

GIULIO OTTONELLO*

ATTIVAZIONE NEUTRONICA: APPLICAZIONI DELLE METODOLOGIE RADIOANALITICHE E STRUMENTALI ALL'INDAGINE GEOCHIMICA

RIASSUNTO. — Dopo un breve richiamo ai concetti base dell'attivazione neutronica vengono discusse le principali sorgenti di errore e gli attributi di sensibilità e accuratezza del metodo, in funzione della tecnica di irraggiamento e di conteggio. Gli attributi analitici vengono quindi confrontati con quelli relativi ad altre metodologie analitiche di comune applicazione in geochimica. Vengono riassunti i principali metodi radioanalitici applicati all'analisi di terre rare in rocce silicatiche e vengono discussi i possibili sviluppi derivanti dall'abbinamento di metodologie cromatografiche automatizzate di alta precisione all'attivazione neutronica.

ABSTRACT. — The basical concepts of neutron activation analysis are briefly resumed. The main analytical attributes and the sources of error are discussed and compared to those relative to other analytical techniques of common utilization in geochemistry. The main radioanalytical procedures relative to the rare earth elements analysis in geological materials are discussed.

Introduzione

L'analisi per attivazione neutronica si basa sulla trasformazione di un isotopo stabile di un elemento da analizzare in un isotopo radioattivo e nella successiva misura della sua attività. Il metodo è basato su due considerazioni principali:

- 1) la quantità di radioisotopi prodotti mediante bombardamento neutronico è proporzionale alla quantità iniziale di isotopi stabili;
- 2) la composizione isotopica di un elemento è generalmente costante (fatta eccezione per gli elementi a basso numero atomico ed elementi con isotopi radioattivi e radiogenici).

È ovvio che i requisiti di sensibilità analitica, precisione, riproducibilità, dipendono da questi due punti ed inoltre dalla capacità di riconoscere un particolare radioisotopo, dalla sua proporzione rispetto all'isotopo stabile e dal rendimento del sistema di misura di radioattività. Per valutare questi fattori dobbiamo descrivere brevemente il meccanismo di attivazione di un isotopo stabile ed il suo processo di decadimento radioattivo.

* Istituto Internazionale di Vulcanologia di Catania e Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università, via S. Maria 53, 56100 Pisa.

Formazione di nucleo composto - de eccitazione

Se un neutrone interagisce con il nucleo di un atomo, l'energia di interazione, data la densa struttura del nucleo, viene distribuita molto rapidamente su tutto il nucleo stesso. Il nucleo rimane in uno stato eccitato per un tempo definito ($10^{-14} - 10^{-15}$ sec) relativamente lungo rispetto al tempo che impiegherebbe la particella ad attraversarlo se mantenesse la velocità che aveva al momento dell'impatto (ad es. per una particella con un'energia di circa 100 eV il tempo di attraversamento sarebbe quattro ordini di grandezza inferiore: $t = 10^{-19}$ sec). A causa di questo fatto si può parlare di « cattura di neutrone » e dell'esistenza di un nucleo composto.

Il nucleo composto è fortemente eccitato a causa dell'energia di legame del neutrone incidente e della sua energia cinetica. Il ritorno allo stato non eccitato avviene attraverso emissione di particelle ($p, \alpha, n, 2n, d, \dots$) o di radiazione elettromagnetica (γ). La probabilità che avvenga uno dei differenti processi di de eccitazione è indipendente dal modo di formazione del nucleo composto ma è dipendente dal livello di eccitazione (quindi dall'energia della particella incidente). Tale probabilità viene espressa come ampiezza parziale del livello di energia $\Gamma p, \Gamma \alpha, \Gamma n, \Gamma \gamma, \dots$

$$\Gamma = \Gamma p + \Gamma \alpha + \Gamma n + \Gamma \gamma + \dots \quad (1)$$

La probabilità relativa di emissione di $\gamma, n, p, \dots$ è data quindi da:

$$\Gamma \gamma / \Gamma; \quad \Gamma n / \Gamma; \quad \Gamma p / \Gamma \quad (2)$$

La probabilità $\sigma(n, x)$ che avvenga una reazione nucleare di cattura di neutrone (n) ed emissione di particella o fotone (x) è data da:

$$\sigma(n, x) = \sigma_c \Gamma x / \Gamma \quad (3)$$

dove σ_c è la probabilità di formazione di un nucleo composto. σ_c ha le dimensioni di un'area e può venire espressa mediante la seguente relazione:

$$\sigma_c = \frac{\text{numero di collisioni} \times \text{cm}^{-3} \times \text{sec}^{-1}}{\psi \times (\text{cm}^{-2} \times \text{sec}^{-1}) \times N \times \text{cm}^3} \quad (4)$$

dove ψ è il flusso di neutroni incidenti ed N il numero di atomi sottoposti al bombardamento neutronico. Di conseguenza anche σ ha le dimensioni di un'area e viene espressa in barns ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$). È importante sottolineare che σ_c (e quindi σ) non è una costante per ogni particolare isotopo, ma varia in funzione dell'energia del neutrone incidente. Come vedremo in seguito questo fatto è determinante nella scelta specifica del tipo di attivazione necessario per un determinato tipo di analisi. Un altro fattore determinante nell'analisi in attivazione neutronica è la durata del processo di bombardamento neutronico.

Produzione di radioisotopi e decadimento radioattivo

Possiamo definire la velocità di produzione di un isotopo radioattivo in funzione della sezione efficace di cattura dell'isotopo stabile σ_c , del flusso di neutroni ψ e del numero N_i di isotopi stabili iniziali:

$$P = \psi \times \sigma_c \times N_i \quad (5)$$

Per definire la popolazione di un dato radioisotopo in un certo istante bisogna valutare inoltre la velocità di decadimento radioattivo a cui è sottoposto lo stesso radioisotopo. Tale processo è descritto da leggi statistiche e la probabilità che avvenga è una costante indipendente dalla presenza o assenza di altri radioisotopi. La velocità di decadimento radioattivo viene espressa dalla relazione:

$$dN/dt = -\lambda t \quad (6)$$

dove N è il numero di radioisotopi al tempo t e λ è la costante di decadimento radioattivo. Tale costante è caratteristica per ogni particolare radioisotopo e viene misurata calcolando il tempo di dimezzamento della sua attività: se N_0 è il numero di radioisotopi presenti al tempo $t = 0$:

$$N = N_0 \times e^{-\lambda t} \quad (7.1)$$

$$\frac{1}{2} N_0 = N_0 \times e^{-\lambda t} \quad (7.2)$$

$$\ln 2 = \lambda t_{1/2} \quad (7.3)$$

$$\lambda = 0,693/t_{1/2} \quad (7.4)$$

La variazione di popolazione di un dato radioisotopo è data dalla sua velocità di produzione meno la velocità di decadimento ed è espressa da:

$$dN/dt = P - \lambda N \quad (8)$$

L'integrazione della (8) dà:

$$N = \frac{P}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) + N_0 \times e^{-\lambda t} \quad (9)$$

poichè nella maggior parte dei casi il numero di radioisotopi presenti all'inizio dell'irraggiamento è zero ($N_0 = 0$):

$$N = \frac{P}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (10)$$

e l'attività A del radioisotopo viene data da:

$$A = N\lambda = P (1 - e^{-\lambda t}) \quad (11)$$

La relazione (10) permette di calcolare il tempo ottimale di irraggiamento per la determinazione di un particolare radioisotopo. In base a tale relazione si può

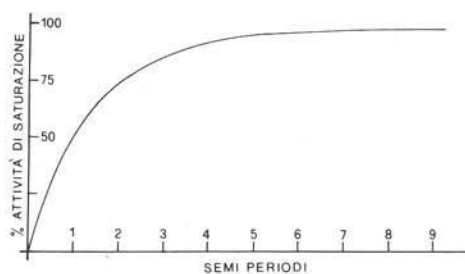


Fig. 1. — Crescita dell'attività indotta in funzione del tempo di irraggiamento.

mostrare che l'attività di saturazione (attività a tempo di irraggiamento infinito) è praticamente raggiunta solo dopo un tempo pari a sette volte $t_{1/2}$.

Ciò è evidenziato dalla curva di crescita dell'attività indotta in funzione del tempo di irraggiamento riportata in figura 1. Dalla stessa figura si può notare che la crescita di attività è praticamente lineare tra $t = 0$ e $t = \lambda$.

Misura di attivazione in relazione alla massa dell'elemento

L'attività di un numero N_1 di radioisotopi di un elemento è espressa dalla relazione:

$$A = \psi \times \sigma_e \times N_1 (1 - e^{-\lambda t}) \quad (12)$$

La relazione (12) può essere espressa in termini di massa dell'isotopo introducendo il valore della sua massa atomica e la frazione isotopica:

$$A = \frac{W}{M} \times \phi \times \psi \times \sigma_e (1 - e^{-\lambda t}) \times 6,02 \times 10^{23} \quad (13)$$

dove W è la massa dell'elemento in via di determinazione, M il suo peso atomico, ϕ la frazione isotopica dell'isotopo radioattivo e $6,02 \times 10^{23}$ è il numero di AVOGADRO.

Sensibilità

Possiamo derivare dalla (13) una relazione che esprime gli effetti dei diversi parametri sulla sensibilità analitica di una misura di attivazione, tenendo presente che:

- 1) l'attività misurata si riferisce generalmente all'emissione di una particolare particella o fotone:

$$A^* = \Gamma x / \Gamma \times A' \quad (14)$$

- 2) la misura viene effettuata dopo un tempo T dalla fine dell'irraggiamento:

$$A' = (e^{-\lambda T}) \times A \quad (15)$$

avremo:

$$W = \frac{e^{-\lambda T} \times M \times A}{\Gamma x / \Gamma \times \psi \times \sigma_e \times \phi \times (1 - e^{-\lambda t}) \times 6,02 \times 10^{23}} \quad (16)$$

In base all'equazione (16) la sensibilità del metodo è tanto più elevata quanto

più è elevato il flusso di neutroni, la sezione efficace di cattura, la frazione isotopica dell'isotopo attivato, l'ampiezza parziale del livello di energia relativa all'emissione captata. È inversamente dipendente dalla massa atomica dell'elemento e dal tempo intercorso tra la fine dell'irraggiamento e la misura. È tanto più elevata quanto più il tempo di irraggiamento si avvicina al fattore di saturazione.

Per avere un'indicazione quantitativa dei limiti di rivelazione di un dato elemento bisogna introdurre nella (16) un fattore relativo all'efficienza del sistema di misura. Tali limiti verranno discussi in qualche dettaglio più avanti.

In base alla relazione (16) il metodo di analisi si presta a misurazioni assolute poichè tutti i fattori a destra nella formula sono noti. In realtà sia il flusso di neutroni ψ che la sezione efficace di cattura σ_e sono fattori di difficile misurazione ed il calcolo viene preferibilmente effettuato con un metodo comparativo: effettuando cioè una misura di attività su un campione standard di riferimento di cui sia noto il tenore dell'elemento in esame, a parità di condizioni di irraggiamento. Se lo standard di riferimento è un oggetto chimicamente analogo al campione in esame cadono inoltre i possibili errori introdotti nella valutazione della frazione isotopica ϕ .

Apparati di misura

Il blocco di misura di attività consiste schematicamente in due corpi principali:

- 1) rivelatore contatore di fotoni;
- 2) analizzatore multicanali.

La rilevazione di raggi γ è effettuata per mezzo di scintillatori NaI(Tl) o con semiconduttori Ge(Li). L'output di questi rivelatori è direttamente proporzionale all'energia assorbita e ciò permette sia il conteggio integrale che la spettrometria.

L'assorbimento della radiazione incidente può essere totale o parziale a seconda della forma e dimensioni del detector e dell'energia della radiazione incidente. Si può avere assorbimento totale nei seguenti modi:

- a) a basse energie γ ($< 0,5$ MeV): effetto fotoelettrico con assorbimento del raggio x prodotto dal detector ⁽¹⁾;
- b) ad energie γ medie: interazioni Compton successive, terminanti in assorbimento fotoelettrico;
- c) ad energie $\gamma > 1,02$ MeV: produzione di paia con assorbimento dei quanti di annichilazione *a* e/o *b*.

Si ha assorbimento parziale:

- a') nel caso di effetto fotoelettrico quando il raggio x prodotto esce dal detector;
- b') nel caso di interazioni Compton con fuoriuscita del γ secondario prodotto;

⁽¹⁾ La probabilità che avvenga l'effetto fotoelettrico è approssimativamente proporzionale alla quarta potenza del numero atomico del materiale assorbente ed inversamente proporzionale alla terza potenza dell'energia della radiazione incidente (GOODMAN, 1947).

c') nel caso di produzione di paia con fuga di uno o entrambi i quanti di annichilazione.

Tutti i processi che danno luogo ad assorbimento completo (*a*, *b*, *c*) contribuiscono alla formazione del picco di misura (fotopicco), ad alti valori di energia, mentre altri picchi e bande di assorbimento, dovuti ad assorbimento parziale, sono osservabili ad energie più basse (ad es. picco di fuga, *a'*; spettro Compton, *b'*).

Anche nel caso di un'emissione monoenergetica i processi sopraelencati danno luogo ad uno spettro di radiazione complesso (comprendente i fenomeni di Bremsstrahlung per emettitori β e di Compton scattering sui materiali adiacenti alla sorgente).

Le caratteristiche operative dei rivelatori NaI(Tl) e Ge(Li) vengono definite mediante i seguenti termini:

Risoluzione

Espressa come ampiezza del picco a metà altezza (FWHM) o ampiezza del picco ad un decimo dell'altezza (FWTM) in unità KeV (Ge(Li)), o come rapporto percentuale FWHM $100/E$ dove E è l'energia del picco per rivelatori NaI(Tl).

Rapporto picco/Compton

Generalmente misurato sul fotopicco del ^{60}Co , dà l'altezza del fotopicco per rapporto al relativo Compton.

Efficienza

Viene espressa per rivelatori Ge(Li) in rapporto al NaI(Tl) mediante la formula:

$$E_{\text{rel}} = \frac{N_{\text{Ge}} \times T_{\text{Na}}}{N_{\text{Na}} \times T_{\text{Ge}}} \quad (17)$$

dove N_{Ge} , N_{Na} sono i conteggi di un fotopicco (^{60}Co) registrati nel tempo vivo di misura T_{Ge} , T_{Na} .

I rivelatori Ge(Li) possiedono un potere risolutivo 10-20 volte maggiore rispetto al NaI(Tl), controbilanciato però da una minore efficienza. Le caratteristiche del rivelatore Ge(Li) vengono calibrate dopo la sua produzione e variano da esemplare a esemplare.

Per l'analisi strumentale di matrici complesse quali rocce e minerali il rivelatore Ge(Li) deve avere delle caratteristiche operative molto buone: efficienza non inferiore a 11 % (^{60}Co); rapporto picco/Compton non inferiore a 35:1 (^{60}Co); risoluzione non inferiore a 2 KeV FWHM - 4 KeV FWTM (^{60}Co).

L'analizzatore multicanali è costituito da un convertitore analogico-digitale accoppiato ad una memoria a nuclei (4096 per spettrometria Ge(Li)).

La misura di attività viene fatta effettuando registrazioni di spettri di radiazioni γ in tempi di conteggio definiti. La scissione della banda di energia di inte-

resse in 4096 canali consente una buona definizione dei fotopicchi la cui area viene espressa dagli impulsi accumulati sui diversi canali che ricoprono la zona di energia relativa al fotopicco stesso.

Tecniche di conteggio speciali

Tra le tecniche di conteggio speciali di interesse in geochimica vanno annoverate le misure in coincidenza e anticoincidenza (o compensazione di Compton). Nella tecnica di misura in coincidenza vengono registrati solamente gli impulsi derivanti da emissioni in cascata (β - γ ; γ - γ o produzione di paia). Gli impulsi vengono selezionati in energia mediante un analizzatore di ampiezza di pulsazioni e caricati sul circuito di coincidenza: il primo impulso viene interpretato come segnale di passaggio per il secondo. Il secondo impulso deve arrivare entro il tempo di risoluzione τ dell'unità di coincidenza (valori tipici di τ sono dell'ordine del μ s per coincidenza lenta e del ns per coincidenza veloce).

Anche se l'efficienza del sistema di rivelazione è notevolmente inferiore per rapporto alla spettrometria γ classica, si ottiene in compenso una notevole diminuzione del rumore di fondo. Un metodo di coincidenza veloce è stato adottato da GREENLAND (1968) per determinare i contenuti in Cs e Co in rocce silicatiche.

MICHELSSEN and STEINNES (1969) hanno proposto un metodo di coincidenza γ - γ per la determinazione di Eu su rocce e minerali. Tecniche di misura di coincidenza-non coincidenza applicate all'analisi di rocce e minerali sono state descritte da COOPER et al. (1970) ed utilizzate da LAUL and RANCITELLI (1977) per l'analisi dello standard BCR-1 (U.S.G.S.). LAUL e RANCITELLI hanno ottenuto riduzioni del Compton di circa un ordine di grandezza per basse e medie energie γ , migliorando notevolmente la sensibilità per elementi come Cr, Sr, Ba, Nd, Rb, Zn e Sb. Una tabella delle sensibilità per misure in coincidenza è stata proposta da EHMANN (1970).

Per le misure in anticoincidenza il detector centrale viene circondato da un detector anulare, che può essere costituito da un cristallo NaI(Tl), da un scintillatore plastico organico o anche da un scintillatore liquido. Il fotone γ secondario di un'interazione Compton che scappa dal detector centrale, viene segnalato dal rivelatore anulare il cui circuito, in anticoincidenza con quello del rivelatore centrale, blocca la registrazione dell'interazione Compton sul circuito principale. Questo metodo consente una riduzione del Compton del 70 %.

Sorgenti di errore nell'analisi in attivazione neutronica

Possiamo dividerle in due categorie: A) sorgenti di errore relative al processo di irraggiamento; B) sorgenti di errore insite nel metodo (apparato) di misura.

Alla prima categoria appartengono: 1) disomogeneità del flusso di neutroni; 2) perturbazione di flusso da parte del materiale in via di irraggiamento (auto-schermatura + depressione di flusso).

1. — Può essere considerata la sorgente di errore principale e necessita di una accurata indagine e valutazione nel corso del procedimento analitico. Le caratteristiche del flusso di neutroni dipendono dal tipo di reattore, dalla configurazione del cuore al momento dell'irraggiamento e della geometria delle zone di irraggiamento per rapporto al cuore del reattore.

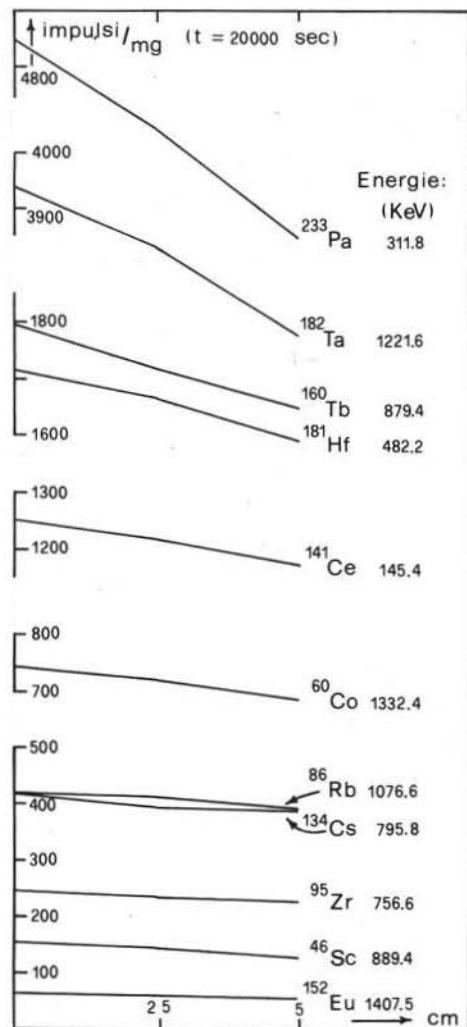


Fig. 2. — Variazione delle attività specifiche indotte di diversi radioisotopi su standard interno, in funzione delle posizioni relative rispetto al flusso.

nello standard, attribuibili alla variazione di flusso. Ovviamente lo standard interno deve possedere un elevato grado di omogeneità per non generare errori dovuti a variabilità composizionale, l'interpretazione della variazione di attività specifica sarebbe in questo caso problematica (cfr. JAFFREZIC and JORON, 1975).

In figura 2 sono riportate le variazioni delle attività specifiche indotte su diversi isotopi in uno standard omogeneo (D 202 ossidiana pantelleritica) mediante attiva-

Il flusso di neutroni varia inoltre nel tempo e secondo la distanza dal cuore del reattore secondo gradienti che dipendono principalmente dal tipo di reattore (variazioni generalmente comprese tra 0,5-1 % ψ/cm). Questi inconvenienti sono superati irraggiando contemporaneamente campioni e standards di riferimento in una particolare posizione di irraggiamento in contenitori di geometria appropriata, ad esempio impilandoli in recipienti di forma tubolare posti trasversalmente rispetto al flusso di neutroni. Tali variazioni possono essere ad esempio importanti in reattori ad uranio arricchito a piscina, in cui la proporzione di neutroni rapidi è elevata ($\pm 5\%$ ψ in 50 mm) (BRUNINX, 1972; JAFFREZIC and JORON, 1975).

Disomogeneità nel flusso di neutroni portano ad attivazioni differenziali di campioni e standard di riferimento, che risultano in notevoli errori nelle misure relative di concentrazione. Un metodo efficace per evitare questo inconveniente consiste nell'intercalare ai campioni uno standard di riferimento in posizioni relative geometricamente definite, in modo da ottenere mappe di variazione delle attività specifiche dei vari elementi

zione in un flusso di neutroni epitermici. Le variazioni, dovute a disomogeneità del flusso epitermico sono più elevate quanto più è elevato il valore dell'attività specifica indotta (ma, percentualmente pressapoco costanti). Correzioni del gradiente mediante monitors di flusso esterni che circondano campioni e standards di riferimento sono comunemente applicate nell'analisi in attivazione neutronica di rocce e minerali (HASKIN et al., 1968; VAN DEN BERG et al., 1969; DE SOETE et al., 1972).

L'analisi del flusso mediante monitors esterni permette determinazioni di concentrazioni assolute (non ottenute per riferimento a standards a concentrazione nota). Un'accurata indagine sulle possibilità di errore introdotte mediante l'uso di un comparatore di flusso singolo è stata fatta da GIRARDI et al. (1965), che hanno puntualizzato come l'accuratezza del metodo sia legata alla costanza delle caratteristiche del flusso. L'introduzione di comparatori tripli che permettono la valutazione del flusso in diverse zone di energia ha sensibilmente ridotto il problema consentendo misurazioni assolute di tipo più accurato (DE CORTE et al., 1969; VAN DER LINDEN et al., 1974). Di particolare interesse è il metodo di calibrazione di flusso per conteggio assoluto proposto da SCHMIDT e McMILLAN (1976), consistente nell'utilizzazione del rutenio come comparatore triplo (^{87}Ru , ^{103}Ru , ^{105}Ru) e nella valutazione del valore del flusso termico mediante ^{58}Fe . Un accorgimento tecnico particolare utilizzato per minimizzare gli effetti di disomogeneità nel flusso di neutroni consiste nel disporre campioni e standards in contenitori a rotazione.

2. — Comprende i fenomeni di depressione di flusso (in vicinanza dell'oggetto immerso nel flusso di neutroni) e autoschermatura (nel suo interno). Questo fattore è importante qualora nella matrice del campione siano presenti in quantità rilevante elementi ad alta sezione efficace di cattura per il tipo di neutroni al cui bombardamento è sottoposto. Sono stati proposti diversi tipi di correzione per la perturbazione di flusso (KEYES, 1950; JENKINS and SMALES, 1956; CHERNICK and VERNON, 1958; ZWEIFEL, 1960; HOGDAHL, 1962; GILART and GURFINKEL, 1963). Tutti i metodi proposti sono relativi a campioni di forma regolare e composizione perfettamente omogenea: cito ad esempio la formula proposta da KEYES (1950) per un campione omogeneo di forma sferica:

$$f = 3/4 N_x \times \sigma_A \times a \quad (18)$$

dove f è la frazione di flusso persa in autoschermatura, N_x il numero di atomi dell'elemento x per unità di volume del campione, σ_A la sezione efficace di assorbimento per l'elemento x ed a il raggio del campione sferico. È evidente che il calcolo mediante la (18) non è possibile per una matrice complessa di cui non si conosca il tenore approssimato nei vari elementi ad elevata sezione efficace di assorbimento. Nel caso di analisi di rocce o minerali attivati sotto forma di polvere il calcolo correttivo è quindi impedito dalla complessità della matrice ma anche dalla distribuzione non omogenea dei diversi elementi nei granuli di polvere. Un calcolo esemplificativo a questo proposito è stato fatto da STEINNES (1971), consi-

derando l'effetto schermante del Gd in un campione di roccia polverizzato e sottoposto ad un bombardamento di neutroni termici.

STEINNES ha calcolato che l'assorbimento di flusso da parte di 100 μg di Gd contenuti in un grammo di roccia polverizzata (densità 2,0; granulometria 100 mesh) può variare da 2% a circa 20% a seconda che il Gd sia distribuito omogeneamente su tutta la roccia o concentrato in un componente minore (l'assorbimento diminuisce col diminuire della granulometria, da cui è evidente il vantaggio di analizzare campioni finemente polverizzati). Quello del Gd è un caso limite dovuto all'elevatissima sezione efficace di cattura di questo elemento per neutroni termici ($\sigma_c = 50.000$ barns) e rappresenta il massimo assorbimento possibile nel caso di rocce o minerali.

Un metodo particolare per calcolare l'effetto di autoschermatura (qualora ciò si rendesse necessario) è quello di misurare le attività specifiche di una serie di porzioni a peso differente di uno stesso campione. Verrà in tal modo ottenuta una curva di attività in funzione della massa del campione. Il valore dell'autoassorbimento verrà determinato per confronto dell'attività specifica in una data porzione del campione con l'estrapolazione a massa zero.

Nella seconda categoria di errori cito principalmente:

- 1) errori connessi con la sorgente;
- 2) errori dovuti al tempo morto dell'apparato di misura;
- 3) riduzione del dato.

1. — Fra i principali tipi di errore connessi con la sorgente durante la fase di conteggio dell'attività indotta, vanno annoverati i fenomeni di auto-assorbimento, scattering sui materiali che circondano il detector (aria, contenitore, schermatura ecc.) e variazione della geometria di conteggio. Il fenomeno di auto-assorbimento è particolarmente importante per particelle β ma in alcuni casi può operare anche su basse energie γ . L'auto-assorbimento per particelle β è espresso dalla relazione:

$$C_d/C_o = (1 - e^{-\mu d})/\mu d \quad (19)$$

(GLEDENIN and SOLOMON, 1950), dove C_d è il conteggio per un campione di spessore d , C_o è il conteggio in assenza di autoassorbimento. C_d diventa approssimativamente costante quando supera il valore $7/\mu$ (spessore infinito). L'autoassorbimento per radiazioni γ è approssimativamente espresso dalla legge di Beer-Lambert. Il calcolo di autoassorbimento per radiazioni γ potrebbe essere di utilità nel caso della misura di alcuni isotopi di terre rare il cui fotopicco è localizzato a basse energie (ad es. ^{170}Tm , 84,4 KeV; ^{160}Tb , 87 KeV; ^{147}Nd , 91,4 KeV; ^{153}Gd , 97,5 KeV).

Il recente lavoro di CROUDACE (1979) suggerisce che l'effetto di autoassorbimento nel range di energie 58-122 KeV potrebbe essere all'origine di errori sistematici nella determinazione dei tenori in terre rare in rocce silicatiche a matrice diversa. Secondo CROUDACE il confronto ad esempio delle attività specifiche relative all'energia 63,5 KeV del ^{169}Yb in un campione di granito (500 mg) con un'eguale massa di basalto (a parità di tutte le altre condizioni di irraggiamento e misura) sarebbe soggetto ad un errore del 12% derivante da auto assorbimento differenziale.

Gli errori dovuti alla geometria di conteggio e a scattering sui materiali schermanti possono essere minimizzati mediante l'uso di contenitori a geometria costante ed effettuando tutte le misure (campioni e standards di riferimento) rigorosamente nelle stesse condizioni operative. A tale scopo è preferibile effettuare delle prove, prima della fase di conteggio vera e propria, per verificare i valori di tempo morto dell'apparato di misura per tutti i campioni e gli standards in analisi. Verrà quindi effettuata una scelta della posizione ottimale di conteggio. Una stima veloce dell'errore introdotto per variazioni della geometria di conteggio può essere ottenuta considerando le variazioni di angolo solido connesse con spostamenti di sorgenti puntiformi per rapporto al detector.

2. — L'errore dovuto al tempo morto dell'apparato di misura può essere considerevole qualora l'attività del campione sia sensibilmente diversa da quella dello standard di riferimento. Il tempo morto totale dell'apparato di misura deriva dalla sommatoria dei tempi morti relativi al detector, al preamplificatore, all'amplificatore ed al convertitore analogico digitale. Un valore tipico di tempo morto per detectors applicati in conteggi integrali è di circa 1-2 $\mu\text{sec}/\text{conteggio}$. Il tempo morto del convertitore analogico digitale dipende dalla forma dello spettro in via di registrazione. Il tempo morto medio di un analizzatore multicanale può essere espresso dalla formula:

$$\tau = K_1 + K_2 \times i_{av} \quad (20)$$

dove K_1 è una costante dovuta al tempo di stoccaggio ($\approx 10 \text{ sec}/\text{conteggio}$), K_2 un'altra costante dovuta alla spaziatura di due impulsi di indirizzo successivi ($\approx 0,5 \mu\text{sec}/\text{conteggio}/\text{canale}$) ed i_{av} è il numero medio di canale, dipendente dalla forma dello spettro (cfr. DE SOETE et al., 1972). Con i convertitori analogico-digitali veloci usati attualmente (convertitori a 100 MHz) per analizzatori a 4.096 canali il tempo morto non dovrebbe superare il valore di 43 $\mu\text{sec}/\text{conteggio}$ ed aggirarsi mediamente sui 25 $\mu\text{sec}/\text{conteggio}$. Le moderne apparecchiature di misura sono dotate di un apparato di correzione interna per il tempo morto, consistente in un circuito elettronico che blocca il timer durante il tempo di analisi e stoccaggio in memoria di un dato impulso. La misura effettuata sotto queste condizioni di conteggio viene definita misura in tempo vivo. Un'ulteriore correzione, relativa all'amplificatore, viene effettuata automaticamente dal pile-up rejector, nel caso di impilamento di impulsi dovuto ad una frequenza di arrivo dei segnali all'amplificatore troppo elevata; anche questa correzione opera sul timer.

3. — Per determinare la radioattività associata con una particolare radiazione è necessario determinare il numero di conteggi relativi al fotopicco. In sistemi di conteggio ben calibrati i fotopicchi possono essere descritti da funzioni gaussiane ed il Compton continuum dovuto ai picchi di più alta energia può essere facilmente approssimato da una funzione lineare entro intervalli di energia ristretti:

$$N(x) = A \exp [-(x - x_0)^2/b] + B + Cx \quad (21)$$

dove b dipende dal valore FWHM della gaussiana, A, B, C sono costanti dipendenti dall'altezza del picco e dal valore del Compton ed x_0 è la posizione centrale del picco. Diversi effetti di distorsione spettrale (collezione incompleta delle impulsioni, effetto di pile-up, ecc.) producono un tailing nella regione a bassa energia del picco. La misura di area netta viene praticamente effettuata sottraendo all'area del fotopicco il rumore di fondo relativo al Compton; quest'ultimo viene usualmente ottenuto mediante i conteggi nelle immediate vicinanze del fotopicco:

$$S_n = \sum_1^k x_1 - 1/2 \times \left(\sum_1^{n1} x'_1 / n1 + \sum_1^{n2} x''_1 / n2 \right) k \quad (22)$$

dove x_1 sono i conteggi in ciascuno dei k canali del fotopicco ed x'_1, x''_1 i conteggi nei $n1, n2$ canali di fondo. Si può dimostrare che l'errore statistico relativo a questa misura è dato da:

$$E = \sqrt{N / S_n} \quad (23)$$

dove N è il conteggio totale sotto il fotopicco.

Poichè la forma dello spettro di radiazione e quindi l'intensità del rumore di fondo, la presenza di picchi di interferenza ecc. dipendono, a parità di condizioni di irraggiamento e misura, dalla composizione della matrice analizzata, appare ovvio l'interesse di utilizzare standards di riferimento di composizione analoga al campione in esame. Potranno essere in tal modo adoperati gli stessi criteri di scelta delle zone di fondo inerenti ad un determinato fotopicco, sia nel campione che nello standard di riferimento.

Sensibilità del metodo strumentale in funzione del tipo di irraggiamento

Abbiamo già visto che la sensibilità del metodo analitico varia in funzione diretta con l'intensità del flusso di neutroni al cui bombardamento è sottoposto il campione in analisi. Da ciò il vantaggio di usufruire di sorgenti di neutroni a flusso elevato per l'analisi in attivazione neutronica. Un'importanza determinante è data inoltre dallo spettro di energia coperto dai neutroni incidenti, poichè, come è già stato accennato, la sezione efficace di cattura, per un dato elemento, varia in funzione dell'energia del neutrone incidente.

I neutroni prodotti da un reattore nucleare rallentano per collisioni elastiche con gli atomi del moderatore fino a raggiungere uno stato di equilibrio termico ad energie di circa 0,025 eV ($T = 20^\circ \text{C}$). Secondo il grado di termalizzazione si possono distinguere tre differenti spettri di energia per i neutroni prodotti da un reattore:

- 1) *neutroni veloci*, con energie comprese tra 1 e > 15 MeV (ad es. 25 MeV per la fissione di ^{235}U). Neutroni non termalizzati per collisioni con gli atomi del moderatore;

- 2) *neutroni epitermici* (o di risonanza). Energie da 0,1 eV a 1 MeV. Rallentati per collisioni elastiche con gli atomi del moderatore;
- 3) *neutroni termici*, in equilibrio termico con gli atomi del moderatore. Energia media di 0,025 eV (20° C).

Le proporzioni relative dei flussi di neutroni nei tre campi di energia variano in funzione del tipo di reattore e della posizione di irraggiamento. Nella regione di energia coperta dai neutroni termici la maggior parte degli elementi segue la cosiddetta legge $1/v$, che indica che la loro sezione efficace di cattura varia in modo inversamente proporzionale con l'energia del neutrone incidente. In questa stessa regione l'ampiezza parziale del livello di energia per reazioni (n, γ) è preponderante:

$$\Gamma_{\gamma} \gg \Gamma_p, \Gamma_{\alpha} \dots \quad (24)$$

poichè l'energia dei neutroni incidenti è insufficiente a far superare a particelle p, α la barriera di forze coulombiane intorno al nucleo. Alcuni elementi seguono la legge $1/v$ anche nel campo di energie epitermiche (ad es. ^{24}Na , ^{46}Sc), mentre per altri (ad es. ^{27}Al , ^{55}Mn , ^{23}Na , ^{41}K , ^{151}Eu , ^{139}La , ^{45}Sc , ^{58}Fe , ^{50}Cr , ^{31}P) l'approssimazione data dalla legge $1/v$ è valida solo nel basso campo epitermico (oltre al campo termico) (cf. BRUNFELT and STEINNES, 1969).

La variazione della sezione efficace di cattura in funzione dell'energia, nel campo epitermico, è descritta dall'integrale di risonanza (MACKLIN and POMERANCE, 1956; CHERNICK and VERNON, 1958).

Un'equazione generale che esprime la velocità di reazione di un dato atomo immerso in un flusso di neutroni termici + epitermici è data da STEINNES (1971):

$$r = \psi_t \times \sigma_0 + \psi_e \times (I + 0,44 \sigma_0) \quad (25)$$

dove ψ_t e ψ_e sono rispettivamente i valori del flusso di neutroni termici ed epitermici, σ_0 è la sezione efficace di cattura ad $E = 0,025$ eV (2.200 m/sec) ed I è l'integrale di risonanza definito tra E_{ca} (0,4-0,7 eV) ed $E = 1$ MeV:

$$I = \frac{1 \text{ MeV}}{\sigma(E)} \frac{dE}{E} \quad (26)$$

La scelta del tipo di flusso adeguato per un determinato tipo di analisi su una matrice complessa (quale ad esempio una roccia silicatica) va fatta in base ad una valutazione dell'equazione (25) estesa a tutti gli elementi presenti nella matrice. Il flusso di neutroni appropriato potrà essere ottenuto variando opportunamente la geometria di irraggiamento o selezionando le bande di energia mediante accorgimenti particolari: ad esempio termalizzando il flusso mediante schermi di grafite o tagliando la parte termica del flusso mediante schermatura di cadmio.

Irraggiamento epicadmio

Il secondo accorgimento è di particolare utilità nell'analisi di molti elementi in tracce di interesse geochimico in matrici silicatiche (LOBANOV et al., 1964; BRUNFELT and STEINNES, 1969; STEINNES, 1969, 1971; STEINNES and BRUNE, 1969; CHAYLA et al., 1973). L'effetto filtrante ottenuto mediante una schermatura di cadmio è dovuto alla elevata sezione efficace di cattura del Cd per neutroni termici ed alla forte diminuzione del valore di $\sigma_{e, Ca}$ per energie più elevate. Il vantaggio di utilizzare un irraggiamento epicadmio per l'analisi di elementi in tracce in rocce e minerali è convenientemente valutato dal fattore di vantaggio espresso da BRUNE and JIRLOW (1964) e consistente in un confronto tra le proprietà di attivazione sotto flusso epitermico di un dato isotopo, per rapporto ad un isotopo interferente:

$$Fv = R_{Cd}(d) / R_{Cd}(D) \quad (27)$$

TABELLA 1

Alcuni valori di R_{Cd} ed Fv calcolati per rapporto ad elementi che seguono la legge $1/v$, sulla base di $R_{Cd}^{Au} = 3,00$ (Da STEINNES, 1971)

I valori σ_0 sono relativi ad $E = 0,025$ eV

Isotopo	σ_0 (barn)		^{109}Cd
23 Na	0.534	1.2	58
27 Al	0.232	1.8	41
31 P	0.190	1.1	66
41 K	1.1	2.0	36
45 Sc	25	1.0	74
46 Cr	16	1.6	46
55 Ca	0.25	2.9	25
58 Mn	13.3	2.3	31
79 Fe	1.23	2.3	31
85 Br	8.2	27	2.68
86 Rb	0.50	24	2.95
98 Sr	0.80	21	3.4
96 Mo	0.14	44	1.63
106 Ru	0.21	33	2.18
109 Pd	0.013	67	1.07
114 Ag	4.2	19	3.8
113 Cd	0.30	51	1.41
123 In	8	58	1.24
127 Sb	3.4	46	1.37
133 I	6.2	30	2.38
130 Cs	2.6	21	3.4
148 Ba	11	32	2.26
152 Nd	2.5	11	6.6
158 Sm	210	20	3.59
159 Gd	3.5	31	2.30
165 Tb	22	25	2.88
170 Ho	62	19	3.7
169 Er	6	11	6.8
168 Tm	115	22	3.3
181 Yb	3200	9.2	7.8
186 Ta	22	37	1.92
185 W	37	22	3.3
198 Re	110	18	4.1
197 Pt	4	22	3.3
232 Au	99	24	3.0
238 Th	7.4	19	3.8
U	2.72	55	1.31

dove d e D sono rispettivamente l'elemento interferente e l'elemento da analizzare ed:

$$R_{Cd} = r / (r - \psi_t) \quad (28)$$

Una tabulazione dei fattori di vantaggio rispetto agli elementi che seguono la legge $1/v$ è stata fatta da STEINNES (1971) sulla base di $R_{Cd}^{Au} = 3,00$. Alcuni dei valori ottenuti da STEINNES sono riportati in tabella 1. Un'idea immediata dei vantaggi dell'attivazione epicadmio si ha confrontando i valori R_{Cd} di elementi comuni di matrice che contribuiscono in maniera preponderante alla radioattività di campioni irraggiati in un flusso termico (ad es. ^{23}Na , ^{27}Al , ^{31}P , ^{41}K , ^{46}Ca , ^{55}Mn , ^{58}Fe ; ma anche elementi minori ed in tracce quali: ^{45}Sc , ^{50}Cr) con i valori R_{Cd} di elementi in tracce di comune interesse in geochimica. È stato mostrato da CHAYLA et al. (1973) come l'irraggiamento sotto schermo di Cd consenta la determinazione puramente strumentale di 20 elementi di particolare interesse geochimico (Sc, Cr, Co, Ni, Zn, Rb, Cs, La, Ce, Nd, Tb, Yb, Lu, Hf, Zr, Ta, U, Th, Ba, Sr) riducendo sensibilmente l'attivazione di elementi interferenti quali ^{45}Sc , ^{50}Cr , ^{55}Mn , ^{58}Fe .

Oltre ad un generale miglioramento delle caratteristiche di precisione e sensibilità per misure puramente strumentali, l'attivazione con neutroni epitermici consente di mantenere i livelli di radioattività dei campioni da analizzare entro limiti più bassi. Come controindicazione per l'attivazione in flusso epitermico si può citare l'aumentata possibilità di interferenza da parte di reazioni di tipo (n, p) e (n, α) rispetto ad un flusso termico. Una valutazione dell'abbassamento del Compton dovuto all'irraggiamento sotto schermo di Cd si ottiene confrontando i due spettri γ relativi allo standard DTS-1 (U.S.G.S.) in figura 3 (da STEINNES, 1971).

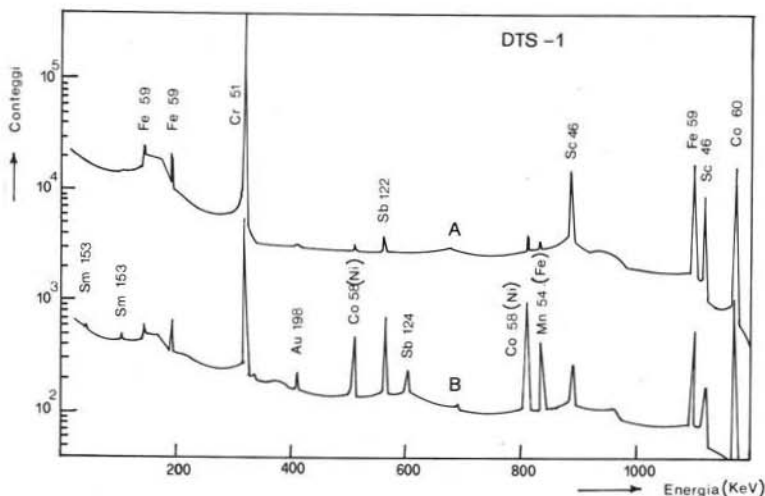


Fig. 3. — Confronto di spettri relativi allo standard DTS-1, ottenuti mediante irraggiamento in un flusso di neutroni termici (A) ed epitermici (B); da STEINNES (1973).

Valutazione degli attributi di sensibilità, riproducibilità ed accuratezza dell'attivazione neutronica per rapporto ad altre metodologie analitiche di uso comune in geochimica

Appare chiaro dalle precedenti discussioni che è estremamente difficile valutare le caratteristiche di sensibilità ed accuratezza dell'analisi in attivazione neutronica: esse dipendono infatti da diversi fattori che possono avere influenza determinante. Ad esempio dall'intensità del flusso di irraggiamento, dal tempo di irraggiamento, dal campo di energie dei neutroni incidenti (ad es. irraggiamento in un flusso termico o epitermico), dalla complessità della matrice del campione in via di analisi, dalla presenza in tenori elevati di elementi interferenti, da efficienza-risoluzione-rapporto picco/Compton del rivelatore Ge(Li) ecc. ecc.

Un confronto tra le sensibilità assolute (relative all'elemento puro) di alcune metodologie analitiche comunemente applicate in geochimica è visibile in tabella 2. È opportuno sottolineare che le sensibilità reali ottenibili su matrici silicatiche sono notevolmente ridotte rispetto a quelle assolute di tabella 2. A tale proposito viene

TABELLA 2
Sensibilità assolute (elemento puro) per alcune metodologie analitiche

Attivazione neutronica (sensibilità in µg)			elementi
quantità			
10 ⁻⁸	-	10 ⁻⁷	Eu, Dy
10 ⁻⁷	-	10 ⁻⁶	In, Ho, Lu, Ir, Au
10 ⁻⁶	-	10 ⁻⁵	Li, Sc, V, Mn, Co, Cu, As, Br, Kr, Rh, Ag, Sb, I, La, Pr, Sm, Tb, Tm, Yb, W, Re, Th
10 ⁻⁵	-	10 ⁻⁴	Na, Al, P, Cl, A, Cr, Ga, Ge, Se, Rb, Y, Nb, Pd, Cs, Gd, Er, Hf, Ta, Os, Hg, U
10 ⁻⁴	-	10 ⁻³	K, Ni, Zn, Sr, Mo, Ru, Cd, Sn, Te, Xe, Ba, Ce, Nd, Pt, Tl
10 ⁻³	-	10 ⁻²	Mg, Si, S, Ca, Ti, Zr, Bi
10 ⁻²	-	10 ⁻¹	Fe
Diluizione isotopica (sensibilità in µg)			elementi
quantità			
5X10 ⁴			Cs
10 ⁻¹⁰			Li
10 ⁻⁸			Pu
10 ⁻⁷			U
10 ⁻⁶			S
10 ⁻⁸	-	10 ⁻²	terre rare
10 ⁻²			Zr, Hf
Assorbimento atomico (atomizzazione in fiamma)			(sensibilità in ppm)
concentrazione			elementi
10 ⁻³	-	10 ⁻²	Mg, Na, Zn
10 ⁻²	-	10 ⁻¹	Ag, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, K, Li, Mn, Ni, Pd, Rb, Sr, Yb
10 ⁻¹	-	1	Al, As, Au, Ba, Bi, Dy, Er, Eu, Ho, In, Ir, Mo, Pb, Rh, Ru, Sb, Se, Sn, Tm
1	-	10	B, Ga, Ge, Hf, Hg, Lu, Nd, Sm, Pr, Re, Si, Ti, Y
10	-	100	Gd, Nb, Pr, Tb
Assorbimento atomico (atomizzazione elettrotermica)			(sensibilità in µg)
quantità			elementi
10 ⁻⁸	-	10 ⁻⁷	Mg
10 ⁻⁷	-	10 ⁻⁶	Ag, Ca, Cd, Cu, Mn, Na, Zn
10 ⁻⁶	-	10 ⁻⁵	Be, Bi, Co, Cr, Fe, K, Li, Pb, Pd, Rb, Sn, Sr, Tl
10 ⁻⁵	-	10 ⁻⁴	Al, Au, Ba, Cs, Ga, Hg, Mo, Ni, Sb, Se, Si, V
10 ⁻⁴	-	10 ⁻³	As, Eu, Pt

Dati relativi all'attivazione neutronica da Kock, 1960 (irraggiamento in flusso termico $\psi = 10^{14}$ n $\times$ cm⁻² $\times$ sec⁻¹ per 30 gg o fino a saturazione); assorbimento atomico con atomizzazione in fiamma (AAS) od elettrotermica (FAAS): MAZZUCOTELLI, comunicazione personale (il limite di sensibilità si riferisce all'uno per cento del fondo scala); diluizione isotopica: dati di SMALES, 1971.

riportato in tabella 3 un confronto tra le sensibilità ottenute da DANTAS e RUF (1975) nell'analisi di suoli mediante attivazione neutronica, e le sensibilità ottenute su un alcali basalto. La maggior parte dei dati è relativa ad irraggiamento in un flusso epitermico ed i calcoli sono stati effettuati mediante applicazione della formula di Currie:

$$S = 4,65 \sqrt{N} \quad (29)$$

dove S è la sensibilità ed N il numero di colpi registrati nella zona del fotopicco. Le differenze tra i sets di dati sono attribuibili alle diverse condizioni di irraggiamento e misura ed alle diverse interferenze di matrice. Come si vede inoltre dal confronto di tabella 2 e 3, le sensibilità relative a matrici complesse sono notevolmente inferiori a quelle assolute.

Per ciò che concerne l'accuratezza e la riproducibilità dei dati ottenuti in attivazione neutronica, sono determinanti: il controllo del gradiente di flusso, l'omogeneità degli standards di riferimento, la riproducibilità delle condizioni operative

di misura (tempo morto, ecc.). Ulteriori complicazioni ai concetti di riproducibilità ed accuratezza si hanno qualora l'analisi non sia di tipo puramente strumentale ma sia preceduta da un procedimento di separazione radioanalitica. In questo caso influirà l'efficienza del processo di purificazione e la riproducibilità delle procedure chimiche impiegate. Come vedremo più avanti, la manualità connessa con i procedimenti radioanalitici è una notevole sorgente di errore e porta ad un notevole abbassamento dell'accuratezza e della riproducibilità del metodo.

TABELLA 3

Limiti di sensibilità, calcolati col metodo di Currie, in matrici complesse

suoli (Dantas and Ruf, 1975)		basalto alcalino (presente lavoro)	
sensibilità (ug)	elemento	sensibilità (ug)	elemento
1.8×10^{-3}	In	1.5×10^{-2}	Cs
2×10^{-3}	Eu	1.7×10^{-2}	Sb
3.5×10^{-3}	Yb	1.8×10^{-2}	Sc
4×10^{-3}	Sm	1.9×10^{-2}	Tb
1×10^{-2}	Mn, Ho†	5.4×10^{-2}	Ta
1.5×10^{-2}	Co, Hf†	6×10^{-2}	Th
5×10^{-2}	Sc	7.6×10^{-2}	U
6×10^{-2}	Ce†	1.4×10^{-1}	Eu
8×10^{-2}	U†	1.6×10^{-1}	Hf
1.5×10^{-1}	Th†	4×10^{-1}	Co
2×10^{-1}	Rb, Zn	1	Ce, Cr
3×10^{-1}	Cl	1.6	Rb
3.5×10^{-1}	Ga	1.8	La
4×10^{-1}	Br	8.5	Zr
9×10^{-1}	V†	19	Ba
1.2	Ce†	26	Sr
7	Ba		

(suoli: DANTAS and RUF, 1975; basalto alcalino: presente lavoro). I dati di DANTAS e RUF si riferiscono ad irraggiamento in flusso termico ($\psi_t = 8,15 \times 10^{13} \text{ n} \times \text{cm}^{-2} \times \text{sec}^{-1}$) ed epitermico ($\dagger \psi_e = 1,84 \times 10^{12}$, $t = 24$ ore). Le sensibilità riportate per il basalto alcalino si riferiscono ad irraggiamento in flusso epitermico ($\psi_{\text{integrato}} = 2,5 \times 10^{14}$).

Per ciò che concerne l'analisi di rocce e minerali, una valutazione relativa degli attributi di riproducibilità ed accuratezza può essere ottenuta mediante un confronto diretto con altre metodologie analitiche di comune impiego. Tale confronto è generalmente fatto basandosi su un grande numero di risultati analitici relativi a rocce standard, e sull'assunzione che il valore mediato di tutti i dati relativi ad un determinato elemento sia una stima sufficientemente approssimata della reale composizione del campione in esame. Un metodo del genere sottintende una composizione perfettamente omogenea del campione e, purtroppo, nel caso di elementi in tracce in rocce standard l'assunzione è ottimistica e può portare a valutazioni errate (WILSON, 1964; INGAMILLS and SCHWITZER, 1973). In base alla stima effettuata da BROOKS et al. (1978) vagliando 5859 dati relativi allo standard G-1 e 5973 dati relativi allo standard W-1 (U.S.G.S.), prodotti nel periodo 1950-1974, la deviazione standard rispetto al valor medio per le principali tecniche analitiche strumentali: spettrografia di emissione (48,82 % dei dati), attivazione neutronica (9,84 % dei dati), fluorescenza x (7,27 % dei dati), varia linearmente in funzione della concentrazione dell'elemento da analizzare. Per concentrazioni fino all'uno per cento in tenore

nella matrice, la deviazione standard per dati fatti in attivazione neutronica varia in funzione lineare inversa con la concentrazione dell'elemento da valori prossimi allo 0,3 % fino a circa 10 %; da tenori prossimi all'uno per cento fino a tenori intorno a 0,1 ppm la deviazione standard rimane pressochè costante intorno a valori del 10 %. La spettroscopia ottica e la fluorescenza x mostrano variazioni standard crescenti al diminuire della concentrazione dell'elemento, a partire da circa 1 % per concentrazioni intorno al ppm. Le curve di figura 4 sono state ottenute da BROOKS et al. (1978) mediando i valori di deviazione standard relativi ai vari elementi a diversi tenori di concentrazione nelle rocce standard G-1 e W-1. Anche se il confronto delle curve relative alle metodologie analitiche giuoca in favore dell'attivazione neutronica, bisogna notare che per questa metodologia il range di variazione reale delle deviazioni standard, per concentrazioni comprese tra 10^4 e 10^{-1} ppm, è più vasto per rapporto alle altre due metodologie, variando tra 2 e 90 %. La spiegazione di ciò sta molto probabilmente nel fatto che parte dei dati in attivazione neutronica sono stati ottenuti mediante procedimento radioanalitico, introducendo così un fattore peggiorativo delle caratteristiche di riproducibilità ed accuratezza relative all'analisi di molti elementi in tracce (alte deviazioni standard).

Oltre che su fattori di sensibilità, accuratezza e riproducibilità la scelta di una determinata tecnica analitica deve essere fatta in base ad altri requisiti, quali: libertà da effetti di contaminazione da parte di reagenti chimici e da contaminazione superficiale all'atto della misura, capacità di determinare diversi elementi contemporaneamente, velocità di misura. Un confronto in questo senso tra le diverse metodologie analitiche è stato proposto da SMALES (1971). Fra i pregi dell'attivazione neutronica vanno annoverati: l'elevata sensibilità associata ad un notevolissimo potenziale analitico (possibilità di determinare moltissimi elementi simultaneamente, velocità di determinazione); completa libertà da effetti di contaminazione (è questa una caratteristica peculiare dell'attivazione neutronica). Altre tecniche analitiche, pur raggiungendo sensibilità assolute comparabili od addirittura superiori (ad es. FAAS e diluizione isotopica, tabella 2) associano ad un potenziale analitico basso un'elevata dipendenza da effetti di contaminazione.

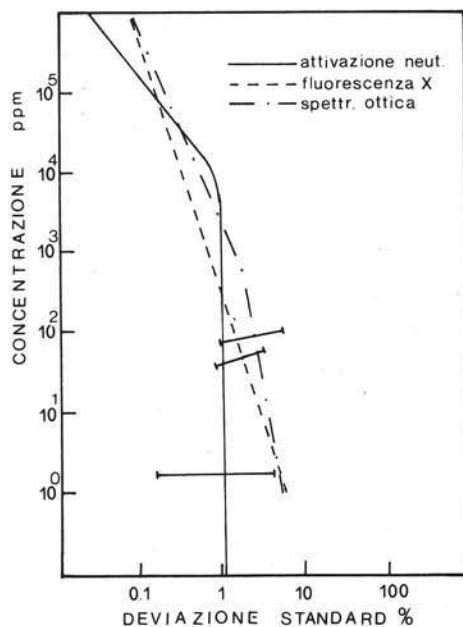


Fig. 4. — Deviazioni standard percentuali medie ai diversi livelli di concentrazione, relative ad analisi in attivazione neutronica, fluorescenza x e spettroscopia ottica (da Brooks et al., 1978, modificato). Le barre trasversali rappresentano i ranges reali nella zona in esame.

Determinazione di elementi della serie delle terre rare mediante attivazione neutronica

Come tutte le tecniche analitiche, l'attivazione neutronica è soggetta a continui sviluppi che portano a miglioramenti delle condizioni operative e degli attributi analitici. Discutere in dettaglio l'evoluzione del metodo è un'impresa che richiederebbe un'attenta indagine bibliografica la cui portata è al di fuori degli interessi di questa tavola rotonda. Tuttavia, per dare un'idea del quadro di evoluzione generale ci si può riferire ad un problema analitico particolare: ad esempio la determinazione radioanalitica di elementi della serie delle terre rare in rocce e minerali. Le tecniche radioanalitiche relative a questi elementi hanno infatti subito variazioni consistenti, dovute in parte al miglioramento dei processi di separazione ed all'avvento di rivelatori Ge(Li) ad elevato potere risolutivo.

Tra i principali metodi di separazione radiochimica di elementi delle terre rare, vengono proposte nei primi anni sessanta tecniche convenzionali di precipitazione (idrossidi, fluoruri, ossalati), seguite da separazioni individuali su resine a scambio ionico (generalmente resine Dowex a varia granulometria), e precipitazione finale come ossalati (vedi ad es.: SCHMITT et al., 1960; MOSEN et al., 1961; SCHMITT et al., 1963). Il conteggio viene effettuato su contatori NaI(Tl) a basso potere risolutivo. Tecniche analoghe vengono più tardi ancora proposte da altri autori (HASKIN, 1969; HASKIN and GEHL, 1963; WAKITA et al., 1970). L'elevata manualità connessa con queste procedure radioanalitiche (ad esempio il metodo di HASKIN et al., 1968, richiede un tempo medio di due settimane, da parte di un analista esperto, per l'analisi di tre campioni) e l'utilizzazione di tecniche di precipitazione, risulta in un notevole dispendio di tempo e soprattutto in scarsi rendimenti di separazione. WAKITA et al. (1970) riportano un rendimento chimico medio di separazione del 70 %; HASKIN et al. (1968) indicano rendimenti differenti per le diverse terre rare e suggeriscono che il rendimento di separazione per La ed alcuni termini pesanti può arrivare a valori del 20 %. Le procedure vengono normalmente eseguite mediante l'aggiunta di dosi massicce di carriers, ed il rendimento chimico viene determinato mediante riattivazione.

L'avvento dei rivelatori Ge(Li) consente di ridurre lo schema di separazione, vengono quindi proposte tecniche di separazione di gruppo singolo (TOMURA et al., 1968; DENECHAUD et al., 1970; TUREKIAN and KARKAR, 1970; WÄNKE et al., 1970), o di gruppo leggero (La-Tb) - gruppo pesante (Ho-Lu) (HIGUCHI et al., 1970). A partire dal 1970 si riscontra una certa tendenza ad abbandonare le tecniche di precipitazione (TUREKIAN and KARKAR, 1970) e ad introdurre nuove tecniche cromatografiche. Fra queste va annoverato il metodo proposto da TREUIL et al. (1973) consistente in una separazione di Co, Fe, Cr, Zn dalle terre rare, su resine dowex 1×8 (200-400 mesh) in mezzo cloridrico, seguita da estrazione dello scandio mediante fissazione in acido di-etil-exil-ortofosforico e separazione delle terre rare in tre gruppi mediante eluizione con acido cloridrico a diverse molarità. TREUIL et al. (1973) riportano un rendimento chimico compreso tra 98 e 100 %, controllato me-

dianete traccianti ^{88}Y e ^{144}Ce . BENEDETTI et al. (1977) propongono uno schema di separazione leggermente diverso, con una separazione di matrice mediante cromatografia di scambio cationico su resina Dowex 50W $\times$ 8 in mezzo cloridrico e fissazione dello Sc mediante complessamento con DEP. La misurazione viene effettuata su gruppo singolo mediante spettrometria Ge(Li). COURTOIS et JAFREZIC-RENAULT (1977) introducono uno schema di determinazione radioanalitica molto rapido, consistente in una fissazione di Mn, Fe, Co su diossido di stagno in mezzo HNO_3 0,2 N - acetone 80 %.

TABELLA 4

Indici di accuratezza, relativi a diverse metodologie analitiche, calcolati da SMALES (1971) sulla base dei risultati delle analisi effettuate da diversi autori sulle rocce lunari della spedizione Apollo 11

Elementi maggiori - tracce			
Metodo	N° risultati riportati	N° errori	Indice di accuratezza
Diluzione isotopica	2-42	0-0	100-100
Wet chem.	42	3	93
XRF	35-24	5-10	86-58
AAS	12	3	75
Spettroscopia emissione (arco)	10-26	3-18	70-31
Attivazione neutronica	45-115	16-53	64-54
Spettroscopia emissione (fiamma)	8	3	63

Sono considerate errore di deviazione dalla media superiore al 5 % (elementi maggiori) e 10 % (elementi in tracce).

bio ionico (rendimento di separazione 75-85 %); per l'analisi di rocce ultrafemiche il gruppo REE viene frazionato su colonna a scambio anionico (HNO_3OH). OTTONELLO et al. (1979) applicano uno schema di separazione REE per l'analisi di rocce ultrafemiche consistente in una fusione con perossido di sodio, digestione del prodotto di fusione in acqua ed allontanamento del cromo solubile, fissazione di Fe, Sc, Co, Ni e rimanente Cr su TDO in mezzo HNO_3 0,2 N - acetone 80 %, coprecipitazione dei fluoruri di terre rare + CaF. Il conteggio viene effettuato con rivelatori Ge(Li) e Ge intrinseco.

Nonostante la relativa rapidità degli schemi di separazione recentemente proposti, ad essi è ancora associata una notevole manualità che può essere una notevole sorgente di errore. È interessante citare a tale proposito il confronto proposto da SMALES (1971) tra gli attributi analitici di diverse metodologie di uso comune in geochimica. Sulla base dei risultati analitici relativi ai campioni lunari della spedizione Apollo 11, SMALES ha calcolato le accuratezze relative alle diverse metodologie analitiche, considerando come errori deviazioni dal valor medio del 5 % (elementi maggiori) e 10 % (elementi in tracce). Come si vede in tabella 4 (da SMALES, 1971) l'attivazione neutronica figura al penultimo posto, sia per ciò che concerne gli elementi maggiori che gli elementi in tracce. Poiché l'elevata incidenza di errori per ciò che concerne l'attivazione neutronica non è certamente attribuibile a limiti di sensibilità o problemi di interferenza (che potrebbero invece incidere sulle determinazioni mediante fluorescenza x e spettroscopia di emissione ad arco),

separazione leggermente diverso, con una separazione di matrice mediante cromatografia di scambio cationico su resina Dowex 50W $\times$ 8 in mezzo cloridrico e fissazione dello Sc mediante complessamento con DEP. La misurazione viene effettuata su gruppo singolo mediante spettrometria Ge(Li). COURTOIS et JAFREZIC-RENAULT (1977) introducono uno schema di determinazione radioanalitica molto rapido, consistente in una fissazione di Mn, Fe, Co su diossido di stagno in mezzo HNO_3 0,2 N - acetone 80 %. Lo schema può essere applicato a rocce e minerali a basso tenore in alcali, alcalino terrosi ed elementi della prima serie di transizione; il rendimento è compreso tra 99 e 100 %. BRUNFELT et al. (1974) effettuano l'estrazione di ^{58}Fe e ^{46}Sc con tri-n-butyl-fosfato e la separazione di ^{60}Co , ^{122}Sb e ^{124}Sb mediante scam-

TABELLA 5

Alcuni lavori di applicazione di metodologie analitiche in attivazione neutronica all'indagine geochimica, dal 1960 in poi

AUTORI	METODO	ELEMENTI
Mosen et al. (1961)	RNAA (G-M detector)	14 terre rare
Jaskolska and Minczewski (1962)	RNAA (NaI(Tl))	Ga, In
Haskin and Gehl (1963)	RNAA (Ge(Li))	14 terre rare
Morgan and Lovering (1963)	RNAA (NaI(Tl))	Th, U
Desai et al. (1964)	RNAA (NaI(Tl))	La, Sc, Sm, Y
Thoresen (1964)	INAA (NaI(Tl))	Al, Br, Cu, K, La, Mn, Na, Sc
Brunfelt and Steinnes (1966)	INAA (NaI(Tl))	Co, Cr, Mn, Na, Sc, Sm
Lamb et al. (1966)	INAA (Ge(Li))	As, Au, Cu, Fe, Ga, In, Mn, Na, Sb, Zn
Gordon et al. (1968)	INAA (Ge(Li))	Ba, Co, Cr, Cs, Fe, K, Mn, Na, Hf, Rb, Sb, Sc, Ta, Th, Zr, 8 terre rare
Kramer et al. (1968)	INAA (NaI(Tl))	Al, Cr, Cu, Mn, V
Onuma et al. (1968)	INAA-RNAA (Ge(Li) - counting)	Co, K, Mn, Na, Sc, 10 terre rare
Tomura et al. (1968)	RNAA (Ge(Li))	10 terre rare
Frey (1969)	RNAA (Ge(Li))	14 terre rare + Y
Haskin (1969)	RNAA (Ge(Li))	Ag, As, Au, Ba, Br, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, In, Mn, Ni, Sb, Sc, Se, Sr, Ta, Pd, Pt, Zn, 12 terre rare
Morrison et al. (1969)	RNAA (Ge(Li))	Al, As, Ba, Br, Ca, Co, Cl, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hf, Hg, K, In, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Rb, Sb, Sc, Sr, Ta, Th, Ti, U, V, W, Zn, Zr, 12 terre rare
Filby et al. (1970)	INAA-RNAA (Ge(Li))	Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hf, K, Mg, Mn, Na, Rb, Sb, Sc, Sr, Ta, Th, Ti, V, Zn, 8 terre rare
Higuchi et al. (1970)	RNAA (Ge(Li))	12 terre rare
Graber et al. (1970)	RNAA (Ge(Li))	14 terre rare
Kuncir et al. (1970)	INAA (Ge(Li))	Co, Cr, Cs, Eu, Hf, Rb, Sc, Th
Laul et al. (1970)	RNAA (Ge(Li))	As, Au, Co, Cs, Ga, Ge, Hg, Mo, Os, Re, Sb, Sc, Se, Te, Zn
Ray et al. (1970)	RNAA (Ge(Li))	14 terre rare
Schmitt et al. (1970a)	INAA, IFNAA, IPAA (Ge(Li) - NaI(Tl))	Al, Ba, Ca, Co, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, O, Si, Ti
Schmitt et al. (1970b)	INAA, RNAA (Ge(Li) - NaI(Tl))	Ca, Cs, K, Mn, Na, Rb, Ti, V
Steinnes (1972)	RNAA (Ge(Li) - counting)	Cr, Cs, P, Rb
Brunfelt et al. (1974)	RNAA (Ge(Li))	Ba, Cs, Rb, 8 terre rare
Eddy et al. (1975)	INAA (Ge(Li))	Ba, Ce, Co, Cs, Cr, Eu, Fe, La, Na, Rb, Sc, Sm, Ta, Th, U
Brunfelt et al. (1977)	ENAA, RNAA (Ge(Li))	12 terre rare
Dantas and Ruf (1977)	INAA, ENAA (Ge(Li))	Ba, Br, Co, Cl, Cr, Cs, Hf, In, Mn, Mo, Sb, Sc, Th, U, V, Zn, 5 terre rare
Laul and Mancitelli (1977)	INAA, RNAA (Ge(Li) - Ge(Li) anticoincidenza)	Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, K, Mg, Mn, Na, Ni, Rb, Sb, Sc, Sr, Ta, Th, Ti, U, V, Zn, Zr, 9 terre rare
Roelands (1977)	INAA, ENAA, RNAA (Ge(Li))	Au, Ba, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Na, Rb, Sb, Sc, Sr, Ta, Th, U, Zn, 8 terre rare
Duffield and Gilmore (1979)	RNAA (Ge(Li))	14 terre rare

INAA = instrumental neutron activation analysis; RNAA = radioanalytical neutron activation analysis; ENAA = epithermal neutron activation analysis; IFNAA = instrumental fast neutron activation analysis; IPAA = instrumental photon activation analysis.

essa va attribuita all'elevata manualità relativa alle determinazioni radioanalitiche applicate alle rocce lunari. Le metodologie utilizzate (GANAPATHY et al., 1970; WÄNKE et al., 1970; WAKITA et al., 1970; HASKIN et al., 1970) tendevano infatti al raggiungimento del massimo numero di dati analitici (fino a 45 elementi) su quantità limitate di campione. Ciò era ottenuto attraverso irraggiamenti sequenziali e separazioni radioanalitiche multiple.

Riduzioni drastiche della manualità possono essere ottenute mediante l'introduzione di tecniche cromatografiche automatizzate di alta precisione. Un metodo di separazione di terre rare dalla matrice su rocce silicatiche e frazionamento in gruppi mediante HPLC (high performance liquid chromatography) è in via di messa a punto nei laboratori del C.A.M.E.N. (S. Pietro a Grado, Pisa) (OTTONELLO et al., *Work in progress*). Lo scopo del lavoro è quello di ottenere la massima riproducibilità analitica mediante automazione del processo cromatografico. Dopo la solubilizzazione del campione attivato in flusso termico, viene effettuata la separazione

TABELLA 6
Reattori di ricerca italiani

Località, nome	tipo	potenza (Kw)	flusso $n \times cm^{-2} \times sec^{-1}$
Casaccia (Roma)			
RC-1	Triga, mark II omogeneo solido, U20%, ZrH+H ₂ O	1000	$2,7 \times 10^{13}$
RAHA (già Ispra 2)	Piscina, U20%, H ₂ O	10	2×10^{11}
ROSPO	Tank, U89,9%, moderatore	0.1	1×10^6
RITMO (RC-4)	Piscina, U90%, H ₂ O	0.1	$5,6 \times 10^8$
TAPIRO	Veloce, U93,5% con Mo, He		
Ispra (Varese)			
Ispra I	CP-5, Tank, U20%, D ₂ O	5000	$8,9 \times 10^{13}$
ECO	Tank, U nat., D ₂ O	1	$1,3 \times 10^9$
ESSOR	Tank, nocciolo a due regioni; a) U90%, D ₂ O; b) U nat., D ₂ O, terfenile	40000	2×10^{14}
Montecuccolino (Bologna)			
-1	U20%, grafite	0,01	1×10^8
-2	Argonaut, modif. in reattore	10	$1,4 \times 10^{11}$
-3 (già Aquilon, clay)	accoppiato termico veloce Tank, U nat., D ₂ O	0,1	
Asimone (Bologna)			
C	Veloce, U-Pu, Na	140.000	
Iuggia (Vercelli)			
OGADRO RS-1	Piscina, U90%, H ₂ O	7000	$1,9 \times 10^{14}$
Ilermo stanza	AGN-201, omogeneo solido U20%, polietilene	0,005	
Iano 54	Omogeneo acq., U20%, H ₂ O	50	$1,2 \times 10^{12}$
Piero a Grado (Pisa)			
Iileo (RTS-1)	Piscina, U89,9%, H ₂ O	5000	$3,6 \times 10^{13}$
Iino sieme subcritico	Tank, U3%, H ₂ O		
via NA	Triga Mark II pulsato omogeneo solido, U20%, ZrH + H ₂ O	250	5×10^{12}
I.dova sieme subcritico	Tank, U nat., H ₂ O		

del gruppo REE dalla matrice mediante scambio anionico su resine Dowex 1×8 in mezzo HNO_3 5 N + acido acetico 90 %, secondo lo schema di KORKISCH and ARRHENIUS (1964). L'eluato di terre rare in HNO_3 1 N viene tamponato a $pH = 5$ e frazionato mediante scambio cationico dei complessi αHBA di terre rare effettuato ad alta pressione su resine nucleosil SA5 (5 μ). L'impiego delle resine nucleosil aumenta la riproducibilità ed allontana i rischi di effetti di saturazione. Operando con gradiente di eluizione (ottenuto mediante l'uso di pompe di alta precisione comandate da un cromatografo liquido programmato), ad alta pressione, si

ottengono separazioni individuali di terre rare in tempi ristretti (≈ 30 min.) (MAZZUCOTELLI et al., in press).

Note conclusive

A conclusione della relazione riporto una tabella dei principali lavori di analisi in attivazione neutronica applicate alla determinazione di rocce e minerali dal 1960 ad oggi (tabella 5).

Nel compilare la tabella 5 ho cercato di inserire lavori che fanno ricorso a metodologie diverse, facendo principalmente riferimento ad analisi strumentali con attivazione mediante neutroni termici (INAA) ed epitermici (ENAA) ed a procedure radioanalitiche (RNAA). L'attivazione con neutroni veloci (IFNAA) e fotoni (IPAA) è scarsamente rappresentata. Altri lavori di eventuale interesse che non compaiono in tabella 5 figurano in bibliografia. Riporto inoltre una tabella (tabella 6) in cui figurano i reattori italiani di ricerca con le principali caratteristiche tecniche. Tale tabella potrebbe essere utilizzata come mappa indicativa dei punti di irraggiamento per l'analisi in attivazione neutronica. Sfortunatamente non tutti i reattori citati in tabella 6 sono attualmente in funzione, e pochi di essi possiedono flussi di neutroni sufficientemente elevati per i nostri scopi.

BIBLIOGRAFIA

- ADAMS F., DAMS R. (1970) - *Applied Gamma ray spectrometry*. Internat. Series of Monographs in analytical Chemistry, Vol. 41, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sidney, Bramschweig.
- AGENDA EUROPEA (1975) - CEEA - CEE - EURATOM - OCDE - EFTA - GATT - ECE - UEO - Consiglio d'Europa - Consiglio Nordico - COMECON.
- BENEDETTI A., CIONI R., MAZZUCOTELLI A., OTTONELLO G. (1977) - *Determination of several trace elements in some international standard rock samples by instrumental and radiochemical neutron activation analysis*. *Ofioliti*, 2, 19-28.
- BOWEN H. J. M., GIBBONS D. (1963) - *Radioactivation analysis*. Oxford University Press, Amen House, London.
- BROOKS R. R., BOSWELL C. R., REEVES R. D. (1978) - *Elemental abundance data for standard rocks as a measures of the quality of analytical methods*. *Chem. Geol.*, 21, 25-38.
- BRUNE D., JIRLOW K. (1969) - *Optimization in activation analysis by mean of epithermal neutrons. Determination of molybdenum in steel*. *Nucleonic*, 6, 242-244.
- BRUMFELT A. O., ROELANDTS I., STEINNES E. (1974) - *Determination of rubidium, caesium, barium and eight rare earth elements in ultramafic rocks by neutron activation analysis*. *Analyst*, 99, 277-284.
- BRUMFELT A. O., ROELANDTS I., STEINNES E. (1977) - *Some new methods for the determination of rare earth elements in geological materials using thermal and epithermal neutron activation*. *J. Radioanal. Chem.*, 38, 451-459.
- BRUMFELT A. O., STEINNES E. (1966) - *Instrumental neutron activation analysis of standard rocks*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 30, 921-928.
- BRUMFELT A. O., STEINNES E. (1969) - *Instrumental activation analysis of silicate rocks with epithermal neutrons*. *Anal. Chim. Acta*, 48, 13-24.
- BRUNINX E. (1972) - *The evaluation of errors caused by flux inhomogeneities in thermal neutron activation analysis*. *Anal. Chim. Acta*, 60, 207-217.

- CHAYLA B., JAFFERIC H., JORON J. L. (1973) - *Analyse par activation dans les neutrons épithermiques. Application à la détermination d'éléments en traces dans les roches*. C. R. Acad. Sc. Paris, 277, 273-275.
- CHERNICK J., VERNON L. (1958) - *Some refinements in the calculation of resonance integrals*. Nucl. Sci. Engn., 4, 649-672.
- COOPER J. A., RANCITELLI L. A., PERKINS R. W. (1970) - *J. Radioanal. Chem.*
- COURTOIS C., JAFFREZIC-RENAULT N. (1977) - *Utilisation des propriétés échangeuses d'ions du dioxyde d'étain pour l'analyse des lanthanides dans les roches par activation neutroniques*. C. R. Acad. Sc. Paris, 284, 1139-1142.
- COVELL D. F. (1959) - *Determination of gamma-ray abundance directly from the total absorption peak*. Anal. Chem., 31, 1785-1790.
- CURRIE L. A. (1968) - *Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to Radiochemistry*. Anal. Chem., 40, 586-593.
- DANTAS C. C., RUF H. (1975) - *Determination of minor constituent elements in soils by instrumental neutron activation analysis*. Radiochim. Acta, 22, 192-198.
- DAS A. A., ZONDERHUIS J. (1971) - *Routine determinations on rocks and sediments by activation analysis*, su « Activation analysis in geochemistry and cosmochemistry ». A. O. Brumfelt and E. Steinnes editors, Universitetsforlaget, Oslo-Bergen-Tromsø.
- DE CORTE F., SPEEKE A., HORTE J. (1969) - *J. Radioanal. Chem.*, 3, 205.
- DENECHAUD E. B., HELMKE P. A., HASKIN L. A. (1970) - *Analysis for the rare earth elements by neutron activation and Ge(Li) spectrometry*. J. Radioanal. Chem., 6, 97-113.
- DESAI H. B., KRISHNAMOORTHY R., SANKARDAS M. (1964) - *Determination of scandium, yttrium, samarium and lanthanum in standard silicate rocks G-1 and W-1 by neutron activation analysis*. Talanta, 11, 1249-1255.
- DE SOETE G., GIJBELS R., HOSTE J. (1972) - *Neutron activation analysis*. P. Elving e Kolthoff I. editors Wiley Interscience, London-New York-Sidney-Toronto.
- DIMCHEV T. (1974) - *On the calculation of the minimum concentration in activation analysis optimum measuring conditions*. Isotopenpraxis, 10, 205-220.
- DUFFIELD J., GILMORE G. R. (1979) - *An optimum method for the determination of rare earth elements by neutron activation analysis*. J. Radioanal. Chem., 48, 135-145.
- EDDY B. T., PEARTON G. C. G., BIBBY D. M. (1975) - *The determination by instrumental neutron activation analysis of some elements in the NIMROC standard reference materials*. National Institute for Metallurgy, Report n. 1762.
- EHMANN W. D. (1970) - *Non destructive techniques in activation analysis*. Fortsch. Chem. Forch., 14, 49-91.
- FIBBY R. H., HALLER W. A., SHAH K. R. (1970) - *Activation analysis of geochemical materials using Ge(Li) detectors*. J. Radioanal. Chem., 5, 277-283.
- FREY F. A. (1969) - *Rare earth abundance in a high temperature peridotite intrusion*. Geochim. Cosmochim. Acta, 33, 1429-1447.
- GANAPATHY R., REID R., KEAYS J., LAUL C., ANDERS E. (1970) - *Trace elements in Apollo II lunar rocks: implications for meteorite influx and origin of moon*. Geochim. Cosmochim. Acta - Proc. Apollo II Lunar Sci. Conf. Vol. 2, 1117-1142.
- GILAT J., GURFINKEL Y. (1964) - *Self-shielding in activation analysis*. Nucleonics, 21, 143-144.
- GILMORE G. R. (1979) - *A least squares spectrum fitting method for the measurement of Ge(Li) gamma-ray peak areas*. J. Radioanal. Chem., 48, 91-194.
- GIRARDI F., GUZZI G., PAULY J. (1965) - *Reactor neutron activation analysis by the single comparator method*. Anal. Chem., 37, 1085-1092.
- GLENDENIN L. E., SOLOMON A. K. (1950) - *U.S. Atomic Energy Commission - Report AECD 735*.
- GOLES G. G., OSAWA M., RANDLE K., BEYER R. L., JEROME D. Y., LINDSTROM D. J., MARTIN M. R., MC KAY S. M., STEINBURN T. L. (1970) - *Elemental abundances by instrumental activation analysis in chips from 27 lunar rocks*. Science, 167, Proc. Apollo II Lunar Sci. Conf. Vol. 2, 1165-1176.
- GOODMAN G. (1947) - *The science and engineering of nuclear power*. Addison Wesley, Cambridge-Massachusetts.

- GORDON G.E., RANDLE K., GOLES G.G., CORLISS J.B., BENSON H.H., OXLEY S.S. (1968) - *Instrumental activation analysis of standard rocks with high-resolution γ -ray detectors*. Geochim. Cosmochim. Acta, 32, 369-396.
- GRABER F.M., LUKENS H.R., MAC KENZIE J.K. (1970) - *Neutron activation analysis determination of all 14 stable rare earth elements with groupe separation and Ge(Li) spectrometry*. J. Radioanal. Chem., 4, 229-239.
- GRANCINI G., STIEVANO M.B., GIRARDI F., GUZZI G., PIETRA R. (1976) - *The capability of neutron activation for trace element analysis in sea water and sediment sample of the northern adriatic sea*. J. Radioanal. Chem., 34, 65-78.
- GEENLAND L.P. (1968) - *Application of coincidence counting to neutron activation analysis*. Geol. Surv. Prof. Pap., 600-B, 76-78.
- HASKIN L.A. (1969) - *Semiannual progress report, december 1968 - may 1969 and final report NGR 50 - 002 - 041 for the NASA lunar sample analysis, program 51*.
- HASKIN L.A., ALLEN R.O., HELMKE P.A., PASTER T.P., ANDERSON N.R., KOROTEV L., ZWEI K.A. (1970) - *Rare earths and other trace elements in Apollo II lunar samples*. Geochim. Cosmochim. Acta, Proc. Apollo II Lunar Scii. Conf. Vol. 2, 1213-1231.
- HASKIN L.A., GEHL M.A. (1963) - *The rare earth contents of standard rock, G-1 and W-1 and their comparison with other rare earth distribution patterns*. J. Geophys. Res., 68, 2037-2043.
- HASKIN L.A., WILDEMAN T.R., HASKIN M.A. (1968) - *An accurate procedure for the determination of the rare earths by neutron activation*. J. Radioanal. Chem., 1, 337-348.
- HEYDORN K., NORGARD (1973) - *Analysis of precision of activation analysis methods*. Talanta, 20, 835-842.
- HIGUCHI H., TOMURA K., HAMAGUCHI H. (1970) - *Use of a Ge(Li) detector after simple chemical group separation in the activation analysis of rock samples*. J. Radioanal. Chem., 5, 207.
- HOGDAHL O.T. (1962) - *Neutron absorption in pile neutron activation analysis*. Report MMPP 226-1.
- HUGHES D.J., SCHWARTZ R.B. (1958) - *U.S. Atomic energy commission report BNL 325*.
- INGAMELLS C.O., SCHWITZER P. (1973) - *A proposed sampling constant for use in geochemical analysis*. Talanta, 20, 547-568.
- JAFFREZIC A., DECARREAU A., CARBONNEL S.P., DESCHAMPS N. (1973) - *Analyse par activation neutronique du vanadium, du chrome, du hafnium, du zirconium, du thallium, du rubidium et du césium dans les argiles, les zircons et les feldspaths*. J. Radioanal. Chem., 18, 49-53.
- JAFFREZIC H., JORON J.L. (1975) - *Evaluation de l'erreur due à l'inomogénéité du flux in analyse par activation dans les neutron épithermiques*. Radiochem. Radioanal. Letters, 23, 237-241.
- JASKOLSKA M., MINCZEWSKI J. (1962) - *Determination of gallium and indium by the neutron activation method*. Acta Chim., 32, 9-18.
- JENKINS E.N., SMALES A.A. (1956) - *Radioactivation analysis*. Quart. Rev., 10, 83-107.
- JORON J.L. (1974) - *Contribution à l'analyse des éléments en traces dans les roches et les minéraux par activation neutronique*. Thèse 3.^{me} Cycle, Université de Paris-Sud - Centre d'Orsay.
- KEYES R. (1950) - *U.S. Atomic energy Commission - report AECD 3000*.
- KOCK R.C. (1960) - *Activation analysis handbook*. Academic Press, New York and London.
- KORKISCH J., ARRHENIUS G. (1964) - *Separation of uranium, thorium and the rare earth elements by anion exchange*. Anal. Chem., 36, 850-854.
- KOSIEWICZ S.T., SCHOMBERG P.S., HASKIN L.A. (1974) - *Rare earth analysis of USGS rocks SCO-1 and STM-1. Evaluation of standards for homogeneity and of the precision and accuracy of a procedure for neutron activation analysis*. J. Radioanal. Chem., 20, 619-626.
- KUNCIR J., BENADA J., RANDA Z., VOBECY M. (1970) - *Non destructive neutron activation analysis of mineral materials*. J. Radioanal. Chem., 5, 369.
- KRAMER H.H., HAMPTON W.J., MOLINSKI V.J., FINN J.J., WAHL W.H. (1968) - *Geographic characterization of chromium ore deposits by elemental analysis*. Nucl. Appl., 5, 260.
- LAMB J.F., PRUSSIN S.G., HARRIS J.A., HOLLANDER J.M. (1966) - *Application of lithium-drifted germanium γ -ray detectors to neutron activation analysis*. Anal. Chem., 38, 813-818.

- LAUL J. C., RANCITELLI L. A. (1977) - *Multielemental analysis by sequential instrumental and radiochemical neutron activation*. J. Radioanal. Chem., 34, 461-475.
- LAUL J. C., CASE D. R., WECHTER M., SCHMIDT-BLECK F., LIPSCHUTZ M. E. (1970) - *An activation analysis technique for determining groups of trace elements in rocks and chondrites*. J. Radioanal. Chem., 4, 241-264.
- LOBANOV E. M., MIRANSKII I. A., POZYCHANYUK V., SAIFUTDINOVA D. G., KAIRADOV A. A. (1964) - *A more effective determination of gold in ores by activation analysis* in E. M. Lobanov editor. Activation analysis Proc. of the First All Union Coordinating Conference, pp. 60-63, Tashkent.
- LUKENS H. R. (1972) - *Control of errors in activation analysis*. In «Advances in activation analysis». J. Lenihan, S. Thompson and V. P. Guinn editors, Academic Press, London-New York, pp. 127-156.
- MACKLIN R. L., POMERANCE H. S. (1956) - *Resonance capture integrals*. Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Vol. 5, pp. 96-101, Geneva.
- MANTEL M., AMIEL S. (1973) - *Determination of rare earth by high resolution X-ray spectrometry following neutron activation*. J. Radioanal. Chem., 16, 127-137.
- MAZZUCOTELLI A., OTTONELLO G., FRACHE R., KEUBLER M. (in press) - *High performance liquid chromatography of lanthanides*. Anal. Lett. (in press).
- MELONI S., ODDONE M., MAZZUCOTELLI A., VANNUCCI R., BOY M. (1978) - *Determinazione di tracce di terre rare nelle rocce e nei minerali mediante attivazione neutronica*. Ofioliti, 3, 49-56.
- MELSON S. (1970) - *Precision and accuracy of rare earth determinations in rock samples using instrumental neutron activation analysis and a Ge(Li) detector*. J. Radioanal. Chem., 4, 355-363.
- MICHELSEN B. O., STEINNES E. (1969) - *Determination of europium in minerals and rocks by neutron activation and γ - γ coincidence spectrometry*. Talanta, 16, 1436.
- MORGAN J. W., LOVERING J. F. (1963) - *The determination of uranium and thorium in rocks by neutron activation analysis*. Anal. Chim. Acta, 28, 405-417.
- MORGAN J. W., REBAGAY T. V., SHOVALTER D. L., NADKARNI R. A., GILLUM D. E., MC KOWN D. M., EHMANN W. D. (1969) - *Allende meteorite: some major and trace element abundances by neutron activation analysis*. Nature, 224, 789-791.
- MORRISON G. M., GERARD G. T., TRAVESI A., CURRIE R. L., PETERSEN S. F., POTTER N. M. (1969) - *Multielemental neutron activation analysis of rock using chemical group separation and high resolution gamma spectrometry*. Anal. Chem., 4, 1633-1637.
- MOSEN A. W., SCHMITT R. A., VASILEVSKIS J. - *A procedure for the determination of the rare earth elements, lanthanum through lutetium in chondritic, achondritic and iron meteorites by neutron activation analysis*. Anal. Chim. Acta, 25, 10-24.
- ONUMA N., HIGUCHI H., WAKITA H., NAGASAWA H. (1968) - *Trace element partition between two pyroxenes and the host lava*. Earth Planet. Sci. Letters, 5, 47-51.
- OTTONELLO G., PICCARDO G. B., ERNST W. G. (1979) - *Petrogenesis of some ligurian peridotites; Part II. Rare earth element chemistry*. Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 1273-1284.
- PIOTROWICZ S. R., FASCHING S. L., ODANKIEWICZ D. P., KARIN R. W. (1975) - *Geometry factors and flux corrections in neutron activation analysis*. Anal. Chem., 47, 2326-2328.
- RANDLE K. (1974) - *Some trace element data and their interpretation for several new reference samples obtained by neutron activation analysis*. Chem. Geol., 13, 237-256.
- REY P., WAKITA H., SCHMITT R. A. (1970) - *Radiochemical neutron activation analysis of indium, cadmium, yttrium and the rare earth elements in rocks*. Anal. Chim. Acta, 51, 163-178.
- ROELANDTS I. (1977) - *Silicate rock and rock-forming mineral neutron activation analysis*. Radiochim. Acta, 24, 139-146.
- SCHMITT R. A., LINN S. R., WAKITA H. (1970) - *The determination of fourteen common elements in rocks via sequential instrumental activation analysis*. Radiochim. Acta, 14, 200-212.
- SCHMIDT P. T., MC MILLAN D. S. (1976) - *Neutron activation analysis program for multielement trace analysis absolute counting*. Anal. Chem. 48, 1962-1969.

- SCHMITT R. A., MOSEN A. W., SUFFREDINI C. S., LASCH J. E., SCHARP R. A., OLEHY D. A. (1960) - *Abundances of the rare earth elements, lanthanum to lutetium in chondritic meteorites*. Nature, 186, 863-866.
- SCHMITT R. A., SMITH R. H., LASCH J. E., MOSEN A. W., OLEHY D. A., VASILEVSKIS J. (1963) - *Abundance of the fourteen rare earth elements, scandium and yttrium in meteoritic and terrestrial matter*. Geochim. Cosmochim. Acta, 27, 577-622.
- SCHOWALTER D. L., SCHMITT R. A. (1972) - *Application of activation analysis to geochemical, meteoritic and lunar studies*. In «Advances in activation analysis», J. Lenihan, S. Thompson and W. P. Guinn editors, Academic Press, London-New York, pp. 185-219.
- SMALES A. A. (1971) - *The place of activation analysis in geochemistry and cosmochemistry*. In «Activation Analysis in Geochemistry and Cosmochemistry», A. O. Brumfelt and E. Steinnes editors, Universitetsforlaget - Oslo-Berge-Tromsø.
- STEINNES E. (1969) - *Determination of samarium in rocks by epithermal neutron activation analysis*. Z. Anal. Chem., 247, 23-27.
- STEINNES E. (1971) - *Epithermal neutron activation analysis of geological material*. In «Activation analysis in geochemistry and cosmochemistry», A. O. Brumfelt and E. Steinnes editors, Universitetsforlaget, Oslo-Berge-Tromsø.
- STEINNES E. (1972) - *Simultaneous determination of rubidium, caesium, chromium and phosphorus in rocks by neutron activation and a simple group separation*. Radioanal. Chem., 10, 65-73.
- STEINNES E., BRUNE D. (1969) - *Determination of uranium in rocks by instrumental activation analysis using epithermal neutrons*. Talanta, 16, 1326-1329.
- THORESEN P. (1964) - *Activation analysis of soils and rocks in Norway*. Acta Chem. Scand., 18, 1054-1058.
- TOMURA K., HIDUCHI H., MIYAGI N., ONUMA N., HAMAGUCHI H. (1968) - *Determination of rare earth elements in rock samples by neutron activation analysis with a lithium-drifted germanium detector after chemical group separation*. Anal. Chem. Acta, 41, 217-228.
- TREUIL M., JAFFREZIC H., DESCHAMPS N., DERRE C., GUICHARD F., JORON J. L., PELLETIER B., NOVOTNY S., COUTOIS C. (1973) - *Analyse des lanthanides, du afnium, du scandium, du chrome, du manganese, du cobalt, du cuivre et du zinc dans les minerais et les roches par activation neutronique*. J. Radioanal. Chem., 18, 55-68.
- TUREKIAN K. K., KHARKAR D. P. (1970) - *Neutron activation analysis of milligram quantities of lunar rocks and soils*. Science, 167, 507-509.
- VAN DEN BERG F., ADAMS F., HOSTE J. (1969) - *Determination of rare earths in rare earth concentrates by neutron activation analysis*. J. Radioanal. Chem., 4, 347-353.
- VAN DER LINDEN R., CORTE F. D., HORTE J. (1974) - *Activation analysis of geological material using ruthenium as a multi-isotope comparator*. Anal. Chem., 20, 729-743.
- WAKITA H., SCHMITT R. A. (1970 a) - *Rare earth and other elemental abundances in the Allende meteorite*. Nature, 227, 478-479.
- WAKITA H., SCHMITT R. A. (1970 b) - *Elemental abundances in seven fragments from lunar rock 12013*. Earth. Planet. Sci. Lett., 9, 169-176.
- WAKITA H., SCHMITT R. A., REY P. (1970) - *Elemental abundances of major, minor and trace elements in Apollo II lunar rocks, soil and core sample*. Geochim. Cosmochim. Acta, Proc. Apollo II Lunar Sci. Conf., Vol. 2, 1685-1717.
- WÄNKE H., RIEDER R., BADDENHAUSEN H., S9ETTEL B., TESCHKE F., QUIJANO-RICO M., BALACESCU A. (1970) - *Major and trace elements in lunar material*. Geochim. Cosmochim. Acta, Proc. Apollo II Lunar Sci. Conf., Vol. 2, 1719-1727.
- WILSON A. D. (1964) - *The sampling of silicate rock powders for chemical analysis*. Analyst, 89, 18-30.
- ZWEIFEL P. F. (1960) - *Neutron self-shielding*. Nucleonics, 18, 174-175.