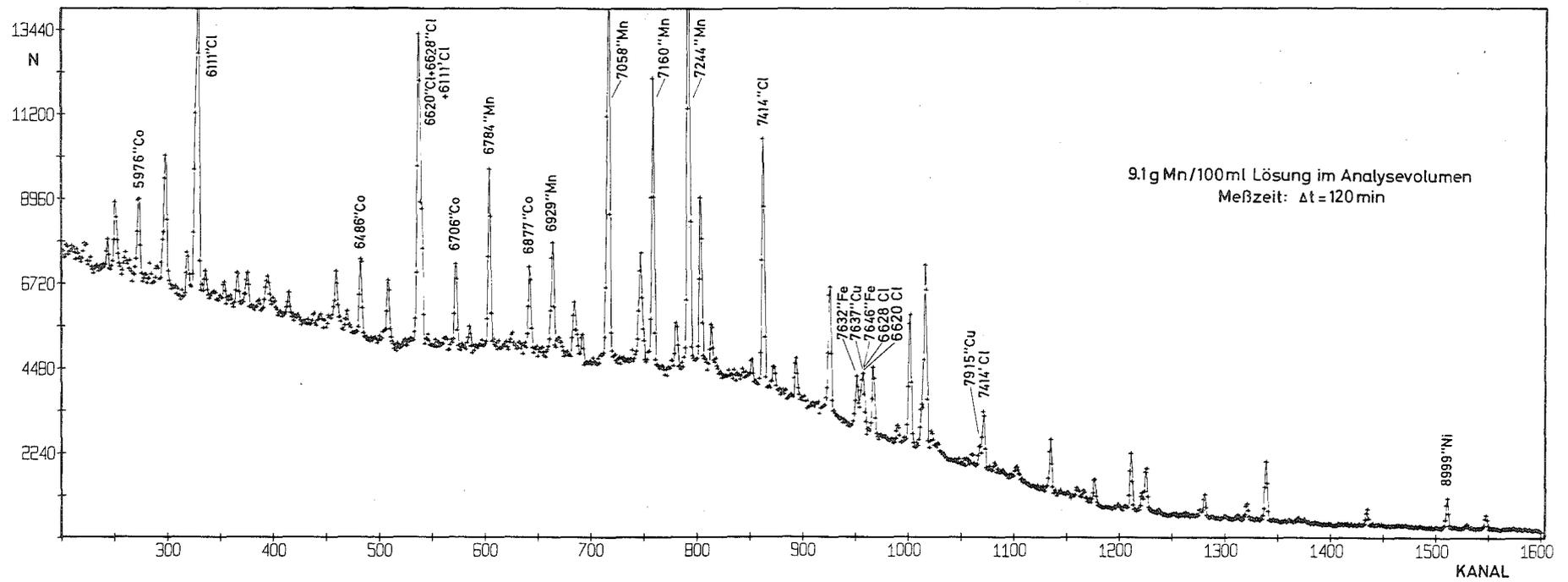


Abb.2 Neutroneneinfang-Gammaspektrum einer Eichlösung mit 9,1 g Mn/100 ml zwischen 5,7 und 9,2 MeV

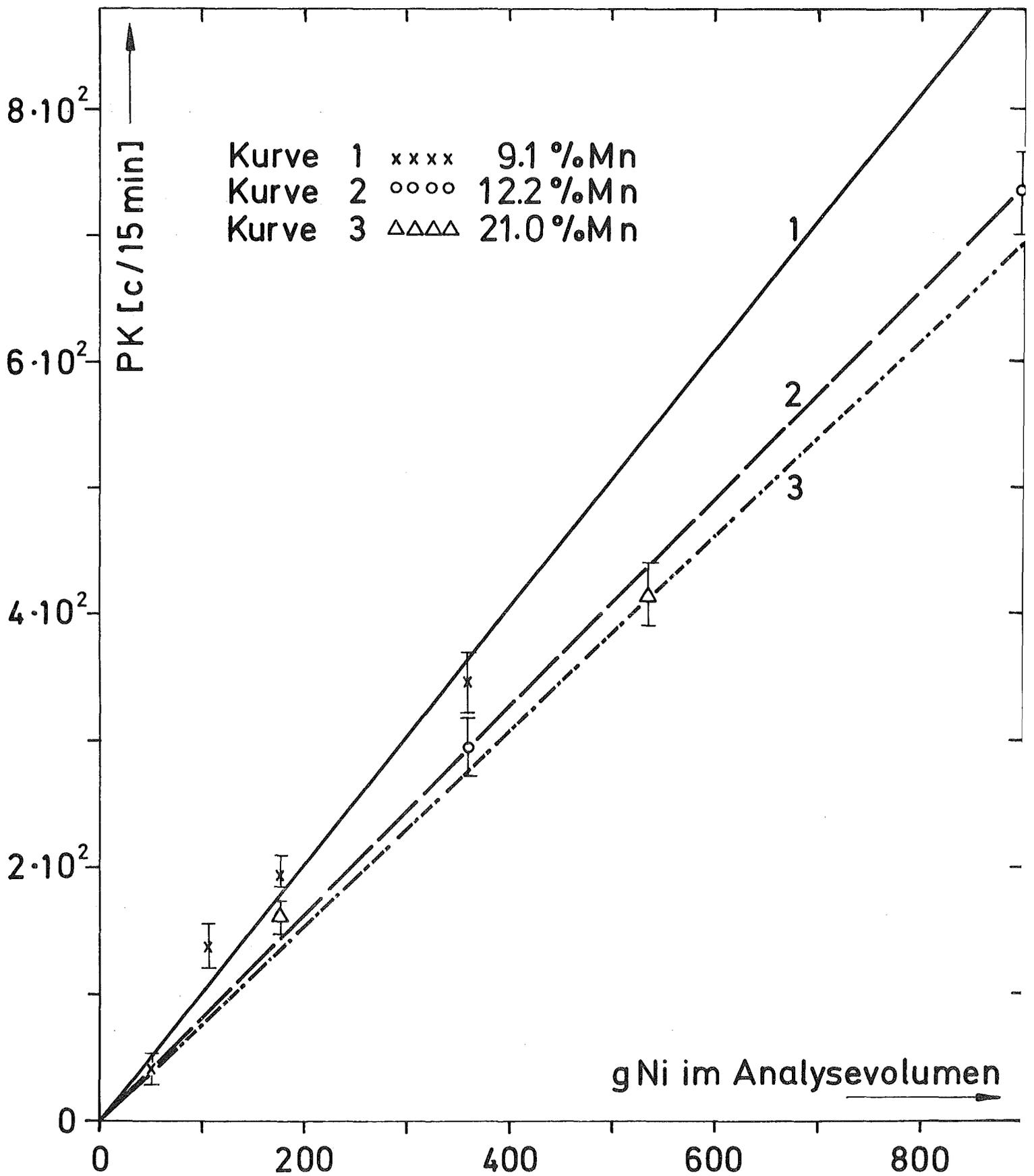


Abb.3 Intensität der 8999 keV Nickellinie als Funktion
 des Nickelgehalts im Analysevolumen

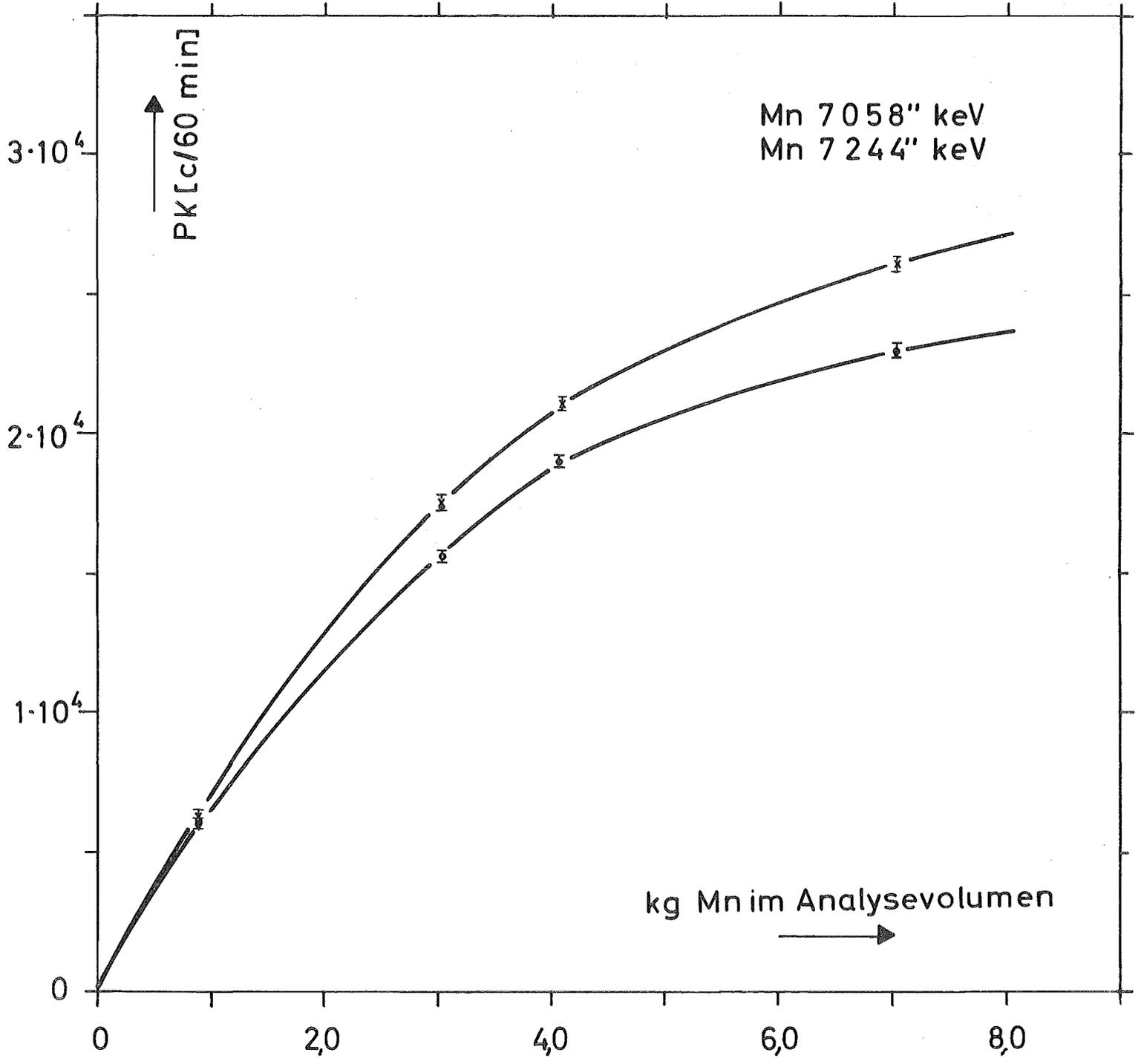


Abb.4 Intensität der Manganlinien mit 7058 keV und 7244 keV als Funktion des Mangananteils im Analysevolumen

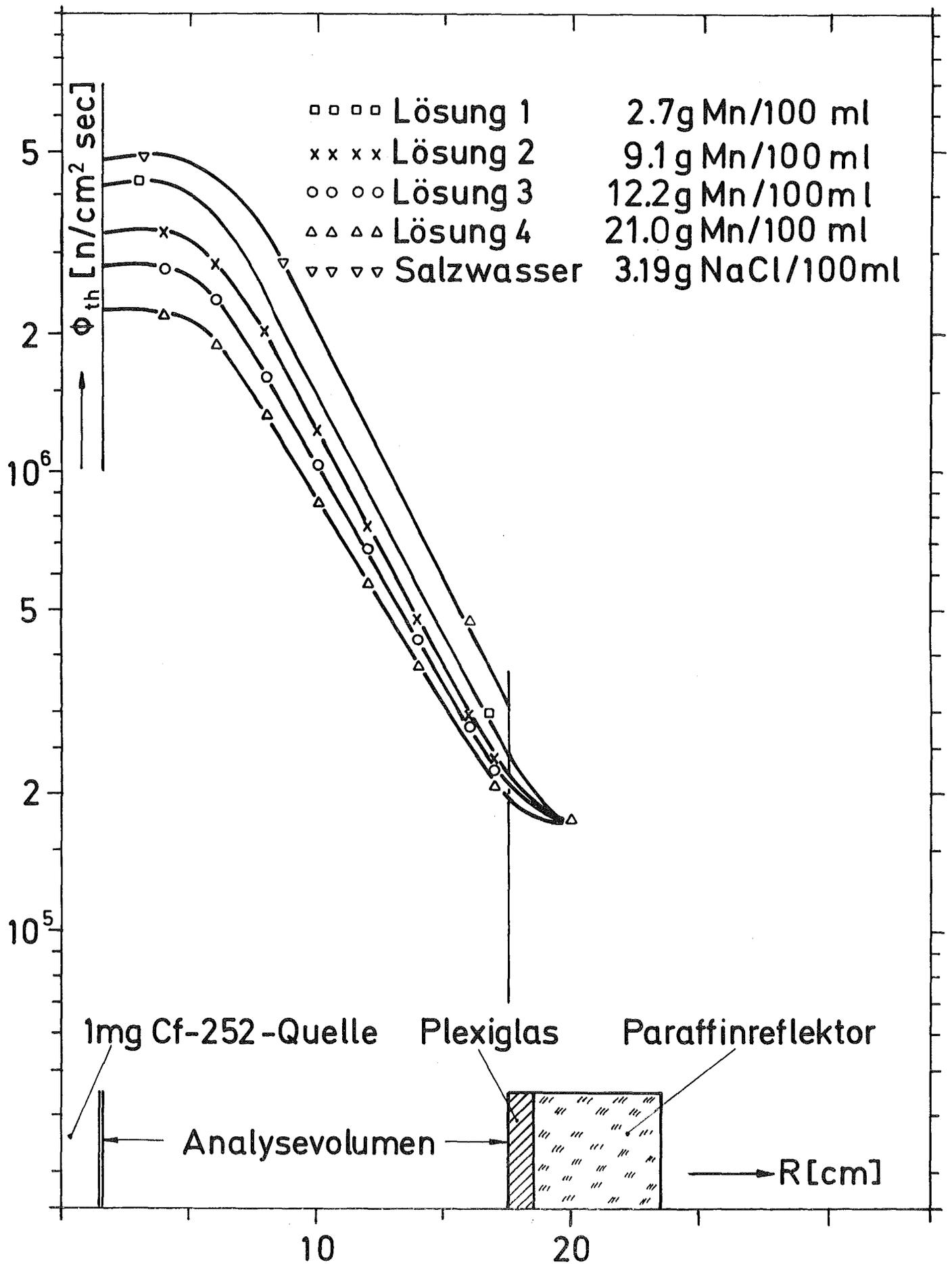


Abb.5 Gemessene thermische Neutronenflußprofile für 4 Eichlösungen und Salzwasser

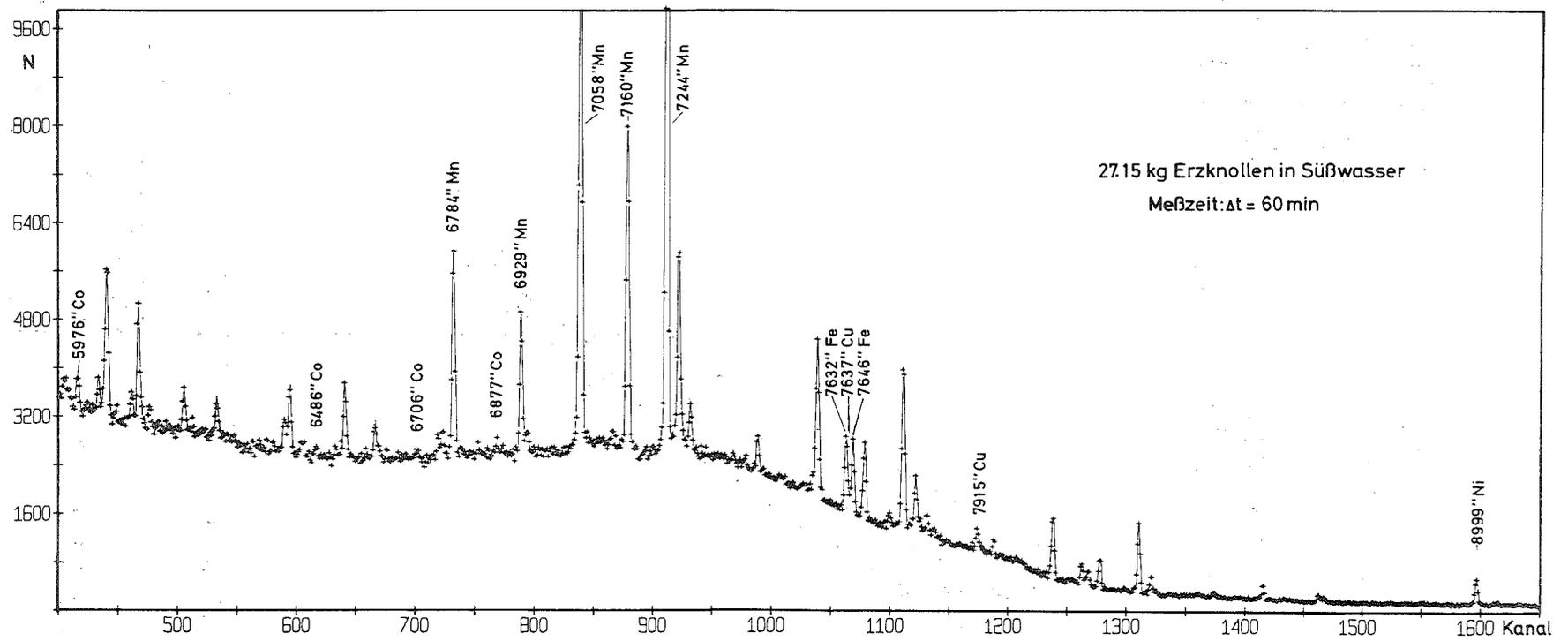


Abb.6 Neutroneneinfang-Gammaspektrum einer Erzknollenprobe mit 27,15 kg porenwasserfreier Erzknollenmasse in Süßwasser

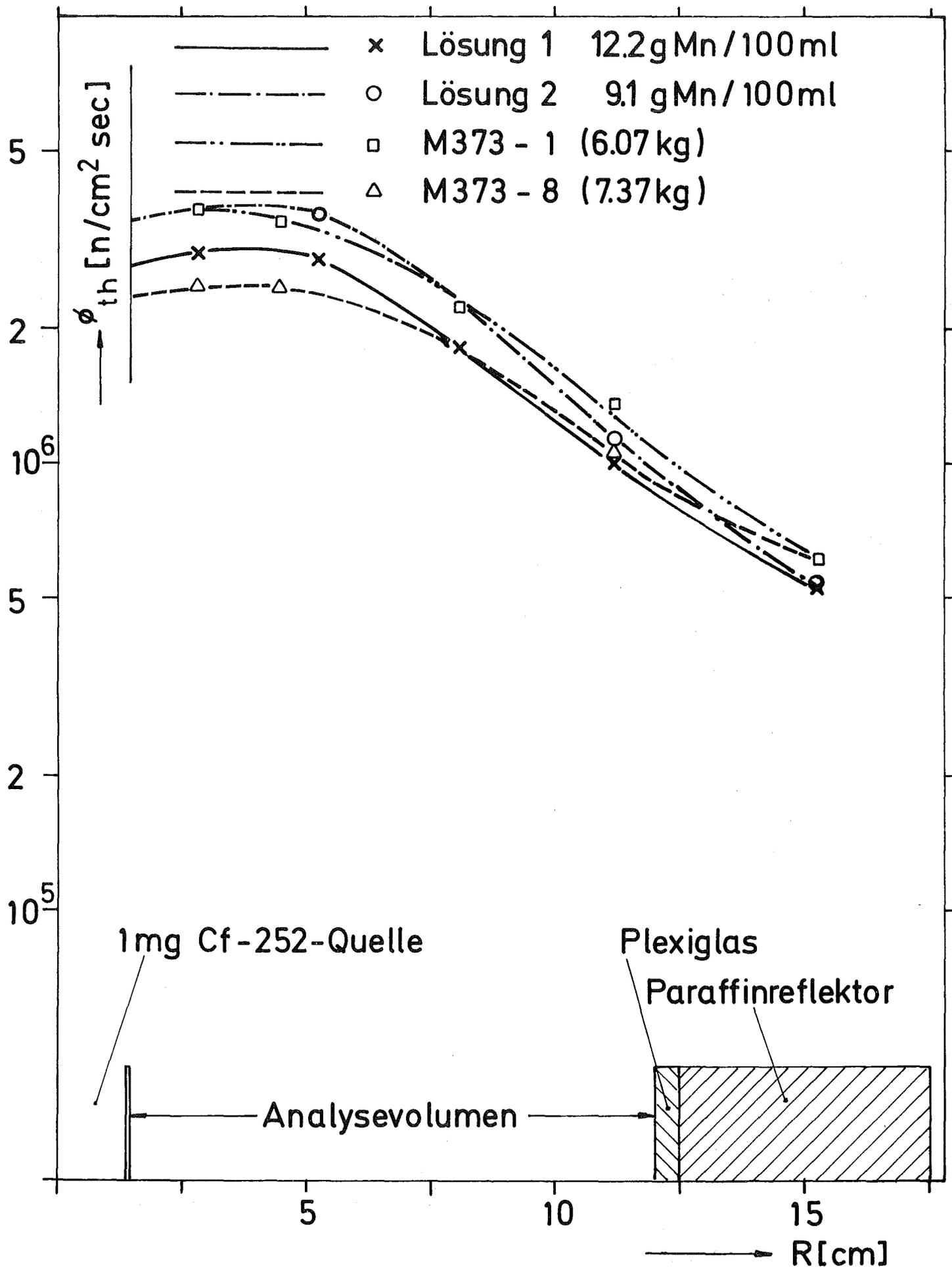


Abb.7 Gemessene thermische Neutronenflußprofile für 2 Eichlösungen und 2 Erzknollenproben im kleinen Analysenbehälter

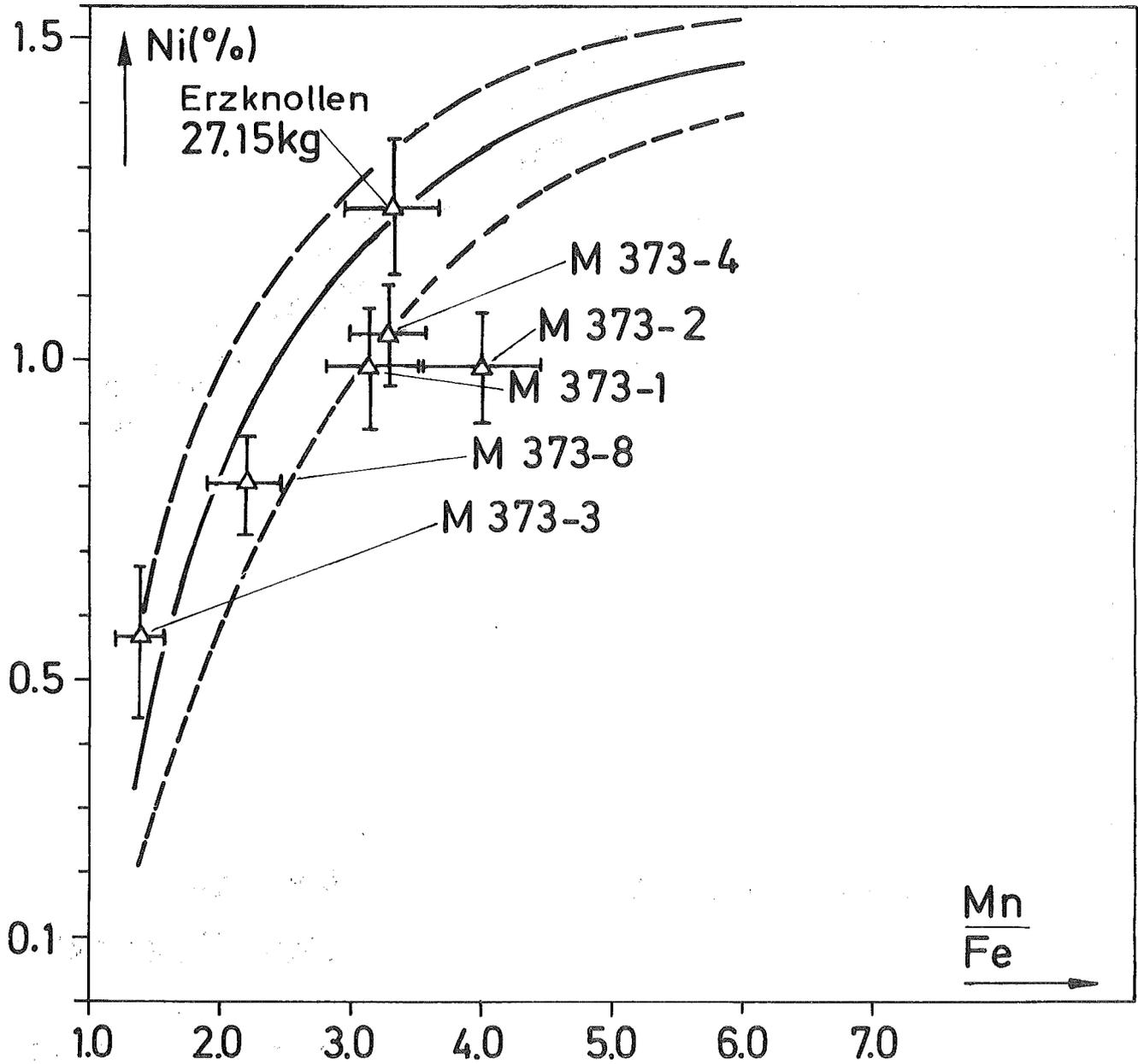


Abb.8 Nickelkonzentration (in Gewichtsprozent) der porenwasserfreien Erzknollenprobe als Funktion des Mn zu Fe Konzentrationsverhältnisses. Die eingezeichneten Kurven geben die Korrelationskurve und den Schwankungsbereich an; sie sind Literaturangaben entnommen /13/. Die Punkte stellen (n,γ) Meßresultate dar.

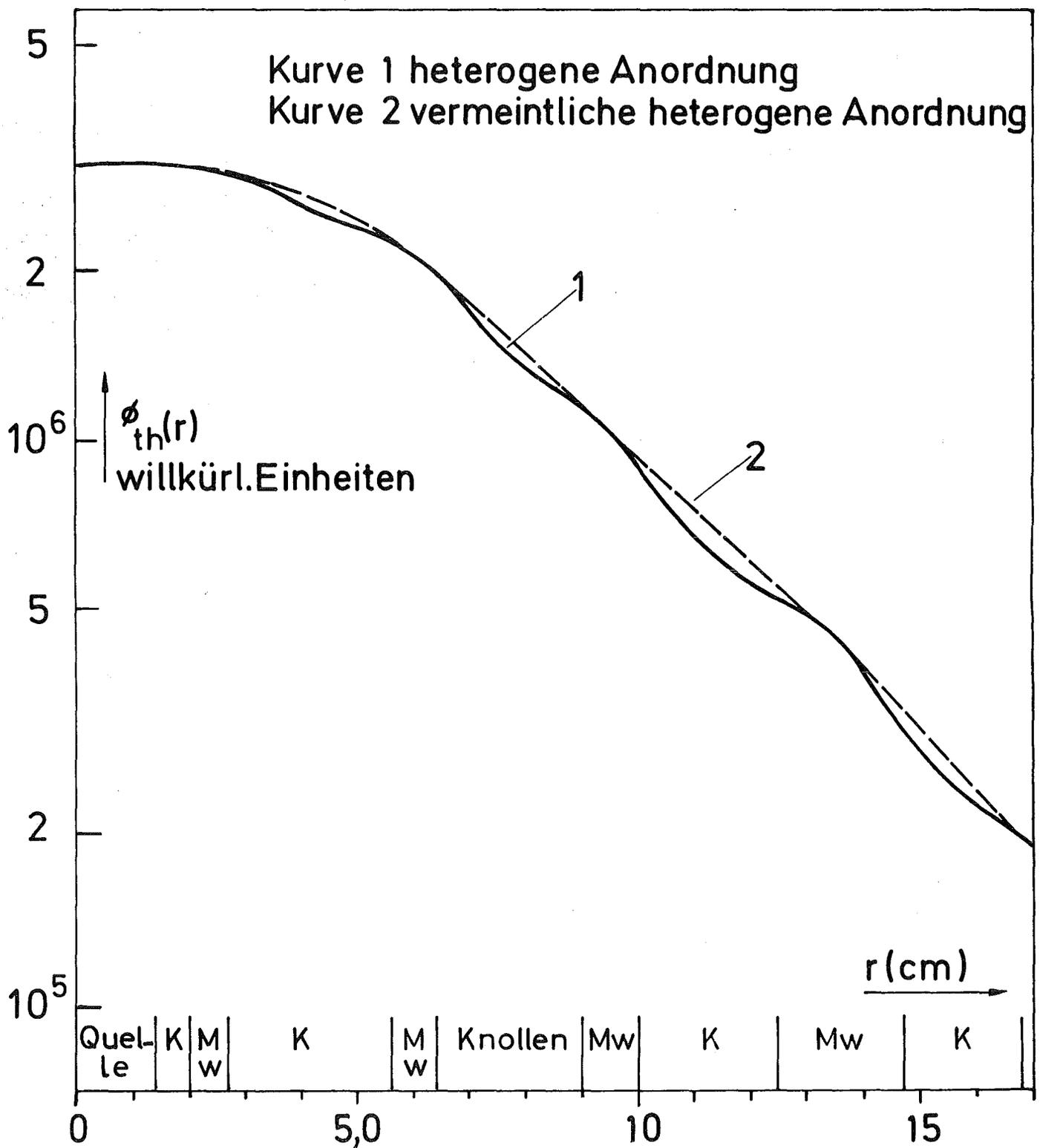


Abb.9 Berechnetes thermisches Neutronenflußprofil für eine heterogene Anordnung in Kugelgeometrie; Kugelschalen bestehen aus Meerwasser (Mw) und homogenisierten Erzknochen (K).

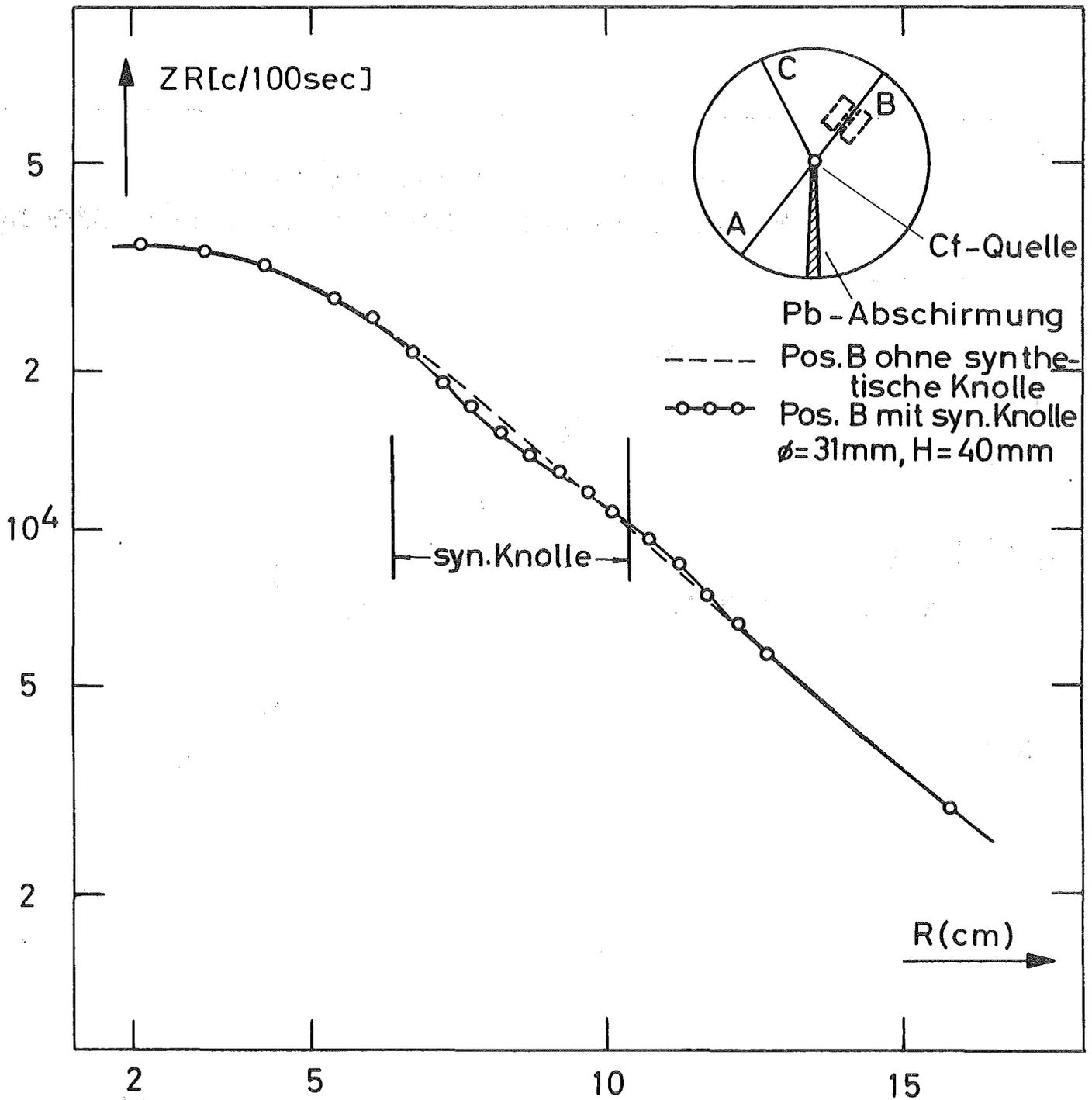


Abb. 10 Neutronenflußfeinstruktur in einer synthetischen zylindrischen Knolle mit der Länge 40 mm und dem Durchmesser 30 mm.

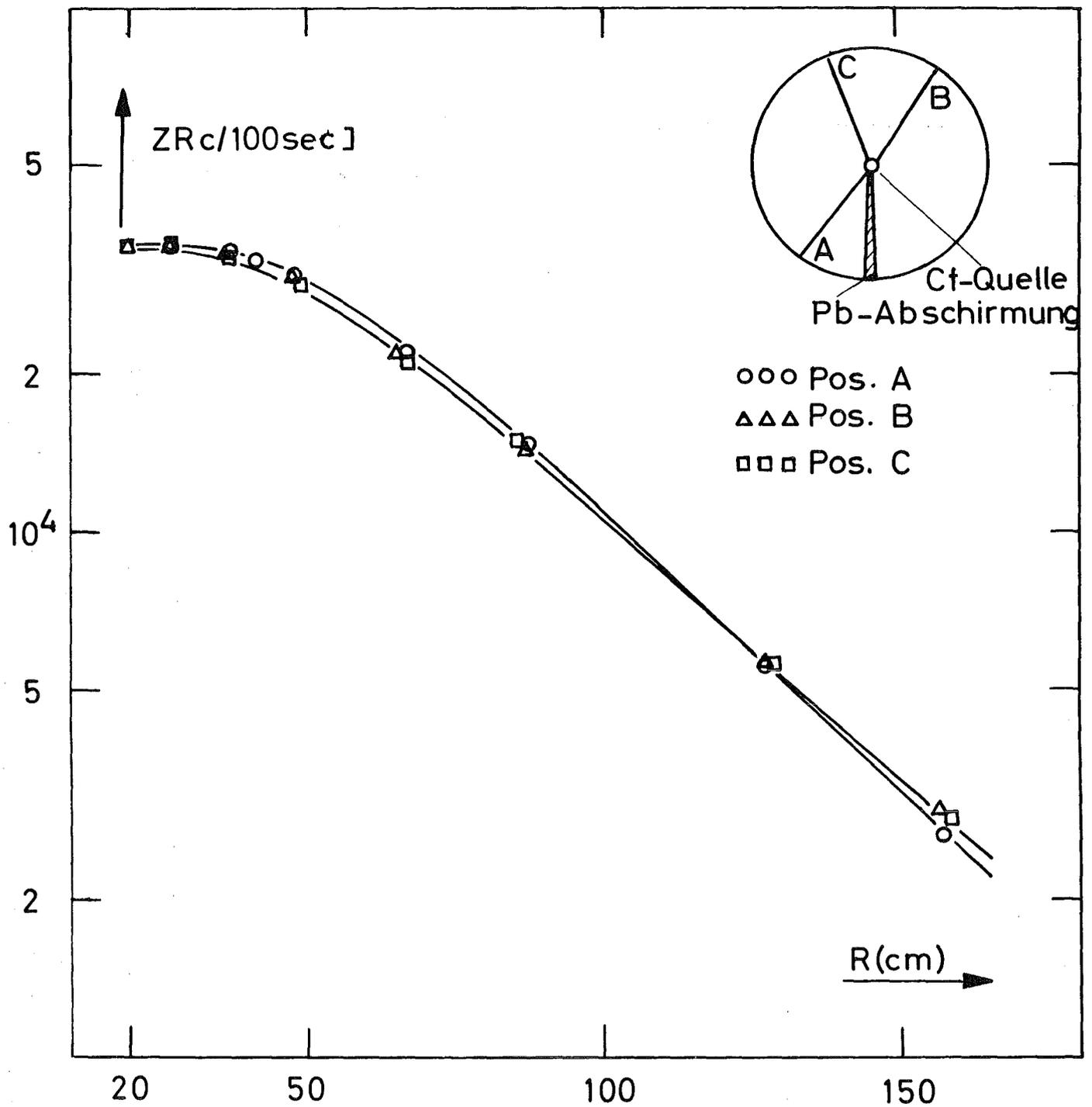


Abb.11 Homogenität des Neutronenflusses im Analysebehälter gemessen an der Erzknollenprobe mit 28,24 kg norenwasserfreier Probenmasse in Salzwasser

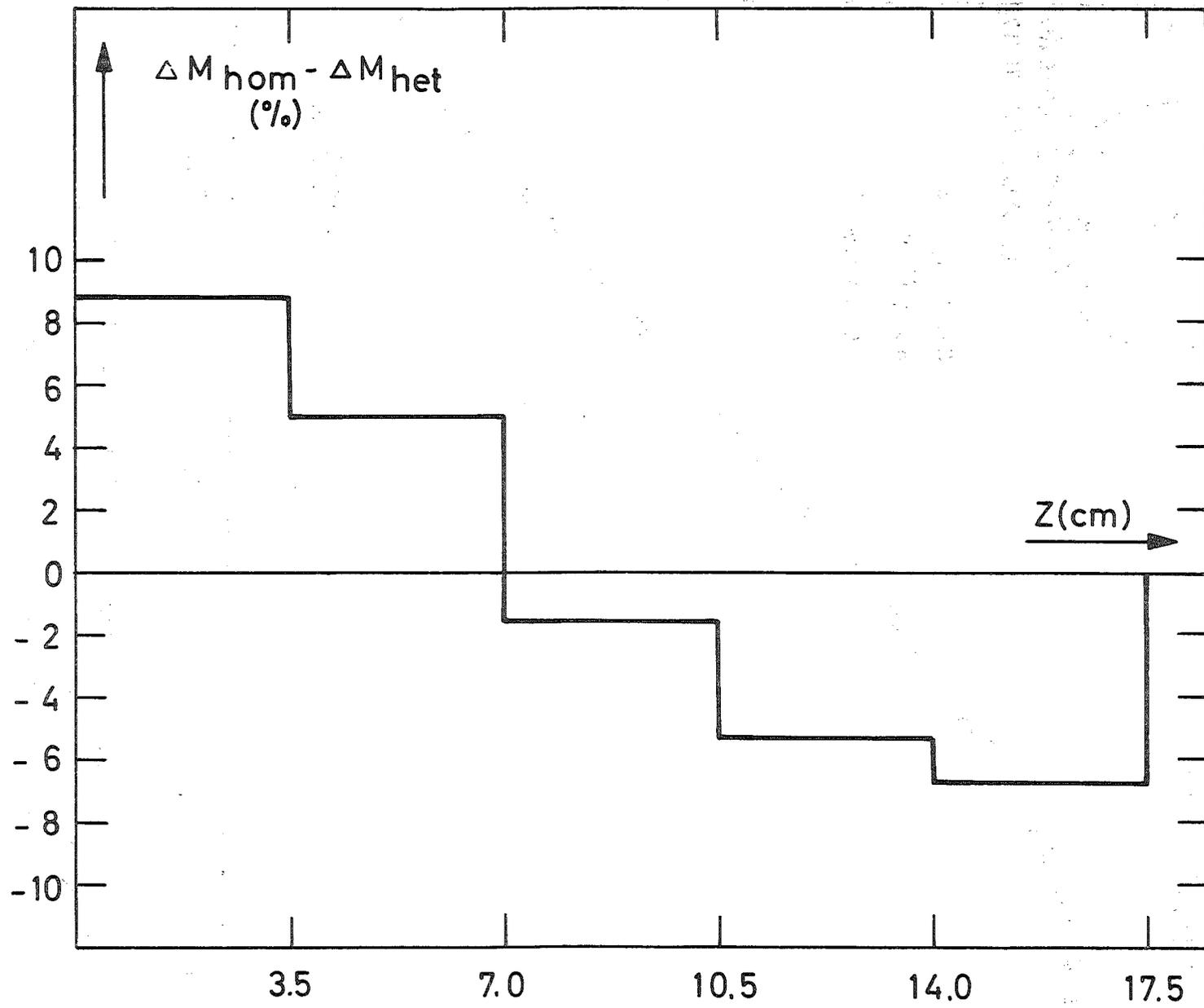


Abb.12 Fehler auf Grund von Materialheterogenitäten für zylindrische Schichten der Dicke 3,5 cm unter der Annahme, daß die Materialkonzentration von Schicht zu Schicht um 100% geändert wird.

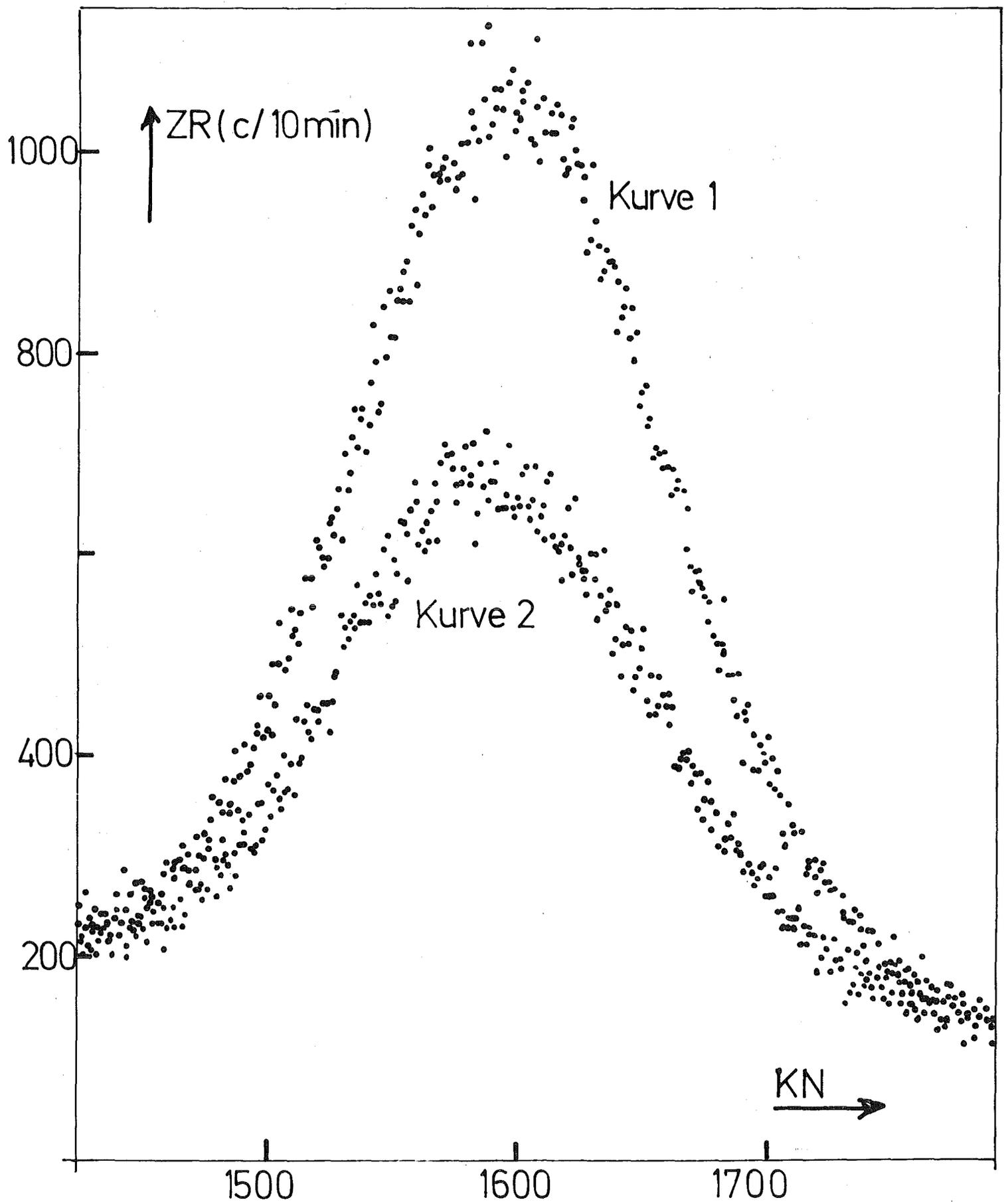


Abb.13 Transmissionsspektrum der 2754 keV Na^{24} γ -Linie durch Wasser (Kurve 1) und eine Erzknollenmischung (Kurve 2), gemessen mit einem NaJ(Tl)-Detektor.

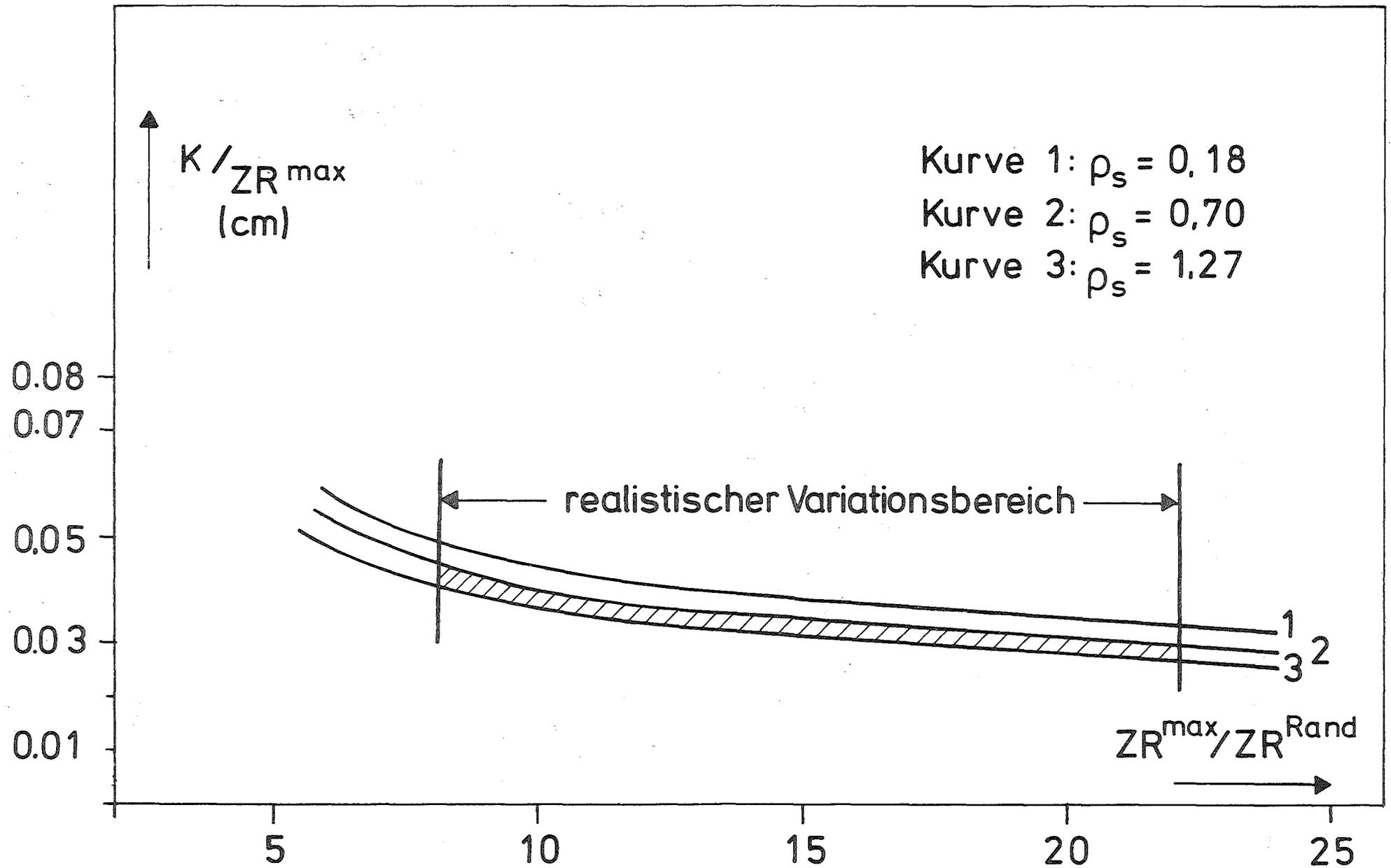


Abb.14 Berechnete K/ZR^{\max} -Werte für verschiedene Schüttdichte-
 werte ρ_s in Abhängigkeit von dem Verhältnis $ZR^{\max}/ZR^{\text{Rand}}$.
 Die schraffierte Fläche gibt den zu erwartenden Variations-
 bereich an.