

Rafał Skupio

*Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

## Wykorzystanie przenośnego spektrometru XRF do pomiarów składu chemicznego skał

Określanie składu chemicznego skał przy pomocy przenośnego spektrometru fluorescencji rentgenowskiej (*X-ray fluorescence*, XRF) jest metodą szybką, a zarazem bardzo dokładną. Badania mogą być przeprowadzane *in situ*, bezpośrednio na rdzeniach wiertniczych, okruchach skalnych lub odsłonięciach. Jest to metoda nieniszcząca, zatem po pomiarach materiał może zostać wykorzystany do dalszych analiz. Możliwość poznania składu chemicznego rdzeni wiertniczych pozwala na szybką ocenę litologiczną przewiercanych warstw oraz jest pomocna przy wyborze prób do badań laboratoryjnych. W niniejszym artykule przedstawiono korelacje laboratoryjnych analiz chemicznych oraz wyników interpretacji ilościowej składu mineralnego (XRD) wraz z pomiarami XRF dla wybranych składników budujących materiał skalny.

Słowa kluczowe: XRF, fluorescencja, badania laboratoryjne, skład chemiczny, litologia, rdzeń, próbki skalne.

### The use of portable XRF spectrometer for measuring the chemical composition of rocks

Determining the chemical composition of the rock samples using the XRF spectrometer (X-Ray Fluorescence) is a very fast and accurate method. Tests can be made (in situ), directly on the drilling cores, rock pieces or outcrops. The method is nondestructive, so after assays the material can be used for further analyses. The opportunity to explore the chemical composition of drilling cores allows a quick lithological assessment of drilled layers and this is helpful during sampling for laboratory testing. This article shows correlations between laboratory chemical analyses and the interpretation of quantitative results of mineralogical composition (XRD) together with XRF measurements, for selected elements building the rock material.

Key words: XRF, fluorescence, laboratory measurements, chemical composition, lithology, core, rock samples.

### Wstęp

Do określania składu chemicznego/mineralnego skał w laboratorium stosuje się wiele metod pozwalających na dokładne szacowanie zawartości poszczególnych składników budujących matrycę skalną. Przykładowymi metodami stacjonarnymi są: dyfrakcja rentgenowska, fluorescencja rentgenowska, spektrometria gamma, spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni oraz metody mikroskopii. Każda metoda ma swoje wady i zalety. W zależności od potrzeb zleceniodawcy dobierane są odpowiednie zestawy analiz, które pozwalają zaoszczędzić czas przy jednoczesnym osiągnięciu jak najlepszych wyników.

Metoda wykorzystująca zjawisko fluorescencji rentgenowskiej pozwala na szacowanie dokładnej zawartości składu

chemicznego skał. Początki jej komercyjnego zastosowania sięgają lat 50. XX wieku [8]. Spektrometry XRF wcześniej wykorzystywano w przemyśle metalurgicznym, w pracach wymagających szybkiego i niezawodnego wykrywania stopów. W tamtych latach urządzenia te były bardzo drogie i duże oraz wymagały obsługi przez wysoko wyspecjalizowanych operatorów [8].

W laboratoriach najczęściej stosowane są stacjonarne spektrometry XRF z technologią WDXRF (*wavelength dispersive X-ray fluorescence*) – wykrywanie pierwiastków następuje na podstawie charakterystycznej długości fali promieniowania rentgenowskiego. Zawartość danego pierwiastka jest określana za pomocą pomiaru intensywności linii jego

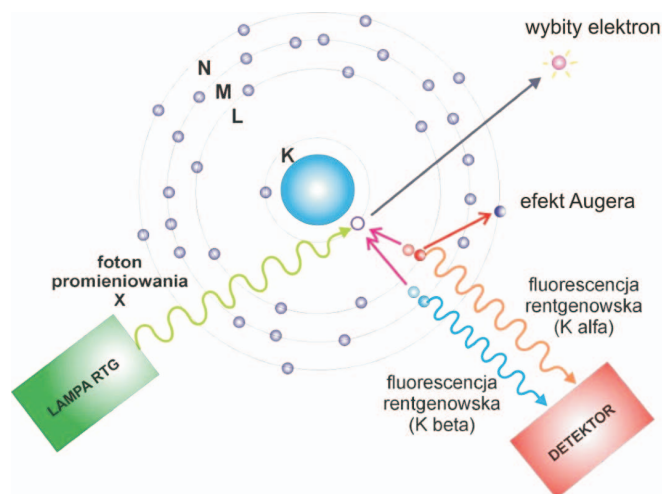
charakterystyki [8]. Niestety są to urządzenia wyłącznie stacjonarne, zatem uniemożliwiają pracę w terenie, bezpośrednio na rdzeniu wiertniczym. Ponadto wymagana jest preparatyka materiału przed wykonaniem analizy (mielenie oraz sprasowanie próbek przed umieszczeniem w spektrometrze).

Badania składu chemicznego w Zakładzie Geofizyki Wiertniczej Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego wykonywane są przy pomocy przenośnego spektrometru XRF S1 TITAN firmy Bruker, z wykorzystaniem dyspersji energii (EDXRF). Aparat został wyposażony w anodę Rh (o maksymalnych parametrach: 50 kV, 100  $\mu$ A, 4 W) i detektor 10 mm<sup>2</sup> X-Flash<sup>®</sup> Silicon Drift Detector (SDD), o typowej rozdzielczości 147 eV dla linii Mn K-alfa [3]. Analiza składu chemicznego odbywa się przy użyciu metody

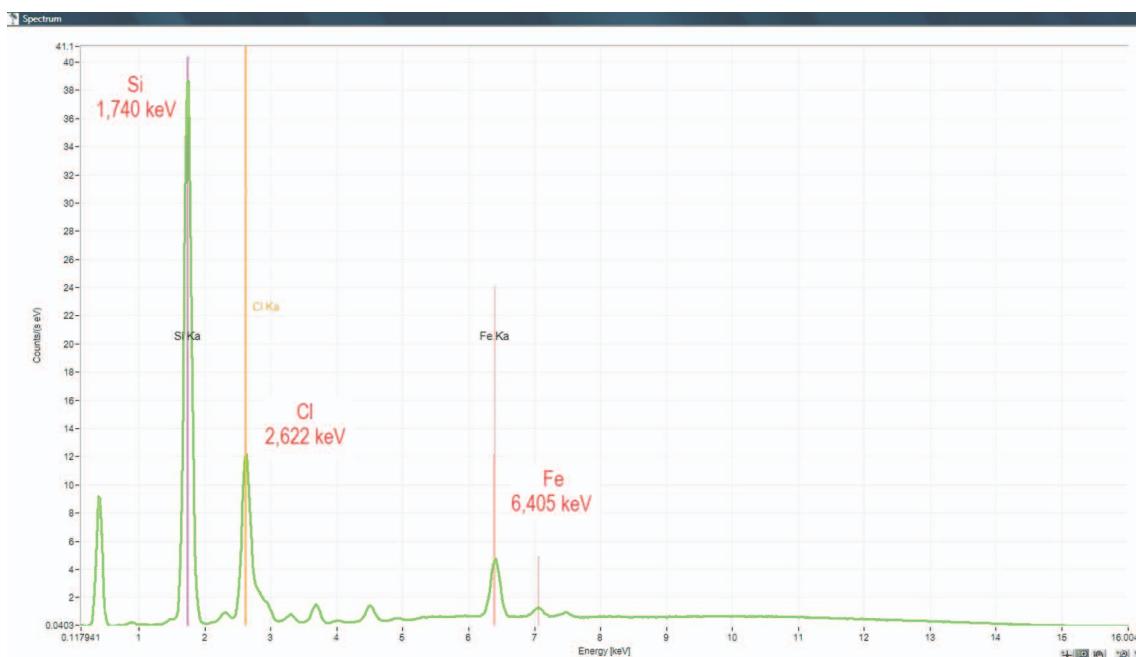
parametrów fundamentalnych, pozwalającej na wykonywanie pomiarów bez konieczności stosowania wzorców [7]. Metoda ta pozwala na szybkie określenie składu chemicznego skał w sposób nieniszczący, co umożliwia wykorzystanie materiału do innych badań [14]. Oprogramowanie stosowane w spektrometrach pozwala na kalibrację, dzięki której można zmierzyć duży zakres pierwiastków. Może być ono specjalnie przeznaczone do różnych działów przemysłu, co pozwala na wykonywanie dokładniejszych pomiarów. Spektrometr, który był wykorzystany do przeprowadzenia badań, jest wyposażony w program GeoChem, dostosowany do analizy pierwiastków występujących w skałach (brak możliwości wykonania dokładnych analiz na innych materiałach – stopach żelaza, płynach, szkle, ceramice).

### Podstawy fizyczne metody i zasada działania spektrometru

Zasada działania spektrometru wykorzystuje zjawisko fluorescencji rentgenowskiej [1]. Najważniejszymi elementami urządzenia są lampa rentgenowska oraz detektor. Obydwa podzespoły współpracują ze sobą, dając natychmiastowe rezultaty. Lampa rentgenowska o dużej energii odpowiada za wybicie elektronów z wewnętrznych powłok elektronowych. Powstałe braki zapelniane są przez elektrony z wyższych powłok w czasie około  $1 \times 10^{-15}$  s, czemu towarzyszy emisja promieniowania rentgenowskiego o charakterystycznej dla danego pierwiastka energii – jest to technologia EDXRF [11]. Przykładowo przejście o nazwie  $K_{\alpha}$  występuje w momencie, gdy elektron zostaje wybity z powłoki K i jest zastępowany elektronem z powłoki L. Przejście  $K_{\beta}$  zachodzi w chwili, gdy dziura, która powstała w powłoce K, jest zapelniana



Rys. 1. Zjawisko fluorescencji rentgenowskiej



Rys. 2. Widmo spektrometryczne pomiaru XRF z zaznaczonymi energiami dla Si, Cl, Fe



posiada zbyt małą gęstość, pomiar nie zostanie rozpoczęty, gdyż urządzenie poda informacje o zbyt małej ilości zliczeń detektora i zablokuje pomiar. Istotnym czynnikiem obniżającym detekcję jest wilgoć lub zawodnienie próbki, więc materiał przed analizą powinien zostać osuszony. Próbka idealna powinna być homogeniczna, sucha oraz posiadać gładką powierzchnię [5].

W przypadku wykonywania pomiarów na próbkach sproszkowanych materiał powinien zostać zmielony do jak najmniejszej frakcji oraz skwartowany, co pozwoli na uzyskanie jednorodnego obszaru pomiarowego. Do badania proszków stosuje się specjalne pojemniki z wymiennym dnem wykonanym z folii polipropylenowej o grubości 6,0 µm. Tego typu folia nie ogranicza energii emitowanej przez próbkę, co jest szczególnie ważne w momencie, gdy użytkownik spodziewa się w próbce magnezu (magnez jest najlżejszym z pierwiast-

ków wykrywanych przez urządzenie, posiada najmniejszą intensywność) – pomiar przez zwykłą folię, która pochłania część energii, nie pozwoli na detekcję tego pierwiastka. Ważne jest, aby proszek był jak najlepiej upakowany w pojemniku, ponieważ zbyt luźne usypanie (za mała gęstość) może zablokować pomiar lub zaniżyć zawartości. Bardzo dobrym rozwiązaniem jest stosowanie pras hydraulicznych do prób sproszkowanych, gdyż zapewniają one odpowiednie upakowanie ziaren, a zatem wysoką gęstość i równą powierzchnię pomiarową. Pastylki powstałe wskutek sprasowania często wymagają dodatku lepiszcza, które pozwoli zachować je w stanie stałym przez dłuższy okres. Zaletą metody pomiarowej na próbkach sproszkowanych jest możliwość pomiaru materiału skwartowanego z większej powierzchni rdzenia oraz porównanie wyników uzyskanych z badań przeprowadzonych na tym samym materiale z innymi analizami.

### Pomiary

Pomiary spektrometrem XRF wykonywane są na próbkach skalnych w różnej postaci. W zależności od ilości materiału, a także od miejsca, w którym mają zostać przeprowadzone badania, dobierana jest odpowiednia metoda przygotowania prób. Pomiary w terenie wykonywane są bezpośrednio na rdzeniach wiertniczych lub odsłonięciach skalnych. W laboratorium często wykonuje się pomiary na preparatach sproszkowanych. Materiał skonsolidowany posiada odpowiednią gęstość i nie wymaga stosowania poprawek. W przypadku materiału sproszkowanego wynik zostaje zaniżony, wymagane jest więc wprowadzenie poprawek na wpływ gęstości, przy użyciu krzywych kalibracyjnych.

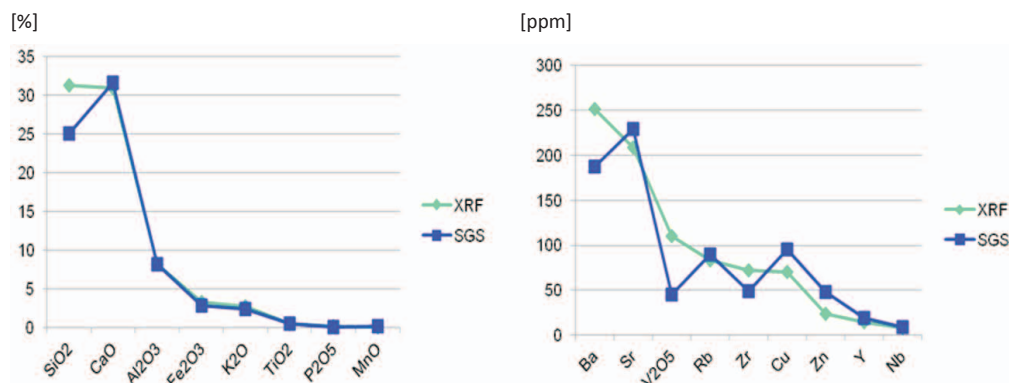
Maksymalny czas pomiaru w omawianym urządzeniu wynosi 300 sekund, natomiast pierwsze wyniki dostępne

są już po kilku sekundach. Czas pomiarowy zależy od interesującej nas dokładności. Cały okres podzielony jest na dwie fazy (dwa interwały czasowe). Pierwsza faza odpowiada za detekcję pierwiastków ciężkich, wyniki o dużej dokładności osiągalne są w czasie około 90 sekund. Napięcie lampy rentgenowskiej w tej fazie wynosi 45 kV, dodatkowo włączany jest filtr (TiAl) odcinający wpływ pierwiastków lekkich. Po przejściu do drugiej fazy napięcie spada do 15 kV – rozpoczyna się pomiar pierwiastków lekkich. Czas pomiarowy powinien być tym razem znacznie dłuższy (zalecane jest 210 sekund). Pierwiastki lekkie z reguły są trudniej wykrywalne z powodu emisji niższej energii, zatem wydłużenie czasu pomiaru pozwala na poprawę statystyki zliczeń detektora.

### Wyniki pomiarów

Otrzymane wyniki eksportowane są do formy tabelarycznej. Pierwiastki główne, te, które najczęściej występują w skałach, zapisywane są w postaci tlenków, a ich udział jest prezentowany w procentach. Pozostałe pierwiastki w większości są przedstawiane w postaci beztlenowej – w razie potrzeby istnieje możliwość przeliczenia ich na tlenki. Poniżej zamieszczono porównanie wyników pomiarowych otrzymanych przy pomocy przenośnego spektrometru

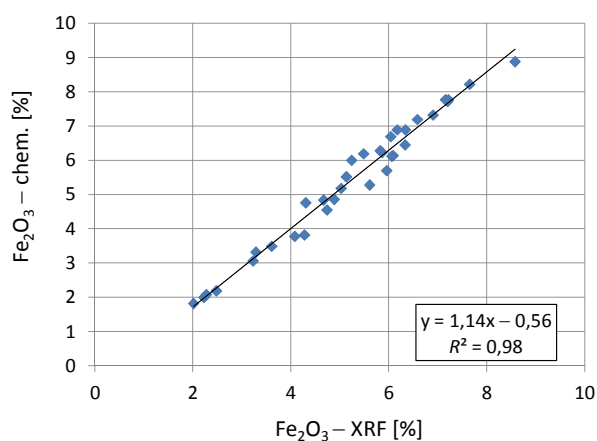
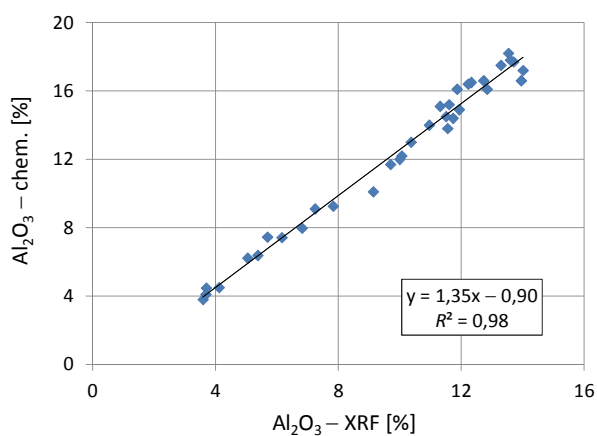
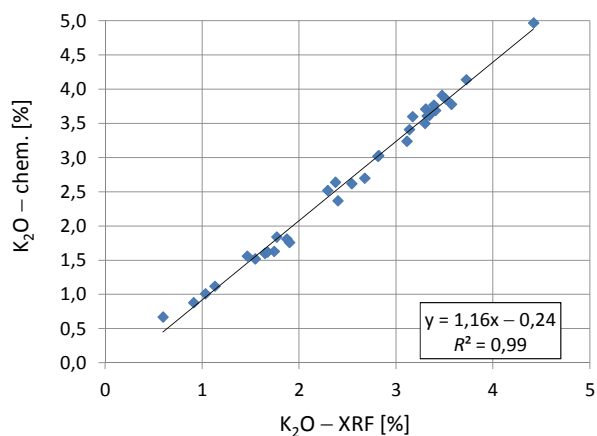
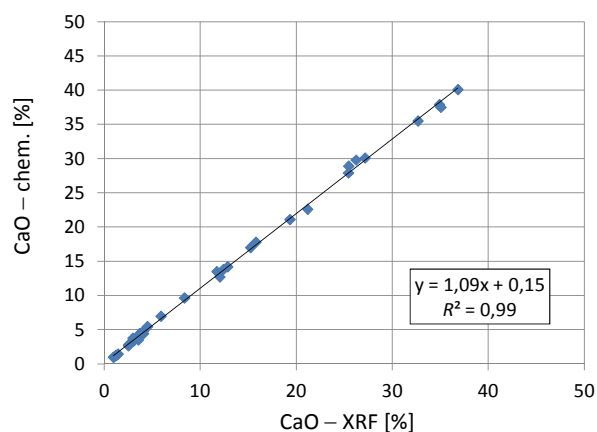
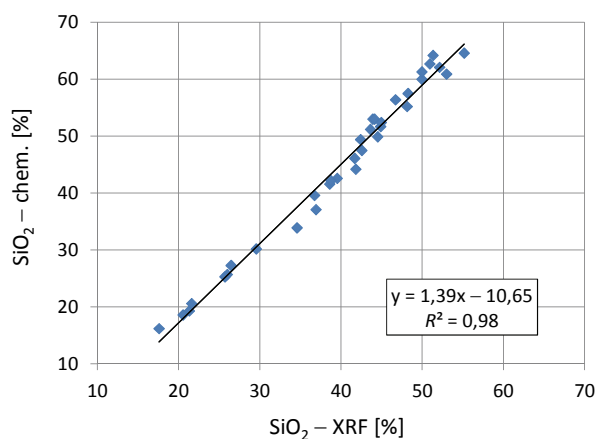
XRF firmy Bruker z rezultatami badań laboratoryjnych wykonanych przez firmę SGS (rysunek 5).



Rys. 5. Wykresy porównawcze badań XRF/SGS



Oba wykresy obrazują wynik pomiaru na jednej próbce sproszkowanego materiału skalnego. Na pierwszym z nich przedstawione są pierwiastki główne, wyniki pomiarów są mocno zbliżone do siebie. Największe odchylenie można zauważyć w przypadku kwarcu ( $\text{SiO}_2$ ) – minerału składającego się z pierwiastków lekkich, których detekcja jest obciążona większym błędem pomiarowym. Drugi wykres prezentuje porównanie pierwiastków ciężkich, które stanowią niewielki procent badanej skały. Większe błędy spowodowane są znacznie mniejszą zawartością tych pierwiastków w analizowanej próbce (skała w ppm).



Rys. 6. Korelacje: XRF / analiza chemiczna – skały wieku sylurskiego

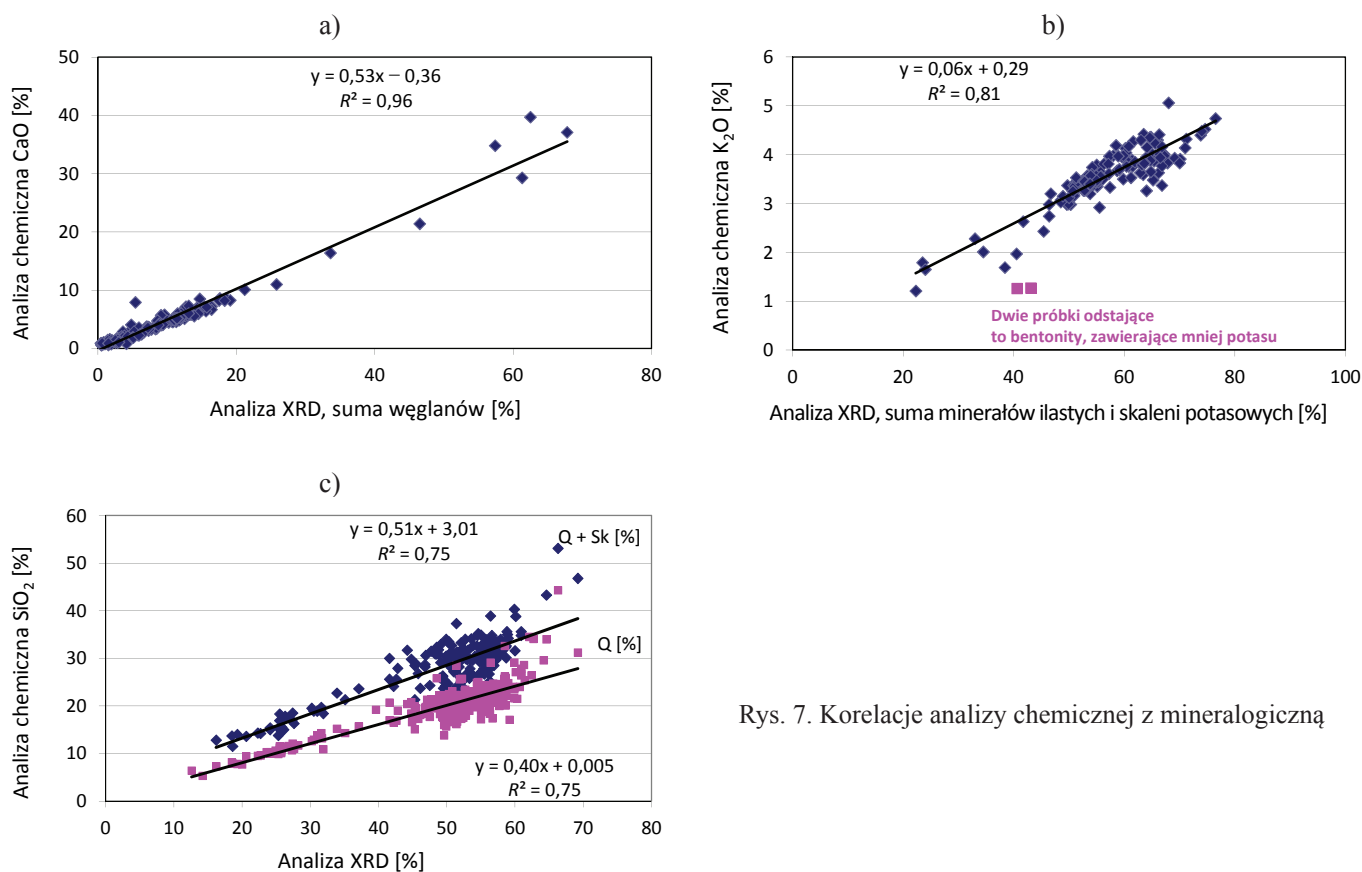
zostały poddane główne pierwiastki budujące minerały charakterystyczne dla skał formacji wieku sylurskiego.

Analiza wykresów pozwala stwierdzić, że zaprezentowane porównania cechują się bardzo wysokim współczynnikiem korelacji. Umożliwia to przeniesienie szybkich, nieniszczących metod pomiarowych w teren. Przedstawione wykresy pozwalają także na wprowadzenie odpowiednich poprawek do wyników otrzymanych w przypadku badań metodą fluorescencji rentgenowskiej na materiale sproszkowanym.

Przenośny spektrometr XRF służy do sporządzenia ogólnej charakterystyki składu chemicznego skał. Na podstawie koncentracji poszczególnych pierwiastków możliwe jest szacowanie innych parametrów petrofizycznych skał. Wyniki przeprowadzonych serii pomiarów z wykorzystaniem spektrometru XRF poddano korelacji z rezultatami analizy mineralogicznej (rysunek 7). Skład mineralny został oszacowany metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Pod uwagę wzięto takie elementy matrycy skalnej jak: węglany, minerały

ilaste, krzemionka. Zawartość węglanów (a) przy pomocy spektrometru XRF szacowana jest na podstawie ilości tlenu wapnia (CaO) w próbce skalnej. Zailenie (b) można określić za pomocą udziału procentowego tlenu potasu (K<sub>2</sub>O), pod warunkiem, że w badanej próbce nie występuje znaczna ilość skaleni potasowych. Na podstawie zawartości kwarcu (SiO<sub>2</sub>) możliwe jest szacowanie kruchości, co ma szczególne znaczenie przy badaniach skał łupkowych (c). Dodatkowo przy pomocy spektrometru można określić zawartość pirytu rozproszonego lub anhydrytu na podstawie ilości siarki oraz oszacować proporcję kalcyt – dolomit na podstawie zawartości Mg/CaO w skałach węglanowych.

Przedstawione wykresy charakteryzują się wysokim współczynnikiem korelacji. Pozwalają na częściową interpretację składu mineralnego skał na podstawie zawartości pierwiastków budujących szkielet mineralny. Szacowanie procentowego udziału poszczególnych pierwiastków metodą fluorescencji rentgenowskiej pozwala na bardzo szybką i dokładną ocenę składu mineralnego skał.



Rys. 7. Korelacje analizy chemicznej z mineralogiczną

### Wnioski końcowe

Wykorzystanie przenośnego spektrometru XRF do pomiaru składu chemicznego skał jest bardzo szybką, a zarazem dokładną metodą. Otrzymane w krótkim czasie wyniki pozwalają na szacowanie takich parametrów jak: skład mine-

ralny, zailenie, kruchość czy zmienność litologiczna. Serie badań wykonywane bezpośrednio na rdzeniach wiertniczych czy odsłonięciach wymagają oględzin miejsc pomiarowych pod względem ich zabrudzenia, zawodnienia, spękań lub

nierówności. Wyeliminowanie niekorzystnych czynników z pewnością poprawi jakość otrzymanych wyników. W przypadku prób zmielonych ważne jest, by zadbać o jak najlepsze upakowanie ziaren w pojemniku. Ponadto należy pamiętać o wprowadzeniu poprawek do wyników końcowych dla najważniejszych pierwiastków budujących szkielet mineralny oraz o przeliczeniu ich na postać tlenkową, co umożliwi porównanie wyników z analizami laboratoryjnymi. Przed-

stawione korelacje udowodniły, że pomimo niewielkich rozmiarów oraz krótkiego czasu pomiarowego urządzenie potrafi przeprowadzić dokładną analizę składu chemicznego skał. Należy jednak pamiętać o braku możliwości pomiaru wszystkich pierwiastków występujących w litosferze. Zaprezentowana metoda pozwala na bardzo dobrą wstępną ocenę składu chemicznego/mineralogicznego skał i może znacznie ułatwić dalszą interpretację badań laboratoryjnych [9].

Prosimy cytować jako: *Nafta-Gaz* 2014, nr 11, s. 771–777

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Modelowanie składu mineralnego skał sylurskich na podstawie analizy chemicznej XRF* – praca INiG na zlecenie MNiSW; nr zlecenia 32/SW/2014, nr archiwalny: DK-4100-32/14.

## Literatura

- [1] Bosco G. L.: *Development and application of portable, hand-held X-ray fluorescence spectrometers*. James L. Waters Symposium 2012 Report. Trends in Analytical Chemistry 2013, vol. 45, pp. 121–134.
- [2] Braziewicz J., Braziewicz E., Chojnacki S., Pajek M., Semaniak J.: *Analiza rentgenowska próbek środowiskowych*. Monitoring Środowiska Regionu Świętokrzyskiego 1994, nr 2, Kielce, Kieleckie Towarzystwo Naukowe, s. 39–46.
- [3] Bruker Corporation, <http://www.bruker.com> (dostęp: lipiec 2014).
- [4] *Bruker – S1 Titan for mining application*. 2012.
- [5] Jansen J. H. F., van der Gaast S. J., Koster B., Vaars A. J.: *CORTEX, a shipboard XRF-scanner for element analyses in split sediment cores*. Marine Geology 1998, vol. 151, pp. 143–153.
- [6] Liangquan G., Ye Z., Yeshun Ch., Wangchang L.: *The Surface Geometrical Structure Effect in in situ X-ray Fluorescence Analysis of Rocks*. Appl. Radiat. Isot. 1998, vol. 49, no. 12, pp. 1713–1720.
- [7] Loubser M., Verryn S.: *Combining XRF and XRD analyses and sample preparation to solve mineralogical problems*. Geological Society of South Africa, September 2008.
- [8] Metalogis, <http://www.metalogis.com> (dostęp: lipiec 2014).
- [9] Ogburn D., Sillar B., Sierra J. C.: *Evaluating effects of chemical weathering and surface contamination on the in situ provenance analysis of building stones in the Cuzco region of Peru with portable XRF*. Journal of Archaeological Science 2012, vol. 40, issue 4.
- [10] Shackley M. S. (Ed.): *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology*. New York, Springer, 2011.
- [11] *Spektroskopia fluorescencji rentgenowskiej (XRF)*. Na podstawie materiałów Wydziału Chemii UJ, <http://korek.uci.agh.edu.pl/priv/Materialy/XRF.pdf> (dostęp: lipiec 2014).
- [12] Wieczorek A.: *Ocena możliwości wykorzystania techniki spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją fali do badania zawartości szkodliwych i kancerogennych metali ciężkich w produktach naftowych*. Nafta-Gaz 2012, nr 10, s. 699–707.
- [13] Zalewska J., Gasior I., Cebulski D., Kiernicki J.: *Opracowanie metodyki pomiarowej określania składu pierwiastkowego skał na podstawie rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej (XRF)*. Praca statutowa Instytutu Nafty i Gazu, Kraków, czerwiec 2006.
- [14] Zhu Y., Weindorf D. C., Zhang W.: *Characterizing soils using a portable X-ray fluorescence spectrometer: 1. Soil texture*. Geoderma 2011, vol. 167–168, pp. 167–177.



Mgr inż. Rafał SKUPIO  
Specjalista inżynierjno-techniczny w Zakładzie Geofizyki Wiertniczej.  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25A  
31-503 Kraków  
E-mail: [rafal.skupio@inig.pl](mailto:rafal.skupio@inig.pl)