

Pomiar zawartości toru, uranu i potasu w próbkach z rdzeni wiertniczych

Streszczenie. Ciągły pomiar zawartości toru, uranu i potasu w otworze wiertniczym (profilowanie gamma), jak i laboratoryjne badanie próbek skalnych z wydobytych rdzeni jest jedną ze standardowych metod, które służą do rozróżniania litologii formacji skalnych. Oznaczenie Th, U i K wiąże się z szeregiem problemów, które są wynikają z innego układu geometrycznego oraz objętości i masy skały wpływających na wynik pomiaru w otworze i w laboratorium. Próbkę z rdzeni wiertniczych mają masy nie przekraczające 40 g. Objętość i masa skały dostarczające informacji o formacji w czasie profilowania w otworze zależą od pionowej rozdzielczości i zasięgu radialnego sond pomiarowych. Wymienione czynniki wpływają na dokładność wyznaczenia koncentracji pierwiastków. Artykuł przedstawia metodykę pomiaru laboratoryjnego opracowaną w Katedrze Geofizyki Wydziału Geologii Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH.

Abstract. Continuous measurement of thorium, uranium and potassium content in borehole (Gamma Ray log) and laboratory investigations of rock samples from the drilling cores are the standard methods used to distinguish rock formations in lithology. The is a number of problems is related to the Th, U and K determination in aspect of different borehole and laboratory geometry and volume of rock mass in investigations. Samples from drilling cores have a mass not exceeding 40 g. Volume and mass of rock providing the information in well logging depends and vertical resolution and radius of investigation of borehole devices. The mentioned factors affect the accuracy of determining the concentration of chemical elements. The article presents the methodology of measurement developed at the Department of Geophysics of the Faculty of Geology Geophysics and Environmental Protection at the AGH-UST. (**Measurement of thorium, uranium and potassium content in the samples from drilling cores**).

Słowa kluczowe: spektrometria gamma, oznaczanie koncentracji K, U, Th, detektor scyntylacyjny, geofizyka otworowa.

Keywords: gamma-ray spectrometry, content of K, U, Th, scintillation detector, well logging.

Wstęp

Pomiary naturalnej promieniotwórczości gamma są dziś standardowymi pomiarami w zakresie bezpieczeństwa radiologicznego ludności, co określa Prawo Atomowe oraz odpowiednie rozporządzenia Rady Ministrów i poszczególnych ministerstw. Dotyczą one bezpiecznych poziomów zawartości pierwiastków promieniotwórczych występujących w przyrodzie, ale także otrzymanych sztucznie przez człowieka w żywności, materiałach budowlanych, itp. (Dz.U. 2001 nr 3 poz. 18, Dz.U. 2007 nr 4 poz. 29).

Informacja o zawartości radionuklidów: potasu K-40, z rodziny uranowej (U-238) oraz torowej (Th-232) jest jednym z istotnych wskaźników w geofizyce stosowanej pozwalającym na rozróżnienie badanych formacji skalnych pod względem litologii [1,2]. Pomiary wykonuje się zarówno poprzez spektrometryczne profilowanie gamma (sPG) w otworze, jak i w przypadku wstępnych badań, na próbkach pobranych z rdzeni wiertniczych [2]. Wyniki analiz przedstawione w artykule dotyczą pomiarów przeprowadzonych w ramach projektu „Polskie Technologie dla Gazu Łupkowego” [2].

Stanowisko laboratoryjne

Metody pomiaru naturalnej promieniotwórczości są oparte przede wszystkim o spektrometrię promieniowania gamma (analizuje się również emisję promieniowania alfa i beta). Są to pomiary niskotłowe, to znaczy wymagające detektorów o niskim tle własnym, a także redukcji wpływu promieniowania z otoczenia, stąd układy pomiarowe znajdują się w specjalnych ołowianych domkach osłonowych [1-5]. Obecnie wykorzystuje się dwa typy detektorów: scyntylacyjne (najczęściej z kryształem NaI(Tl)) oraz półprzewodnikowe (kryształ HPGe – High Purity Germanium) [4,5]. W obu przypadkach najczęściej stosuje się tzw. układ geometryczny Marinelli [3]. Wykorzystuje się w tym celu specjalne naczynia, z wgłębieniem w dnie na kryształ detektora. Powoduje to, że kryształ jest otoczony z trzech stron badanym materiałem. Do tego typu układu pomiarowego wymaga się, aby próbki miały masę od 0,5 do 2 kg.

W pomiarach laboratoryjnych dla geofizyki poszukiwawczej, gdzie próbki skalne otrzymuje się z rdzeni wiertniczych, dostępna masa to ok. 40 g [2]. Stwarza to istotne problemy, gdyż tak małe próbki muszą być mierzone w innym układzie geometrycznym. Dlatego w Katedrze Geofizyki Wydziału Geologii Geofizyki i Ochrony Środowiska (WGGiOŚ) AGH w Krakowie stosuje się specjalny detektor z kryształem studzienkowym NaI(Tl) pokazany na rysunku 1.

Taki kształt kryształu pozwala na otoczenie próbki z trzech stron, powodując, że jest znacznie większe prawdopodobieństwo absorpcji fotonów gamma z próbki, w objętości czynnej detektora. Dodatkowo duża średnica zewnętrzna kryształu (4"×4") zapewnia duże prawdopodobieństwo absorpcji promieniowania gamma o wysokich energiach, tj. 1-3 MeV, charakterystycznych dla produktów rozpadu K-40, U-238 oraz Th-232.



Rys.1. Sonda z kryształem studzienkowym NaI(Tl) SKW IUO4 (firmy TESLA) wykorzystywana do pomiaru zawartości K, U, Th w próbkach uzyskanych z rdzeni wiertniczych

Ujemną stroną stosowania kryształów NaI(Tl) jest ich stosunkowo nieduża energetyczna zdolność rozdzielcza, wynosząca dla pikę Cs-137 ($E_\gamma = 661,62$ keV) około 10%. Pod tym względem znacznie lepsze są detektory HPGe (energetyczna zdolność rozdzielcza ok. 0,1%), jednak trudno znaleźć na rynku kryształy o średnicy wewnętrznej studzienki 1", a poza tym wymagają one chłodzenia w temperaturze ciekłego azotu (77 K) [4].

Do obliczeń zawartości pierwiastków promieniotwórczych zastosowano znaną metodę trójkową, która polega na rozwiązaniu układów równań [3-5]:

$$(1) \quad \begin{cases} N_I = a_I \cdot N_K + b_I \cdot N_U + c_I \cdot N_{Th} \\ N_{II} = a_{II} \cdot N_K + b_{II} \cdot N_U + c_{II} \cdot N_{Th} \\ N_{III} = a_{III} \cdot N_K + b_{III} \cdot N_U + c_{III} \cdot N_{Th} \end{cases}$$

$$(2) \quad \begin{cases} C_K = S_K \cdot (m_{Kw}/m_p) \cdot (N_K/N_{Kw}) \\ C_U = S_U \cdot (m_{Uw}/m_p) \cdot (N_U/N_{Uw}) \\ C_{Th} = S_K \cdot (m_{Thw}/m_p) \cdot (N_{Th}/N_{Thw}) \end{cases}$$

gdzie: C_K , C_U , C_{Th} – koncentracje odpowiednich pierwiastków; N_I , N_{II} , N_{III} – zliczenia impulsów w kolejnych oknach energetycznych; N_K , N_U , N_{Th} – zliczenia impulsów od pierwiastków i ich rodzin, po odjęciu tła; N_{Kw} , N_{Uw} , N_{Thw} – zliczenia impulsów od wzorców aktywności pierwiastków i ich rodzin, po odjęciu tła oraz uwzględnieniu zanieczyszczenia wzorca torowego radem; S_K , S_U , S_{Th} – koncentracje K, U, Th we wzorach aktywności, m_p , m_{Kw} , m_{Uw} , m_{Thw} – odpowiednio masy próbki i wzorców aktywności, a_I , a_{II} , a_{III} – współczynniki udziału okien energetycznych w promieniowaniu K-40, wyliczanych na podstawie natężenia promieniowania od wzorca potasowego, b_I , b_{II} , b_{III} – współczynniki udziału okien energetycznych w promieniowaniu rodziny U-238, wyliczanych na podstawie natężenia promieniowania od wzorca uranowego, c_I , c_{II} , c_{III} – współczynniki udziału okien energetycznych w promieniowaniu rodziny Th-232, wyliczanych na podstawie natężenia promieniowania od wzorca torowego, po uwzględnieniu zanieczyszczenia radem.

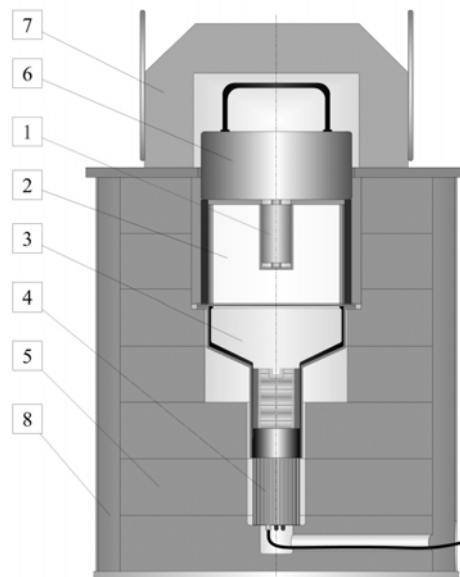
Różniczkowe widmo energetyczne stabilizowano za pomocą źródła Cs-137 oraz programowo (za pomocą modułu programu ScintiVision).

Cały wykorzystywany w pomiarach naturalnej promieniotwórczości tor pomiarowy został przebudowany w ramach projektu sprzętowego zrealizowanego w Katedrze Geofizyki WGGiOŚ AGH w ramach środków otrzymanych z Funduszu Nauki i Technologii Polskiej, przyznanych przez MNiSW (2013-2015) oraz projektu „Polskie Technologie dla Gazu Łupkowego” [2]. Schemat stanowiska pomiarowego jest pokazany na rysunku 2, zaś rysunek 3 przedstawia zdjęcie stanowiska w Laboratorium Geofizyki Otworowej KG WGGiOŚ AGH.

W celu zapewnienia niezawodnego działania toru spektrometrycznego sonda została wyposażona w wysokiej klasy 14-pinowy fotopowielacz firmy Hamamatsu R-877 (3) oraz urządzenie wytwarzające wysokie napięcie, będące równocześnie przetwornikiem sygnału – DigiBase (4), pozwalające wytworzyć maksymalne napięcie 1200 V oraz przekazywać na wyjście sygnały bipolarne o długości impulsów 0,75-2 μ s. Cały zestaw jest podłączony do komputera poprzez gniazdo USB i obsługiwany przez program ScintiVision firmy ORTEC. Tak zbudowany tor pomiarowy charakteryzuje się dryfem temperaturowym poniżej 2‰ (dla 2048 kanałów analizatora spektrometrycznego) oraz dużą stabilnością tła, które zmienia się jedynie w zakresie dopuszczalnych fluktuacji (na poziomie $\pm 1,5\sigma$) [6]. Każda próbka oraz wzorce aktywności (K, U, Th) były mierzone w czasie dwa razy po 60000 s.

Wcześniej wykonano niezbędną kalibrację energetyczną toru pomiarowego, która wiąże ze sobą zależność energii promieniowania gamma od numeru kanału. Procedura ta została wykonana za pomocą źródeł spektrometrycznych

Cs-137 oraz Co-60 [3,6,7]. Przy czym, celem zwiększenia dokładności wykonania kalibracji oraz określenia szerokości okien energetycznych, zdecydowano się na wygładzenie widma, poprzez aproksymację estymatorem jądrowym Nadaraya-Watsona [7,8].



Rys. 2. Schemat stanowiska pomiarowego naturalnej promieniotwórczości, zlokalizowanego w Laboratorium Geofizyki Otworowej KG WGGiOŚ AGH: 1 – mierzona próbka w mosiężnej obudowie, 2 – kryształ studzienkowy NaI(Tl), 3 – fotopowielacz Hamamatsu R-877, 4 – urządzenie zasilające oraz przetwarzające sygnały DigiBase, 5 – elementy ołowiane domku osłonowego, 6 – przykrywka ołowiana, 7 – ruchoma osłona ołowiana, 8 – osłona stalowa



Rys. 3. Fotografia stanowiska pomiarowego naturalnej promieniotwórczości

Procedura oznaczenia zawartości K, U, Th oprócz kalibracji wymaga także zebrania widm pochodzących od trzech wzorców: potasowego, uranowego (radowego) torowego [2,3,7].

Do wzorcowania aparatury wykorzystano certyfikowane przez IAEA (International Atomic Energy Agency) wzorce: RGK-1, RGU-1, RGTh-1 (o znanej masie i zawartości K, U, Th oraz ewentualnych zanieczyszczeń, które należy uwzględnić).

Po wstępnych przygotowaniach stanowiska pomiarowego wykonano pomiary próbek z rdzeni wiertniczych. Próbkę skalną pochodziły z głębokości 2870 – 2911 m, reprezentując sylurskie i ordowickie formacje iłowców oraz iłowców bitumicznych z gazem [2].

Przed wykonaniem pomiarów materiał należało przygotować. Stąd sproszkowany materiał próbek umieszczano w mosiężnych pojemnikach. Następnie celem usunięcia wilgoci wygrzewano je w temperaturze 105 °C w

suszarce do czasu, aż masa próbki nie ulegała już zmianie. Po procesie prażenia i ważenia pojemniki były zamykane poprzez szczelne położenie spiny cynowej wokół korków. Tak przygotowane próbki przed pomiarem były sezonowane przez ok. 3-4 tygodnie do otrzymania równowagi promieniotwórczej produktów rozpadu rodziny uranowej i torowej [3].

Dokładność pomiarów oszacowano na podstawie prawa propagacji niepewności. Przy czym ze względu na to, że rozpad promieniotwórczy jest procesem stochastycznym, niepewność zliczeń wyznaczono z zależności [4]:

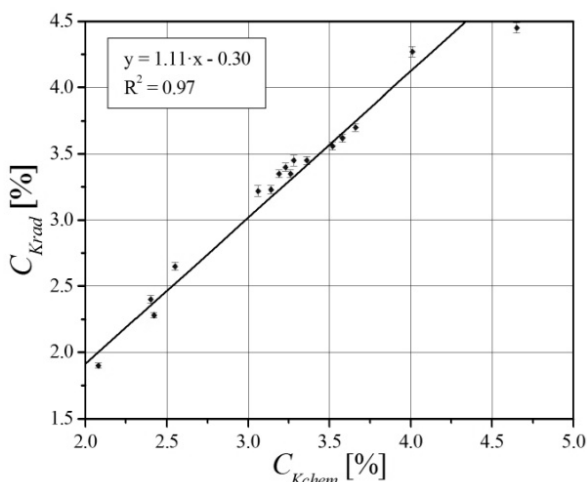
$$(3) \quad u_A(N) = \sqrt{N}/k$$

gdzie: N – liczba zliczeń w danym oknie energetycznym, k – liczba kanałów w danym oknie energetycznym.

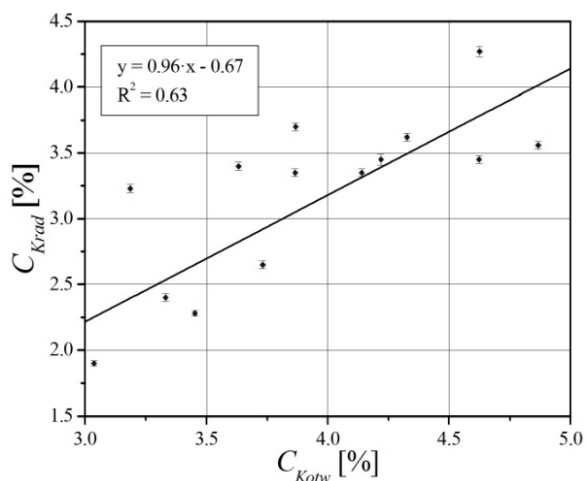
Autor wykonał samodzielnie pomiary naturalnej promieniotwórczości i dla nich określił niepewność. Nie znał jednak niepewności pomiaru dla metod, z którymi porównywał wyniki badań.

Przykładowe wyniki pomiarów dla wybranych próbek skalnych

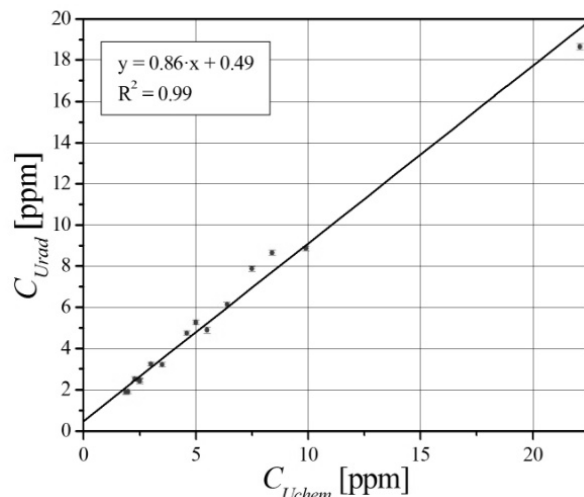
Uzyskane wyniki zawartości K, U i Th z pomiaru naturalnej promieniotwórczości zostały następnie zestawione z wartościami otrzymanymi poprzez badania chemiczne oraz profilowania (sPG) w otworze wiertniczym, co przedstawiają wykresy na rysunkach 4-9.



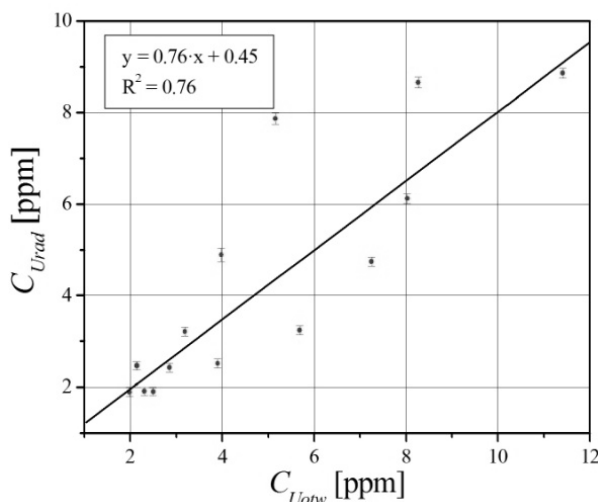
Rys. 4. Wykres zależności zawartości potasu C_{Krad} wyznaczonego metodą radiometryczną od C_{Kchem} oznaczonego chemicznie z K_2O



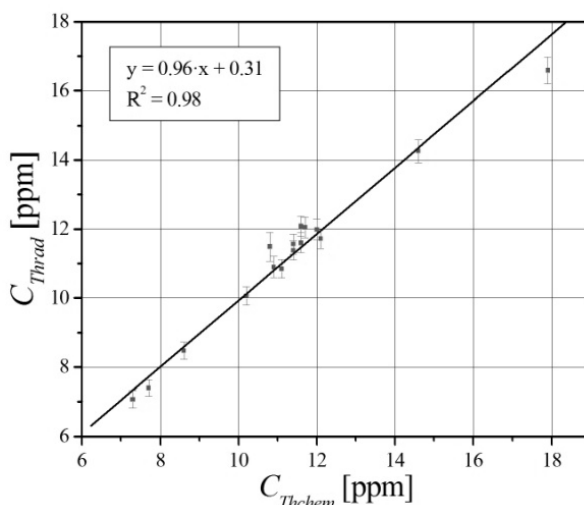
Rys. 5. Wykres zależności zawartości potasu C_{Krad} wyznaczonego metodą radiometryczną od C_{Kotw} oznaczonego w wyniku profilowania sPG



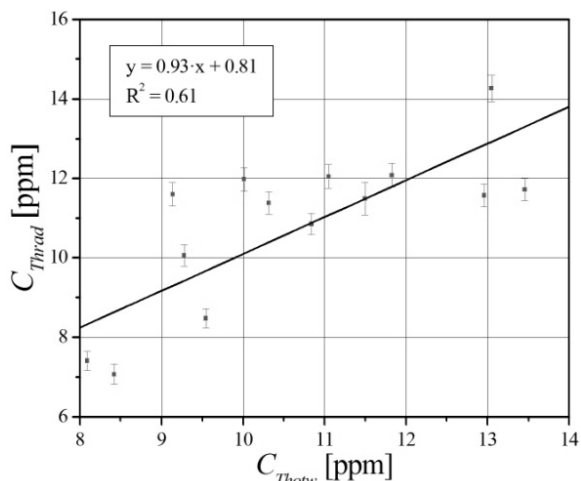
Rys. 6. Wykres zależności zawartości uranu C_{Urad} wyznaczonego metodą radiometryczną od C_{Uchem} oznaczonego chemicznie



Rys. 7. Wykres zależności zawartości uranu C_{Urad} wyznaczonego metodą radiometryczną od C_{Uotw} oznaczonego w wyniku profilowania sPG



Rys. 8. Wykres zależności zawartości toru C_{Thrad} wyznaczonego metodą radiometryczną od C_{Thchem} oznaczonego chemicznie



Rys. 9. Wykres zależności zawartości toru C_{Thrad} wyznaczonego metodą radiometryczną od C_{Thotw} oznaczonego w wyniku profilowania sPG

Wykresy na rysunkach 4, 6, 8 pozwalają stwierdzić, dużą zgodność pomiędzy pomiarami laboratoryjnymi naturalnej promieniotwórczości (metoda radiometryczna) a analizami chemicznymi. Przy czym wartość niepewności względnej oznaczenia potasu wynosi ok. 1%, dla koncentracji uranu to (1-5)%, z kolei dla toru (2-4)%, dla analizowanych próbek co oznacza dużą dokładność pomiaru. Należy też zauważyć, że wartości współczynnika determinacji są bardzo bliskie 1.

Znacznie większy rozrzut danych jest na wykresach 5, 7, 9, gdzie pokazano zależność pomiędzy zawartościami K, U, Th zmierzonymi laboratoryjnie, a koncentracjami uzyskanymi w wyniku spektrometrycznego profilowania gamma (sPG), o czym świadczą niższe wartości współczynników R^2 . Ma to jednak swoje uzasadnienie w całkowicie innych warunkach pomiarowych. Przede wszystkim pomiar sPG dokonuje się w otworze wiertniczym, który jest wypełniony płuczką, zaś sonda jest ciągnięta z prędkością kilku metrów na godzinę w górę. Powoduje to, że warstwa o miąższości 10 cm była badana znacznie krócej niż mogły być badane próbki w laboratorium. Istotne jest również to, że takie 10 cm warstwy nie mogą zostać odizolowane od reszty górotworu, stąd na zawartość K, U, Th mają też istotny wpływ warstwy sąsiednie [2]. Dlatego otrzymane korelacje należy uznać za zadowalające.

Podsumowanie

Przedstawione w artykule stanowisko do oznaczania zawartości K, U, Th, znajdujące się w Laboratorium Geofizyki Otworowej KG WGGiOŚ AGH, charakteryzuje się dobrymi parametrami w zakresie stabilności warunków pomiaru, tj. dryfem temperaturowym poniżej 2‰ oraz zmianami tła, jedynie w zakresie dopuszczalnych fluktuacji. Zapewnia to zarówno wykorzystanie wysokiej klasy fotopowielacza firmy Hamamatsu, jak i stabilizacja elektroniczna zapewniona przez urządzenie zasilające DigiBase, sterowane oprogramowaniem ScintiVision firmy ORTEC. Opracowana metodyka zapewnia dobrą precyzję pomiaru, o czym świadczą nie tylko niepewności względne,

ale także duża zgodność oznaczenia koncentracji toru, uranu i potasu z metodą chemiczną. Mniejsza zgodność wyników jest z danymi uzyskanymi w wyniku profilowania spektrometrycznego gamma, która ma swoje źródło w warunkach pomiarowych będących bezpośrednio w otworze. Mimo to należy uznać, że obserwacje laboratoryjne znajdują również potwierdzenie w pomiarach otworowych. Dane o zawartości K, U, Th uzyskane w warunkach laboratoryjnych mogą służyć do budowy modeli statystycznych badanych formacji oraz uszczegółowienia informacji otrzymanych z profilowań otworowych [2].

Autor dziękuje za współpracę: prof. dr hab. inż. Jadwidze Jarzynie, dr inż. Tomaszowi Zorskiemu, Henrykowi Polańskiemu oraz Wiesławowi Sułowskiemu.

Dane wykorzystane w artykule uzyskano na podstawie badań sfinansowanych w ramach zad. 10 projektu badawczego MWSSSG Polskie Technologie dla Gazu Łupkowego (2013-2017).

Praca została sfinansowana ze środków na działalność statutową Katedry Geofizyki AGH (No 11.11.140.645).

Praca została wykonana z wykorzystaniem infrastruktury PL-Grid.

Autor: dr inż. Marcin Zych, AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków. E-mail: zych@geol.agh.edu.pl.

LITERATURA

- [1] Chiozzi P., De Felice P., Pasquale V., Verdoya M., Laboratory application of NaI(Tl) γ -ray spectrometry to studies of natural radioactivity in geophysics, *Applied Radiation and Isotopes*, 53 (2000), n. 1-2, 127-132
- [2] Jarzyna J., Wawrzyniak-Guz K. (red.), *Adaptacja do warunków polskich metodologii wyznaczania sweet spot'ów na podstawie korelacji pomiarów geofizycznych z rdzeniami wiertniczymi. Zadanie 10 w Projekcie MWSSSG: Metodologia wyznaczania sweet spot'ów na podstawie własności geochemicznych, petrofizycznych, geomechanicznych w oparciu o korelację wyników badań laboratoryjnych z pomiarami geofizycznymi i model generacyjny 3D*, Drukarnia GOLDRUK Wojciech Golachowski, Kraków 2017
- [3] Kozak K., Mazur J., Żak A., Biernacka M., Postulski K., *Interkalibracyjne pomiary naturalnych izotopów promieniotwórczych*, *Postępy Techniki Jądrowej*, 47 (2004), z. 2, 2-8
- [4] Knoll G.F., *Radiation detection and measurement*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000
- [5] Hendriks H.G.M., Limburg J., de Meijer R.J., Full-spectrum analysis of natural γ -ray spectra, *Journal of Environmental Radioactivity*, 53 (2001), n.3, 365-380
- [6] Witkowski J., Jaśnikowski M., Układ spektrometru izotopowego do zastosowań w miernictwie przemysłowym, *Przegląd Elektrotechniczny*, 90 (2014), nr 7, 55-59
- [7] Zych M., Hanus R., Kozak K., Zorski T., et al., Comparison of methods for noise reduction of gamma energy spectra, *XXI IMEKO World Congress "Measurement in Research and Industry"*, (2015), 1835-1839
- [8] Zych M., Hanus R., Petryka L., Strzępowicz A., et al., Wybrane metody redukcji zakłóceń w radioizotopowych korelacyjnych pomiarach przepływów dwufazowych, *Przegląd Elektrotechniczny*, 91 (2015), nr 8, 66-68