



MOŻLIWOŚCI IDENTYFIKACJI PIERWIASTKÓW ZIEM RZADKICH ZA POMOCĄ PODRĘCZNEGO SPEKTROMETRU XRF W RDZENIACH WIERTNICZYCH Z SYENITOWEGO MASYWU EŁKU (OTWÓR EŁK IG 3, NE POLSKA)

POSSIBILITIES OF IDENTIFICATION OF RARE EARTH ELEMENTS BY PORTABLE XRF SPECTROMETERS IN DRILL CORES FROM THE EŁK SYENITE MASSIF (EŁK IG 3 BOREHOLE, NE POLAND)

MAGDALENA PAŃCZYK¹, JAKUB BAZARNIK¹, LESZEK GIRO¹

Abstrakt. Celem badań z użyciem podręcznego spektrometru XRF była ocena zawartości metali ziem rzadkich (REE) występujących w obrębie karbońskiego syenitowego masywu Ełku, usytuowanego w obrębie prekambryjskiego podłoża kratonu wschodnioeuropejskiego. W niniejszym artykule zaprezentowano wyniki analiz chemicznych z użyciem podręcznego spektrometru XRF (p-XRF) dla alkalicznych skał magmowych pochodzących z wiercenia Ełk IG 3. Analizy chemiczne *in situ* rdzenia wiertniczego wykonano z użyciem podręcznego spektrometru XRF Olympus Delta Premium (anoda tantalowa o mocy 4 W i napięciu 50 kV). Warunki pomiaru zoptymalizowano dla wybranych pierwiastków ziem rzadkich, takich jak: Y, La i Ce, jak również dla pierwiastków im towarzyszących (Zr, Hf, Th i U). Nieinwazyjna analiza z użyciem podręcznego spektrometru XRF pozwala na identyfikację stref wzbogaconych w pierwiastki ziem rzadkich i wyznaczenie miejsca pobrania próbek do dalszych szczegółowych badań mineralogiczno-petrograficznych.

Słowa kluczowe: p-XRF, REE, syenitowy masyw Ełku.

Abstract. The main aim of this study is to determine the contents of rare earth metals, using p-XRF, in the Carboniferous Ełk syenite massif that cuts the Precambrian basement of the East European Platform. The paper presents the results of drill core study in the Ełk IG 3 borehole. *In situ* chemical analyses of borehole materials were performed using the portable XRF Olympus Delta 50 Premium spectrometer (4 W Ta anode X-ray tube, 50 kV). Prior to analyses of natural rock samples the spectrometer parameters were optimized for selected rare earth elements, such as Y, La and Ce, as well as other elements, such as Zr, Hf, U and Th. Handheld XRF non-destructive analyses have allowed the identification of anomalies of rare earth elements and places for further detailed petrographic and mineralogical analyses.

Key words: p-XRF, REE, Ełk syenite massif.

WSTĘP

Głównym celem badań z użyciem podręcznego spektrometru XRF była ocena zawartości metali ziem rzadkich (REE) występujących w obrębie późnopaleozoicznej intruzji Ełku, przecinającej prekambryjskie podłoże kratonu wschod-

nioeuropejskiego. Masyw Ełku, przykryty mezozoicznymi i kenozoicznymi skałami osadowymi (600–800 m miąższości), zidentyfikowano na podstawie badań geofizycznych i potwierdzony licznymi wierceniami (fig. 1; np. Ełk IG 1, Ełk

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa, e-mail: magdalena.panczyk@pgi.gov.pl, jakub.bazarnik@pgi.gov.pl, leszek.giro@pgi.gov.pl.

IG 2, Ełk IG 3, Ełk IG 4 i in.; Ryka, 1994; Wybraniec, Cordell, 1994). Ełcki masyw syenitowy^{2, 3}, zajmujący wraz z aureolą fenitową ok. 400 km², jest policykliczną i poligeniczną strukturą pierścieniową (Ryka, 1994). Dominującym typem litologicznym skał występujących w obrębie masywu ełckiego są nefelinowe mikrosyenity przechodzące w odmianę średniokrystaliczną i grubokrystaliczne nefelinowe syenity (Krystkiewicz, Ryka 1994). W obrębie skał stwierdzonych w otworze Ełk IG 2, oprócz nefelinowych syenitów i mikrosyenitów, stwierdzono obecność trachitów. We wszystkich odmianach litologicznych zestaw minerałów skałotwórczych jest bardzo zbliżony – skalenie alkaliczne, albit, nefelin i sodalit, a w przypadku odmian średnio- i grubokrystalicznych – także egiryn. Alkaliczne skały nawierczone w otworze Ełk IG 2 nie uległy intensywnym procesom metasomatyzy; zawierają szerokie spektrum minerałów akcesorycznych, w tym magnetyt, ilmenit, tytanit, apatyt, cyrkon, monacyt, ksenotym i inne. Skały występujące w otworze Ełk IG 3 są znacznie bardziej przeobrażone. Głównym typem litologicznym są grubokrystaliczne, nefelinowe syenity o podobnym składzie minerałów skałotwórczych (skałen potasowy, nefelin, sodalit, analcym, egiryn, podrzędnie amfibole alkaliczne), zawierające różnorodne fluorowęglany REE, czewkinit, britholit, allanit, apatyt, tytanit i pirochlor (Armbrustmacher, Modreski 1994; Pańczyk i in., 2015).

Systematyczne i kompleksowe analizy chemiczne rdzeni wiertniczych z użyciem podręcznego spektrometru XRF nie były do tej pory w Polsce przeprowadzane na tak szeroką skalę, jak w prezentowanej publikacji. Skupio (2014) przedstawił zastosowanie p-XRF dla sylurskich skał osadowych z przykładowego otworu X, natomiast Mikulski i in. (ten tom) przeprowadzili pilotażowe badania skał magmowych z rejonu strefy uskoku Kraków–Lubliniec pod kątem zawartości metali ziem rzadkich dla wybranych interwałów rdzenia wiertniczego.

W obrębie masywu Ełku wykonano systematyczne analizy chemiczne z wykorzystaniem podręcznego spektrometru XRF wszystkich dostępnych rdzeni wiertniczych z tego obszaru (ok. 6000 m bieżących rdzenia). Przeprowadzono ponad 5800 oznaczeń koncentracji wybranych pierwiastków REE, których celem była identyfikacja stref wzbogaconych w metale ziem rzadkich. Punktowe analizy, wykonywane z krokiem pomiarowym co 1 m, obejmowały pomiar stężenia pierwiastków REE, takich jak: La, Ce i Y, a także towarzyszących im pierwiastków śladowych – Zr, Hf, U i Th w obrębie skał magmowych i szcążkowo zachowanej triasowej pokrywy osadowej. W niniejszym artykule zaprezentowano wyniki analiz chemicznych dla alkalicznych skał magmowych i bezpośrednio zlegających triasowych skał klastycznych pochodzących z wiercenia Ełk IG 3 (1225 analiz punktowych w obrębie interwałów rdzenia wiertniczego: skały osadowe – 818–860 m p.p.t.; skały magmowe – 860–2068 m p.p.t.).

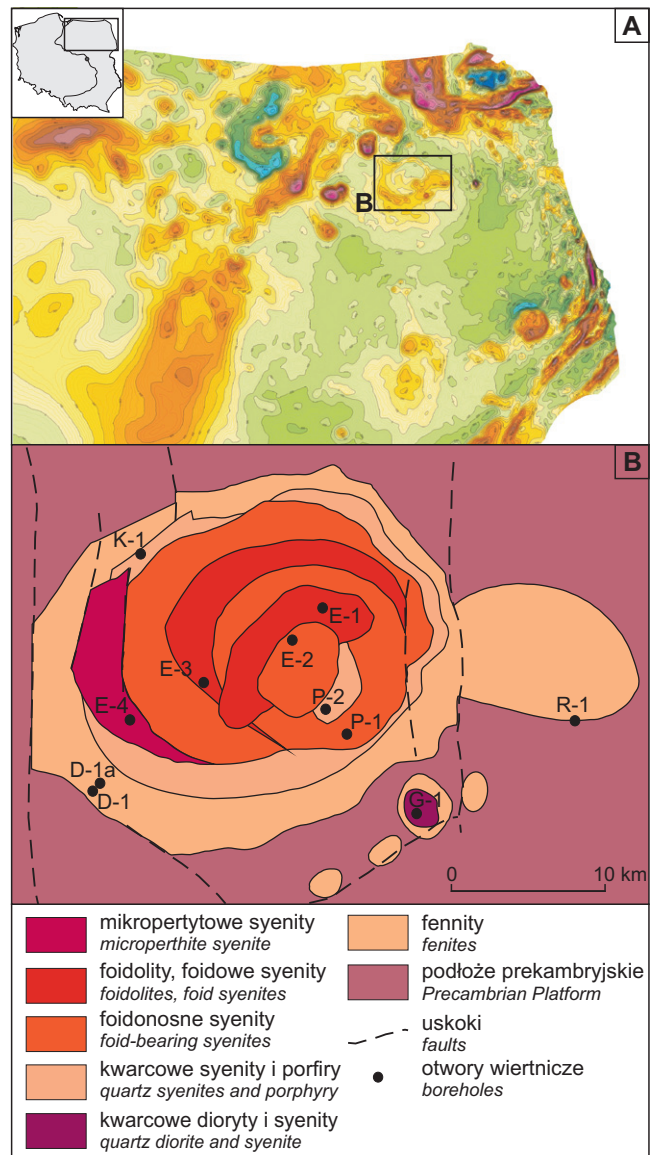


Fig. 1. Mapa lokalizacji syenitowego masywu Ełku

A. Lokalizacja masywu Ełku na tle mapy magnetycznej kratonu wschodnioeuropejskiego (Petecki i in., 2003). **B.** Mapa masywu Ełku na poziomie –750 m (Ryka, 1994, zmodyfikowany). E-1 – Ełk IG 1; E-2 – Ełk IG 2; E-3 – Ełk IG 3; E-4 – Ełk IG 4; G-1 – Grajewo IG 1; K-1 – Klusy 1; D-1 – Drygały IG 1; D-1a – Drygały IG 1a; P-1 – Prostki 1; P-2 – Prostki IG 2; R-1 – Rajgród 1

Location of the Ełk syenite massif

A. Location of the Ełk syenite massif against the background of magnetic map of the East European Craton (Petecki *et al.*, 2003). **B.** Map of the Ełk syenite massif at the level of –750 m (Ryka, 1994, modified). E-1 – Ełk IG 1; E-2 – Ełk IG 2; E-3 – Ełk IG 3; E-4 – Ełk IG 4; G-1 – Grajewo IG 1; K-1 – Klusy 1; D-1 – Drygały IG 1; D-1a – Drygały IG 1a; P-1 – Prostki 1; P-2 – Prostki IG 2; R-1 – Rajgród 1

² Pisownia według „Słownika Petrograficznego” pod redakcją W. Ryki i A. Maliszewskiej (1991). Wydaw. Geol., Warszawa (przypis redakcji).

³ Sjenitowy – zgodnie z zasadami pisowni języka polskiego według „Nowego słownika ortograficznego z zasadami pisowni i interpunkcji” pod redakcją E. Polańskiego (2003). Wydaw. Nauk. PWN, Warszawa (przypis redakcji).

METODY BADAŃ

Analizy chemiczne wykonano w terenie przy użyciu przenośnego spektrometru XRF Olympus Delta 50 Premium. Model ten jest wyposażony w lampę rentgenowską z anodą tantalową o mocy 4 W, napięciu prądu 50 kV i maksymalnym natężeniu 200 μ A oraz w wysokiej rozdzielczości detektor promieniowania rentgenowskiego SDD (*Silicon Drift Detector*) o powierzchni 30 mm². Do badań wykorzystano fabryczny tryb pracy *Soil*, przeznaczony do oznaczania koncentracji pierwiastków występujących w próbkach geologicznych w ilościach śladowych (wyrażonych w ppm). Warunki pomiaru wyznaczono empirycznie na podstawie analiz proszkowych materiałów referencyjnych, standardów laboratoryjnych i analiz skał magmowych o znanym składzie chemicznym, zbliżonym do materiału badawczego. Przed przystąpieniem do prac terenowych przeprowadzono serię analiz z użyciem spektrometrów XRF substancji wzorcowych, w celu ustalenia idealnych parametrów pomiaru (czas analizy, liczba mierzonych punktów w ramach jednej analizy). Zoptymalizowano zarówno czas analiz, liczb pomiarów, jak i liczb zastosowanych programów parametrów wiązki. Zamiast fabrycznie ustawionych trzech programów parametrów wiązki, wybrano jeden, w trakcie pracy którego są mierzone koncentracje La, Ce, Y, Hf, Th, U i Zr. Czas analizy ustalono na 90 s, dodatkowo zwiększając liczbę powtórzeń, aby wykonać analizy w przynajmniej dwóch punktach jednej próbki skalnej. Analiza składu chemicznego

jest wykonywana z obszaru o średnicy ok. 1,5 cm. Przyjęto, że dla prób homogenicznych (drobnoziarnistych, dotyczy skał osadowych) jest przeprowadzany jeden pomiar, a dla prób średnio- i grubokrystalicznych – dwa pomiary, które są uśredniane. Tak ustalone parametry spektrometru pozwoliły na optymalizację jakości otrzymywanych wyników i czasu pracy oraz umożliwiły oznaczanie La, Ce, Y na poziomie rzędu ppm, z błędem pomiaru wynoszącym w przypadku wysokich koncentracji pierwiastka ok. 1%, przy niskich stężeniach znacznie wzrastający nawet do ok. 10%. Wstępne wyniki analiz wykluczyły przydatność oznaczeń neodymu i praeodymu, którego koncentracje, wg producenta, mogą być mierzone. Otrzymane wyniki, nawet dla analizowanych standardów laboratoryjnych, były zawyżone w stosunku do wyników uzyskanych metodą ICP-MS.

Badania były przeprowadzone bezpośrednio w magazynach rdzeni wiertniczych Narodowego Archiwum Geologicznego na przeciętych, równych, świeżych, a także umytych i wysuszonych powierzchniach rdzenia wiertniczego. Przy skróconym trybie pomiaru, ale wykonywanym w dwóch miejscach i uśrednianym, można było przeprowadzić dziennie ok. 60 analiz chemicznych. Ze względu na nieinwazyjny charakter metody, analizowane w terenie próbki można wykorzystać do dalszych szczegółowych badań chemicznych i petrograficzno-mineralogicznych.

WYNIKI

Wyniki analiz chemicznych rdzenia wiertniczego z otworu wiertniczy Ełk IG 3 zestawiono na wykresach koncentracji dla poszczególnych pierwiastków względem głębokości (La, Ce i Y – fig. 2A oraz Th, Zr i Hf – fig. 2B). W obrębie analizowanego rdzenia wiertniczego stwierdzono wzbogacenie w lantan i cer, wyrażające się przez wyraźne maksima i podniesienie tła zarówno w przypadku skał osadowych (trias), jak i magmowych. Liczne niewielkie piki i maksima La i Ce, ale również Th i Y, zaobserwowano w całym interwale skał magmowych (860–2068 m p.p.t.). Wysokie wartości Ce, powyżej 250 ppm, występują w całym profilu. Zawartości Ce i La wykazują wyraźne zróżnicowanie, liczne wysokie piki i maksima w interwałach: 1000–1100 m p.p.t.

(ok. 1040 i 1100 m p.p.t.), 1200–1350 m p.p.t. (ok. 1270 m p.p.t.), 1400–1500 m p.p.t. (ok. 1440 i 1480 m p.p.t.), 1620–1720 m p.p.t. (ok. 1630 i 1660 m p.p.t.) oraz 1780–2050 m p.p.t. (ok. 1780 i 1820 m p.p.t.). Stwierdzono również podniesienie tła dla Y i Th, z licznymi drobnymi pikami, odpowiadającymi energiom emitowanym przez La i Ce. W dolnej części profilu – w interwale 1780–2050 m p.p.t. zaobserwowano pojedyncze piki odpowiadające podwyższonym koncentracjom uranu. Maksymalne zawartości La (2752 ppm) i Ce (3873 ppm) występują na głębokości ok. 1261 m p.p.t. Z podwyższonymi zawartościami La, Ce, Y korelują się wysokie zawartości Hf i Zr, dochodzące nawet do 366 ppm dla hafnu i do 17 507 ppm dla cyrkonu.

DYSKUSJA

Punktowe analizy chemiczne z użyciem podręcznego spektrometru XRF były wykonywane z krokiem pomiarowym co 1 m, co pozwoliło wytypować interwały o podwyższonych zawartościach REE, takich jak La, Ce i Y, a także towarzyszących im pierwiastków śladowych: Zr, Hf, U i Th. Otrzymane wyniki umożliwiły już na etapie prac terenowych:

- wyróżnienie paragenez mineralnych będących nośnikami metali ziem rzadkich;
- selekcję prób do szczegółowych badań chemicznych i petrograficzno-mineralogicznych.

W wierceniu Ełk IG 3 w obrębie całego profilu obserwowane są podwyższone koncentracje lekkich pierwiastków

A

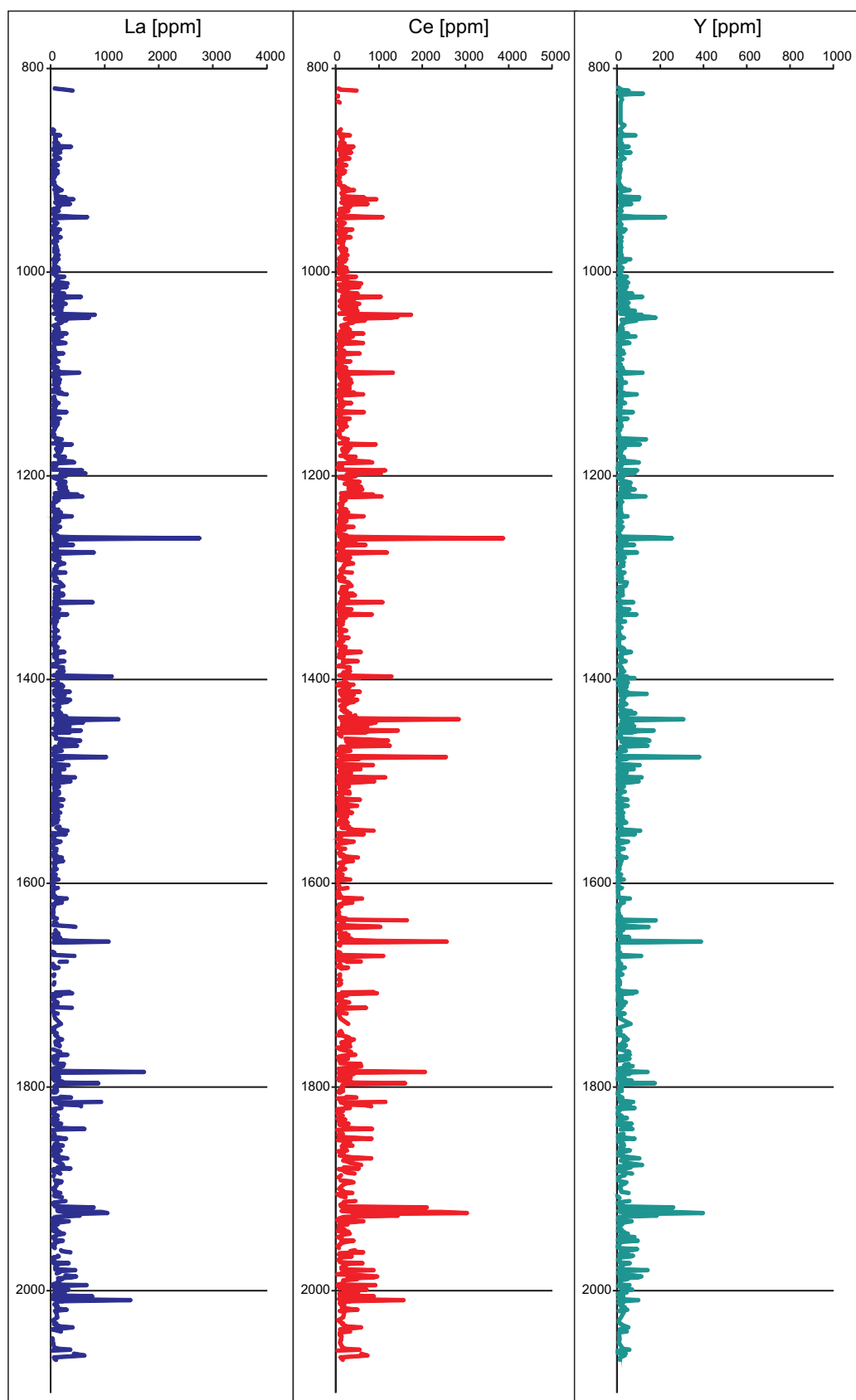
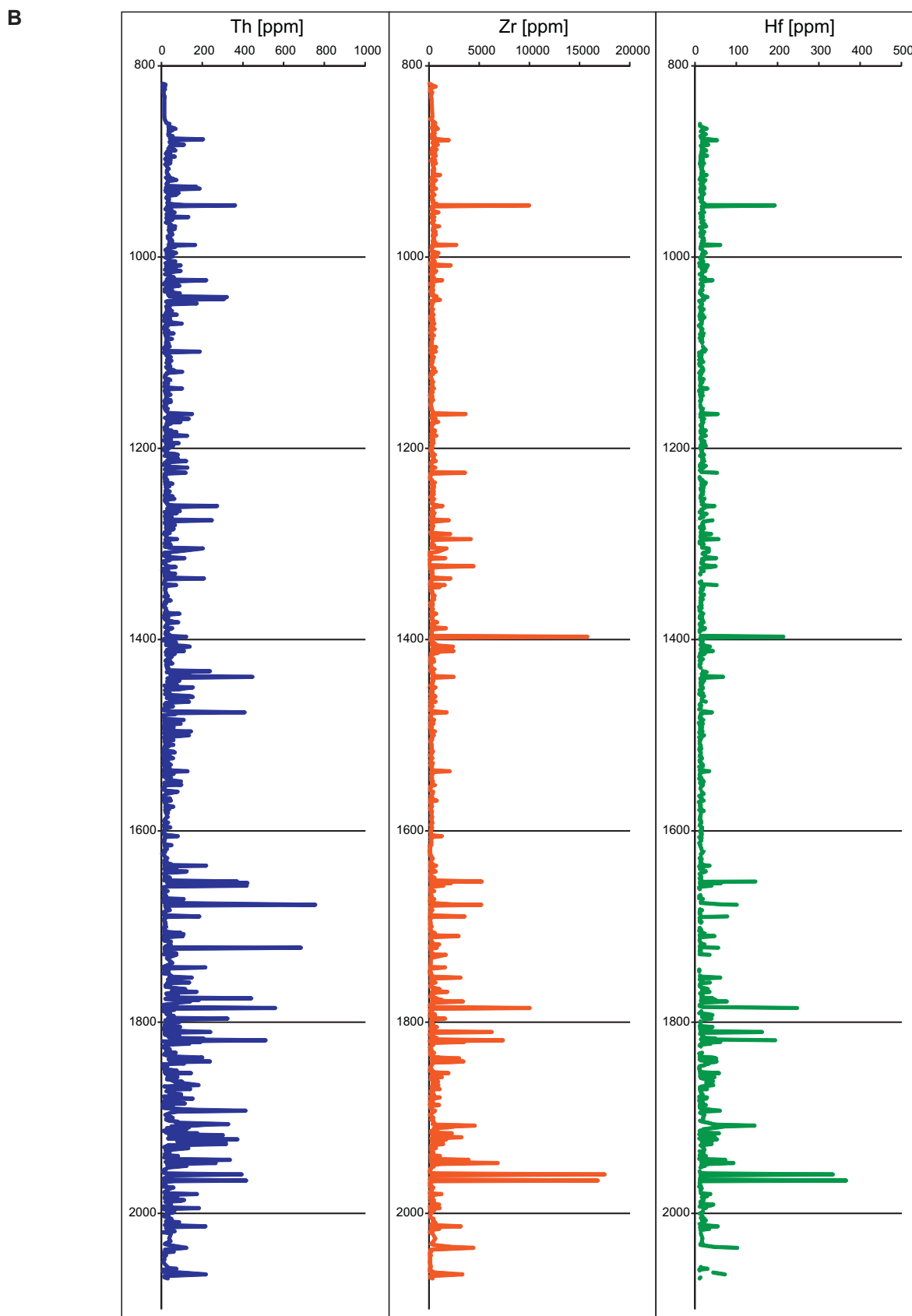


Fig. 2. Wykresy koncentracji pierwiastków śladowych

A – dla lantanu, ceru i itru;

Graphs of the concentration of trace elements

A – for lanthanum, cerium and yttrium;



(p-XRF) względem głębokości (otwór wiertniczy Elk IG 3)

B – dla toru, cyrkonu i hafnu

(p-XRF) versus depth (Elk IG 3 borehole)

B – for thorium, zirconium and hafnium

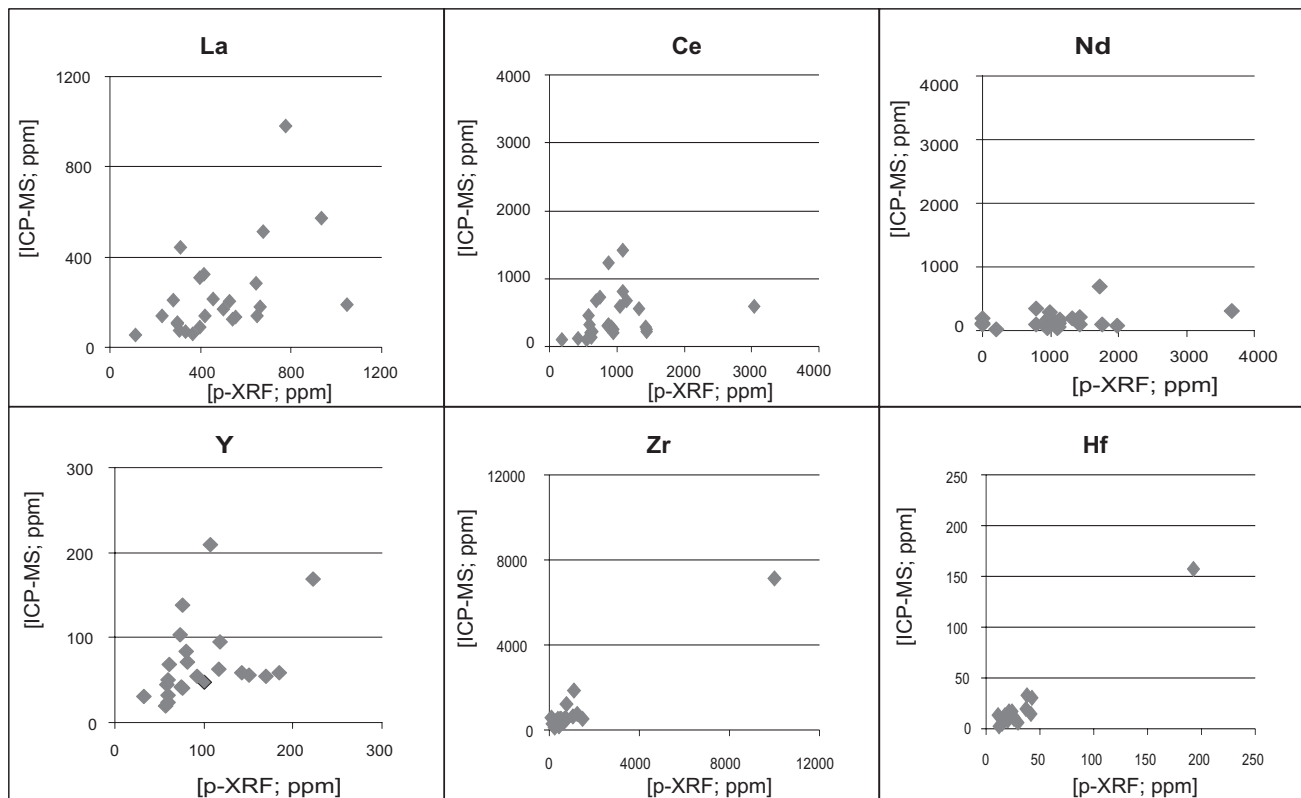


Fig. 3. Wykresy korelacji analiz wykonanych z użyciem p-XRF i metodą ICP-MS

Graphs of the correlation of analyses obtained with use of portable XRF and ICP-MS methods

ziem rzadkich. Otrzymane wyniki są częściowo zgodne z analizami z lat 80. i 90. dla masywu Ełckiego (np. Bareja, Kubicki, 1983; Ryka, 1994). Interwały wyznaczone przez wymienionych autorów dla rdzeni wiertniczych z otworów Ełk IG 3 i IG 4, na podstawie analizy krzywych geofizycznych (promieniowanie gamma), ograniczają się jednak jedynie do skał, gdzie mineralizacji REE towarzyszą podwyższone koncentracje uranu i toru. Wykonane analizy chemiczne z użyciem podręcznego spektrometru XRF umożliwiły wyróżnienie innych stref wzbogacenia w pierwiastki ziem rzadkich, niezwiązanych z mineralizacją U i Th, które wytypowano za pomocą interpretacji geofizyki otworowej.

Porównując wyniki analiz uzyskanych w terenie metodą p-XRF z wynikami analiz próbek sproszkowanych, po ho-

mogenizacji i kwartowaniu, metodą ICP-MS (fig. 3), można zaobserwować dosyć dobrą zgodność otrzymanych wyników. Szczegółowa analiza wykresów pozwala stwierdzić, że otrzymane wyniki charakteryzują się bardzo wysokim współczynnikiem korelacji dla Hf i Zr, średnimi dla La i Ce. Należy podkreślić, że są porównywane analizy punktowe, wykonywane bezpośrednio na rdzeniu wiertniczym, z analizami sproszkowanej i uśrednionej skały. Nieznaczne rozbieżności dla La, Ce i Y wynikają z ich nierównomiernego rozłożenia w całej skale. Bardzo niski współczynnik korelacji stwierdzono dla analiz neodymu. Uzyskane wyniki z użyciem spektrometru p-XRF są wielokrotnie zawyżone. Taką prawidłowość zaobserwowano już na etapie kalibracji urządzenia.

WNIOSKI

1. Przeprowadzone badania mają charakter pionierski. Po raz pierwszy w Polsce wykonano systematyczne, z krokiem pomiarowym co 1 m, analizy chemiczne z użyciem podręcznego spektrometru XRF dla rdzenia wiertniczego o długości dochodzącej do 6 km dla masywu Ełku. Tego typu badania okazały się doskonałym narzędziem przy wyznaczaniu wzbogaconych w pierwiastki ziem rzadkich skał do dalszych szczegółowych badań mineralogiczno-petrograficznych.

2. Otrzymywane w trakcie badań terenowych wyniki mają charakter szacunkowy i obejmują ograniczoną liczbę pierwiastków. Wiarygodne wyniki uzyskano dla La, Ce oraz Y i są one zbliżone do rezultatów analizy metodą ICP-MS, przeprowadzoną w całych, sproszkowanych, zhomogenizowanych skałach. Otrzymane rezultaty dla Nd i Pr były kilkukrotnie zawyżone.

3. Wykonane analizy chemiczne z użyciem podręcznego XRF-u umożliwiają wyróżnienie nowych stref wzbogacenia

w pierwiastki ziem rzadkich, dodatkowych w stosunku do krzywych promieniowania gamma. Wyniki geofizyki otworowej pozwalają bowiem typować jedynie strefy mineralizacji REE, wzbogaconej także w U i Th.

4. Wstępne analizy chemiczne z wykorzystaniem podręcznego spektrometru XRF powinny wejść w zakres standardowych prac dokumentacyjnych nowych otworów wiertniczych.

Podziękowania. Autorzy są wdzięczni dr E. Krzemińskiej za udostępnienie próbek skał alkalicznych, które wykorzystano do kalibracji urządzenia.

Badania wykonano w ramach tematu pt. „Ocena zawartości metali ziem rzadkich (REE) w alkalicznych skałach magmowych kratonu wschodnioeuropejskiego i ich pokrywie osadowej, metodą skanowania XRF rdzeni wiertniczych” finansowanego ze środków Ministerstwa Środowiska w ramach Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej.

LITERATURA

- ARMBRUSTMACHER T.J., MODRESKI P.J., 1994 — Petrology and mineralogy of alkaline rocks from the Elk complex. *W: Geology of the Elk syenite massif (Northeastern Poland)* (red. W. Ryka), 1994. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, **144**: 49–71.
- BAREJA E., KUBICKI S., 1983 — Mineralizacja syenitów ełckich w strefach przeobrażeń metasomatyczno-hydrotermalnych (NE Polska). *Kwar. Geol.*, **27**: 215–223.
- KRYSTKIEWICZ E., RYKA W., 1994 — Petrography of the Elk syenite massif. *W: Geology of the Elk syenite massif (Northeastern Poland)* (red. W. Ryka), 1994. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, **144**: 19–48.
- MIKULSKI S., MARKOWIAK M., SADŁOWSKA K., CHMIELEWSKI A., ZIELIŃSKI G., 2015 — Pilotażowe badania pierwiastków ziem rzadkich w strefie kontaktu bloku małopolskiego z blokiem górnośląskim. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **465**: 77–98.
- PAŃCZYK M., BAZARNIK J., GIRO L., PACZEŚNA J., ZIELIŃSKI G., NAWROCKI J., KRZEMIŃSKA E., ROSO-
- WIECKA O., KRZEMIŃSKI L., 2015 — Ocena zawartości metali ziem rzadkich (REE) w alkalicznych skałach magmowych kratonu wschodnioeuropejskiego i ich pokrywie osadowej, metodą skanowania XRF rdzeni wiertniczych. *Opr. arch., Narod. Arch. Geol. PIG-PIB, Warszawa*. 1–234.
- PETECKI Z., POLECHOŃSKA O., WYBRANIEC S., CIEŚLA E., 2003 — Mapa magnetyczna Polski 1 : 500 000. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- RYKA W., 1994 — Geology and evolution of the Elk syenite massif. *W: Geology of the Elk syenite massif (Northeastern Poland)* (red. W. Ryka), 1994. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, **144**: 85–120.
- SKUPIO R., 2014 — Wykorzystanie przenośnego spektrometru XRF do pomiarów składu chemicznego skał. *Nafta - Gaz*, **14**: 771–777.
- WYBRANIEC S., CORDELL L., 1994 — Geophysical mapping of the Elk syenite massif. *W: Geology of the Elk syenite massif (Northeastern Poland)* (red. W. Ryka), 1994. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, **144**: 11–18.

SUMMARY

The Carboniferous alkaline intrusions, such as the Elk syenite massif, Tajno alkaline-carbonatite complex, or Pisz gabbro-syenite complex, cut the Precambrian basement of the East European Platform. The massifs are covered by Mesozoic and Cenozoic sediments (600–800 m thick) and their boundaries have been defined by extensive geophysical investigations as well as core drillings.

The alkaline rocks from the Elk IG 3 borehole (Elk syenite massif) were investigated as a potential sources for rare earth elements. The main aims of our study is to precisely identify the prospective drill-core intervals within the Elk IG 3 borehole materials.

Detailed and precise *in situ* chemical analyses of borehole materials were performed with use of a portable XRF DELTA 50 Premium spectrometer (4 W Ta anode X-ray tube, 50 kV). The spectrometer parameters were optimized for rare earth elements, such as Y, La and Ce. Handheld XRF non-destructive analyses have allowed the identification of mineralization trends and anomalies in the drill-core material at the ppm level. The XRF analyses were performed for each metre of the drill core. The graph of elemental contents vs. depth in the samples from the Elk IG 3 borehole exhibits high variations; the content of La is in the range between 29 and 2,752 ppm, and of Ce is between 37 and 3,873 ppm.