

Využitelnost terénních rentgenfluorescenčních analyzátorů ke stanovení chemismu cementářských surovin na příkladu velkolomu Mokrá

Usability of field X-ray fluorescence analyzers for determination of the chemistry of cement raw materials – using an example of Mokrá Quarry

JIŘÍ ZIMÁK¹ – KRISTÝNA DALAJKOVÁ¹ – ROMAN DONOČIK² –
PETR KRIST³ – DANIEL REIF³ – JINDŘICH ŠTELCL^{4,5} –
LENKA KOPECKÁ³

¹ Katedra geologie Přírodovědecké fakulty, Univerzita Palackého, tř. 17. listopadu 12, 771 46 Olomouc; jiri.zimak@upol.cz

² Českomoravský cement, a.s., 664 04 Mokrá-Horákov;
roman.donocik@cmcem.cz

³ URGA, s. r. o., Holická 31A, 772 00 Olomouc; urga@urga.cz

⁴ Ústav geologických věd Přírodovědecké fakulty, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno; stelcl@sci.muni.cz

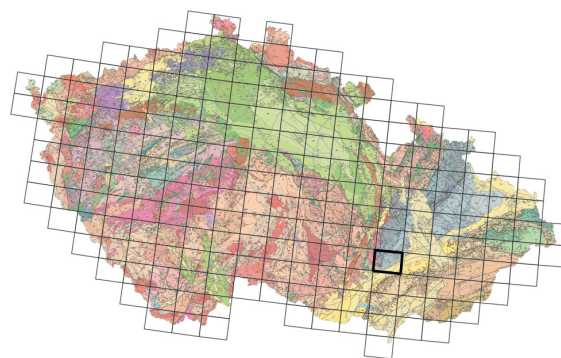
⁵ Katedra biologie Pedagogické fakulty, Masarykova univerzita, Poříčí 7, 603 00 Brno

Key words: XRF-spectrometry, cement raw materials, limestone, shale, Moravian Karst

Summary: Handheld X-ray spectrometers for field analysis have already become devices commonly used in environmental sciences to analyse a relatively broad spectrum of chemical elements, for example, in recent sediments and soils. The article describes the possibility of utilizing such instruments for the evaluation of cement raw materials, using as examples limestone and shale mined in Mokrá quarry in the southern part of the Moravian Karst. Measurement results using the “outdoor” XRF Analyser DELTA PREMIUM (manufactured by Olympus Innov-X Systems, Inc.) were compared with the data obtained from significantly more sensitive and accurate method ICP-OES/MS in Acme Analytical Laboratories Ltd (Vancouver, Canada). This comparison of data has shown that the use of XRF analyzer in “GEOCHEM” mode makes a relatively accurate quantitative determination of Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn and Fe possible in the studied material, using the following procedure.

Measurements by XRF analyzer on essentially flat (fracture) surfaces and surfaces of the cut plates showed that although there are differences in the results of analyses carried out repeatedly under identical conditions on the same areas, the differences are not substantial (Fig. 1). On very rugged surfaces, the measurements are not comparable.

The analyzer was used to determine content of the above ele-



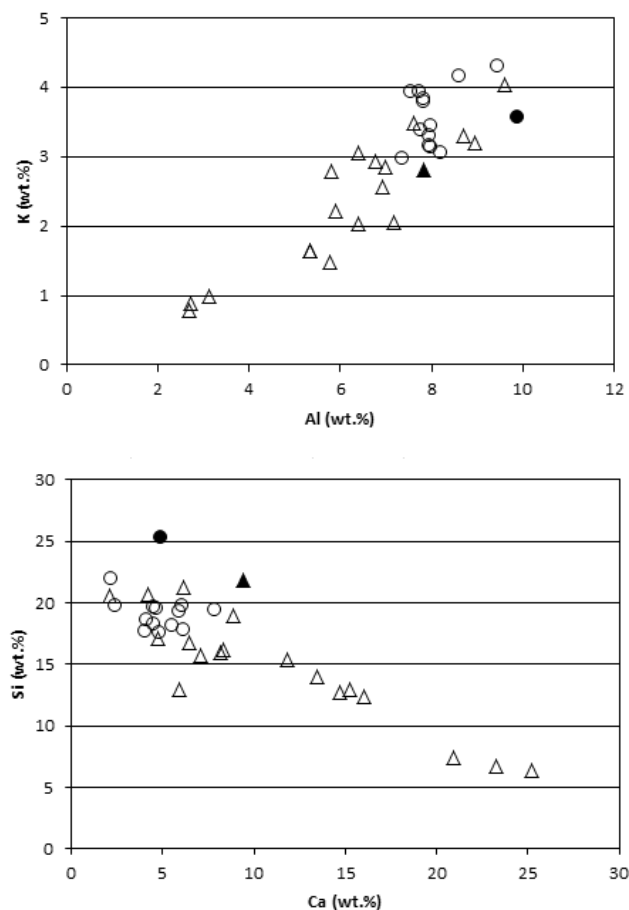
(24-41 Vyškov)

ments in 126 samples of pulverized limestone and shale. Before the measurements, about three grams of “powder” were placed on the circular polyethylene pad (thin foil) and, with a cylinder of about 25 mm diameter, were compressed by hand to the “tablet”, which was transferred to the measurement window of the analyzer together with the foil. In the case of 15 pulverized samples analyzed by ICP-OES/MS method in the Acme laboratories and by the XRF analyzer, differences were found in the element contents determined by both methods. In the case of aluminum, these differences are documented in Fig. 2. A part of the figure is the polynomial function that allows conversion of Al_2O_3 content found by the XRF analyzer to Al_2O_3 found in Acme. Analogous conversions were performed for the following elements: Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Zr, and Pb (coefficient of determination, R^2 , is always very high – 0.981 to 1.000). The contents of other elements determined in the “GEOCHEM” mode were mostly below the detection limit or just above. This is also true of magnesium, which was determined in a concentration of 0.58 to 3.25 wt. % of MgO in the group of samples analyzed in Acme.

The recalculated results of 126 analyzed samples from Mokrá quarry are summarized in Tab. 1, which includes only the elements exceeding 1 wt. % at least in some samples, and also manganese and sulfur. Fundamental differences in the chemistry of limestone and shale are quite evident, as well as the differences between limestones and shales from different strata.

Rentgenfluorescenční (XRF) analytické metody využívají fyzikálních jevů, které jsou vyvolány ozařováním analyzované látky budícím zářením (např. rentgenovým). Toto záření způsobí excitaci elektronů, tedy jejich přechod do vyšších energetických hladin, z nichž se však spontánně vracejí zpět do základního stavu. Návrat elektronu do nižší

energetické hladiny je provázen emisí fotonů, jejichž energie je jednoznačně určena druhem chemického prvku a také energetickými hladinami, mezi nimiž se přechod elektronu uskutečnil. Proto se vyzářované záření označuje jako charakteristické rentgenové záření. Analýzou rentgenového záření vznikajícího uvedeným způsobem lze zjistit

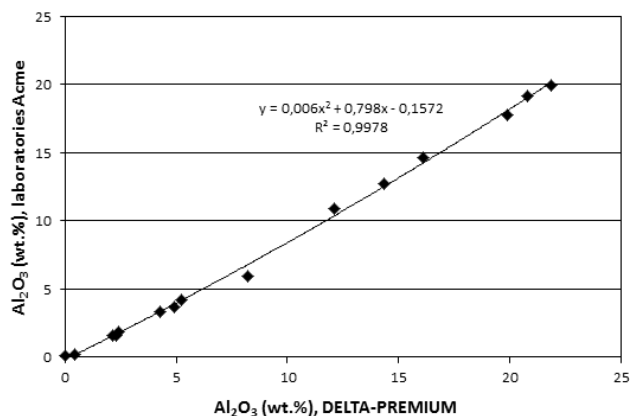


Obr. 1. Obsahy Ca, Si, Al a K stanovené XRF analyzátořem DELTA PREMIUM na dvou vzorcích břidlice (prázdné kroužky a prázdné trojúhelníky) a složení obou vzorků na základě výsledků analýz prášků a jejich přepočtu v textu popsanou metodou (plné symboly odpovídající geometrie).

Fig. 1. The contents of Ca, Si, Al, and K determined by the XRF analyzer DELTA PREMIUM on two samples of shale (open circles and open triangles) and the composition of both samples based on the results of analysis of powders and their recalculation by the method described in the text (filled symbols of corresponding geometry).

kvantitativní podíl jednotlivých chemických prvků ve zkoumaném vzorku, avšak s výjimkou prvků s nízkými protonovými čísly. Rentgenfluorescenční analyzátořy jsou konstruovány nejen jako laboratorní přístroje, ale i jako přístroje použitelné pro provádění analýz v terénu, přímo na výchozu horniny nebo na povrchu půdy, například při environmentálních studiích (Bernick – Campagna 1995, Bernick et al. 1995, Clark et al. 1999, Geršl – Kněsl 2009, Radu – Diamond 2009). Z citovaných prací a řady dalších je zcela zřejmé, že obsahy prvků stanovené terénními rentgenfluorescenčními analyzátoři je nutno korigovat na základě hodnot získaných laboratorními metodami.

Zkušenosti s využitím ručního „outdoorového“ rentgenfluorescenčního analyzátořu DELTA PREMIUM (výrobce Olympus Innov-X Systems, Inc.) při sledování chemismu hornin ve velkolomu Mokrý jsou shrnuty v tomto článku, který upozorňuje na přednosti i nedostatky analyzátořů tohoto typu a poskytuje rady umožňující jejich lepší



Obr. 2. Obsah Al₂O₃ (hmot. %) v horninách z velkolomu Mokrý, stanovený pomocí XRF analyzátořu DELTA PREMIUM a v Acme Analytical Laboratories Ltd. (Vancouver).

Fig. 2. The contents (wt.%) of Al₂O₃ in rocks from Mokrý quarry determined by the XRF analyzer DELTA PREMIUM and in the Acme Analytical Laboratories Ltd. (Vancouver).

využití při hodnocení nerostných surovin, ale samozřejmě i v jiných oblastech.

Ve velkolomu Mokrý v jižní části Moravského krasu jsou těženy vápence a břidlice na výrobu cementu, vápna a také suchých omítkových a maltovinových směsí. Těžné horniny náležejí ke čtyřem souvrstvím – macošskému, líšeňskému, březinskému a rozstáňskému (např. Rez 2010). Macošské souvrství je ve velkolomu Mokrý reprezentováno pouze vilémovickými vápenci, líšeňské souvrství křtin-skými vápenci a hádsko-říčskými vápenci, v nichž se často střídají karbonátové vrstvy (desky nebo lavice) s vrstvami břidličnými (siliciklastickými). Březinské souvrství je tvořeno převážně jílovými nebo prachovými břidlicemi s vložkami vápenců. Rozstáňské souvrství je ve velkolomu Mokrý zastoupeno jílovými a prachovými břidlicemi.

Metody a výsledky

Ve velkolomu Mokrý byl odebrán soubor 126 vzorků reprezentujících všechny v současnosti těžené typy vápenců a břidlic. Část každého vzorku (cca 500 g) byla rozdrčena ve svěráku na drobné kousky a následně rozemleta v planetovém mlýnku. K provedení analýz metodou ICP-OES/MS byla potřebná část rozemletého vzorku ručně rozetřena v achátové třecí misce na analytickou jemnost.

Metodou ICP-OES/MS v Acme Analytical Laboratories Ltd (Vancouver, Kanada) byl v patnácti vzorcích stanoven relativně velmi přesně obsah makroelementů a řady stopových prvků, včetně všech uvedených v následujícím odstavci (analýzy byly provedeny v roce 2008, uvedené laboratoře jsou nyní začleněny do společnosti Bureau Veritas).

Největší objem analytických prací byl realizován v laboratořích firmy URGA Olomouc pomocí XRF analyzátořu DELTA PREMIUM (www.urga.cz). Tento přístroj je použitelný jak pro měření v terénu, tak i jako přístroj laboratorní (zejména pokud je doplněn stativem). V režimu „GEOCHEM“ nám dále uvedeným postupem umožnil po-

Tabulka 1. Obsahy vybraných prvků v hlavních typech cementářských surovin ve velkolomu Mokrá (v hmot. %, celkové železo uvedeno jako Fe₂O₃, XRF analyzátor DELTA PREMIUM)Table 1. The contents of selected elements in the main types of cement raw materials in Mokrá quarry (in wt.%, total iron is presented as Fe₂O₃, XRF analyzer DELTA PREMIUM)

	Macocho Formation		Líšeň Formation		Březina Formation	
	limestone (n = 34)		limestone (n = 53)		limestone (n = 12)	
	range	average	range	average	range	average
CaO	48.94–60.04	54.38	25.59–57.70	46.81	43.88–58.50	50.89
SiO ₂	0.36–8.60	1.67	0.86–46.59	11.91	3.16–16.60	5.92
TiO ₂	< 0.07–0.19		< 0.07–0.45		< 0.07	
Al ₂ O ₃	< 0.06–3.78	0.61	< 0.06–8.76	2.05	0.15–0.96	0.53
Fe ₂ O ₃	0.05–0.39	0.16	0.10–3.87	0.94	0.19–2.85	1.59
MnO	< 0.01–0.03	0.01	< 0.01–0.46	0.05	0.01–0.25	0.10
K ₂ O	< 0.03–1.05		< 0.03–3.08	0.52	< 0.03–0.04	
P ₂ O ₅	< 0.07–1.41		< 0.07–4.01		< 0.07–0.10	
S	< 0.03		< 0.03–0.66	0.08	0.03–0.39	0.11

	Líšeň Formation		Březina Formation		Rozstání Formation	
	shales (n = 13)		shales (n = 8)		shales (n = 6)	
	range	average	range	average	range	average
CaO	2.61–26.16	16.73	3.14–13.20	7.17	< 0.50–3.15	1.60
SiO ₂	35.46–54.92	45.45	46.76–64.28	53.08	55.98–73.55	61.39
TiO ₂	< 0.07–0.90		0.74–1.28	0.94	0.51–0.92	0.75
Al ₂ O ₃	0.37–18.70	12.19	14.78–21.62	18.18	10.37–20.17	16.02
Fe ₂ O ₃	0.40–5.92	3.81	4.33–8.45	5.86	3.93–7.83	6.60
MnO	< 0.01–0.46	0.03	0.01–0.04	0.02	0.09–0.19	0.13
K ₂ O	< 0.03–4.40	3.08	3.37–4.64	4.15	1.19–4.19	2.94
P ₂ O ₅	< 0.07–0.99	0.15	0.07–0.16	0.12	0.10–0.18	0.13
S	< 0.03–1.78		< 0.03–0.03		< 0.03–0.09	0.15

měrně přesné kvantitativní stanovení Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn a Fe, je však určen i ke stanovení dalších prvků. Rozměr plochy, na níž bylo měření prováděno, činí cca 1 cm²; doba měření vzorku byla vždy 180 sekund, napětí zdroje záření 40 kV.

Měření XRF analyzátozem DELTA PREMIUM na horninových vzorcích prokázala, že mezi výsledky analýz provedených opakovaně za identických podmínek na zcela shodné ploše sice existují rozdíly, avšak bez zásadnějšího významu. Příkladem jsou výsledky sedmi měření na rovné (řezné) ploše vápence (karbonátové desky kalciturbiditu), jimiž bylo stanoveno 35,8–36,5 hmot. % Ca, 1,1–1,6 hmot. % Si, 0,3–0,5 hmot. % Al a 0,03–0,06 hmot. % K. I v případě hornin, které se při makroskopickém hodnocení jeví jako homogenní, lze měřením na lomených plochách na různých místech vzorku zjistit rozdílné obsahy konkrétního prvku. To může souviset jak s morfologií měřeného povrchu, tak s makroskopicky neodhalitelnou nehomogenitou horniny. Vliv morfologie povrchu je patrně méně významný, v případě některých prvků je však zřejmé, že na rovných plochách (byly použity i nařezané destičky) jsou jejich stanovené koncentrace nižší než na plochách nerovných. Nutno poznamenat, že na velmi členitých površích nejsou měření

realizovatelná. Výsledky stanovení obsahů Al, K, Ca a Si na plochách břidličnatosti dvou rozdílných vzorků vápnité siltové břidlice znázorňuje obr. 1. Prázdnými kroužky jsou prezentovány výsledky jednotlivých měření na břidlici s relativně nízkým obsahem Ca, plným kroužkem je vyjádřen obsah sledovaných prvků v celém horninovém vzorku stanovený níže popsanou metodou (obsah Ca 4,9 hmot. % odpovídá cca 12 % kalcitu v hornině). Druhý vzorek (trojúhelníčky) reprezentuje břidlici se zhruba dvojnásobným obsahem karbonátu (9,4 hmot. % Ca, 24 % kalcitu), v níž jsou již makroskopicky patrné laminy a tenké pásy s rozdílným poměrem siliciklastické a karbonátové složky. Látkové nehomogenitě horniny odpovídají široké intervaly obsahů Al, K, Ca a Si, zjištěné měřením na osmnácti různých plochách (obr. 1).

Pomocí analyzátozem DELTA PREMIUM v režimu „GEOCHEM“ byl stanoven obsah již výše uvedených prvků ve 126 rozemletých vzorcích. Před měřením byly zhruba tři gramy „prášku“ umístěny do středu kruhové podložky (fólie) z polyetylenu a pomocí válečku o průměru cca 25 mm byl vzorek tlakem ruky stlačen do „tablety“, která byla i s podložkou přemístěna na měřicí okénko přístroje.

U patnácti rozemletých vzorků, analyzovaných jak metodou ICP-ES/MS v laboratořích Acme, tak pomocí XRF analyzátoru DELTA PREMIUM, byly zjištěny rozdíly v obsazích stanovených oběma metodami. V případě hlínku jsou tyto rozdíly dokumentovány na obr. 2, součástí obrázku je polynomiální funkce, umožňující přepočítání obsahu Al_2O_3 zjištěného XRF analyzátozem na obsah Al_2O_3 stanovený v Acme. Analogické přepočty bylo možno provést u těchto prvků: Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Zr a Pb (koeficient determinace R^2 je vždy velmi vysoký – 0,981 až 1,000). Obsahy ostatních prvků stanovených v modu „GEOCHEM“ byly převážně nižší než detekční limit nebo blízko nad ním. To platí také o hořčíku, jenž byl v souboru vzorků analyzovaných v Acme stanoven v koncentraci 0,58–3,25 hmot. % MgO. Přepočtené výsledky analýz všech 126 vzorků z velkolomu Mokrý jsou sumarizovány v tab. 1, do níž byly zařazeny jen prvky s obsahy alespoň v některých vzorcích nad 1 hmot. % a také mangan a síra. Zásadní rozdíly v chemismu vápenců a břidlic jsou zcela evidentní, stejně jako rozdíly mezi vápenci či břidlicemi z různých souvrství.

Závěr

Rentgenfluorescenční analyzátor DELTA PREMIUM pracující v režimu „GEOCHEM“ je primárně určen pro terénní stanovení poměrně širokého spektra chemických prvků v horninách nebo půdách. Výsledky terénních měření jsou zatíženy chybami, které mají původ v reliéfu analyzovaných povrchů, případně v jejich znečištění. Pro některé účely však může být přesnost v terénu získaných dat zcela dostačující. Na základě těchto měření lze například alespoň přibližně zjistit chemismus cementářské suroviny nebo vybrat z geochemického hlediska zajímavé partie k dalšímu laboratornímu výzkumu. Nespornou výhodou terénních měření je jejich malá časová náročnost (celková doba měření může být např. 3 minuty).

Rentgenfluorescenční analyzátor DELTA PREMIUM lze využít i jako laboratorní přístroj. Je však podstatné, že detekční limity pro jednotlivé prvky jsou výrazně vyšší ve srovnání se špičkovými laboratorními XRF ana-

lyzátozem (ty jsou ale podstatně dražší). Při studiu vápenců a břidlic z velkolomu Mokrý bylo ověřeno, že v laboratorních podmínkách poskytují nejlepší výsledky měření prováděná na rozpráškovaných horninových vzorcích. Zjištěné koncentrace jednotlivých prvků je však nutno korigovat na základě výsledků analýz standardů, pořízených z hornin obdobného charakteru. Investice do vlastních standardů se rozhodně vyplatí a ve vztahu k ceně analyzátozem není příliš vysoká (náklady na provedení analýz námi připravených standardů hornin z velkolomu Mokrý renomovanou firmou odpovídaly jen zhruba 2 % prodejní ceny analyzátozem). V literatuře lze najít návody na přípravu vlastních standardů, a to například i pro karbonátové horniny (Śliwiński et al. 2012). Pro většinu uživatelů terénních rentgenfluorescenčních analyzátozem se však námi doporučovaný postup jeví jako výhodnější – nevyžaduje vlastní laboratorní zázemí a je finančně méně náročný.

Literatura

- BERNICK, M. B. – CAMPAGNA, P. R. (1995): Application of field-portable X-ray fluorescence spectrometers for field-screening air monitoring filters for metals. – *J. Hazard. Mater.* 43, 91–99.
- BERNICK, M. B. – KALNICKY, D. J. – PRINCE, G. – SINGHVI, R. (1995): Results of field-portable X-ray fluorescence analysis of metal contaminants in soil and sediment. – *J. Hazard. Mater.* 43, 101–110.
- CLARK, S. – MENRATH, W. – CHEN, M. – RODA, S. – SUCCOP, P. (1999): Use of a field portable X-ray fluorescence analyzer to determine the concentration of lead and other metals in soil samples. – *Ann. Agric. Environ. Med.* 6 (1), 27–32.
- GERŠL, M. – KNĚSL, I. (2009): Validace terénního rentgen-fluorescenčního spektrometru pro potřeby analýzy půd, říčních sedimentů a suspendované hmoty. – *Geol. Výzk. Mor. Slez.* 16, 126–130.
- RADU, T. – DIAMOND, D. (2009): Comparison of soil pollution concentrations determined using AAS and portable XRF techniques. – *J. Hazard. Mater.* 171, 1168–1171.
- REZ, J. (2010): Strukturálně-geologický vývoj jižní části Moravského kraje. Disertační práce. – MS Přírodověd. fak. Masaryk. univ. Brno.
- ŚLIWIŃSKI, M. G. – SPALETA, K. J. – MEYER, F. J. – HUTTON, E. M. – NEWBERRY, R. J. – TRAINOR, T. P. – SEVERIN, K. P. – WHALEN, M. T. (2012): Making low concentration in-house pressed pellet trace element standards for carbonate rock analyses by WD-XRF. – *Chem. Geol.* 298–299, 97–115.
- www.urga.cz (cit. 5-2-2015)