

Metodyka określania koncentracji pierwiastków promieniotwórczych frakcji pylastej wydzielonej z przedkarpaccich utworów mioceńskich

Methodology for defining the concentration of radioactive elements in the silt fraction separated from Carpathian Foredeep Miocene formations

Skupio Rafał, Łykowska Grażyna

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Badania zostały przeprowadzone na siedmiu próbkach skał mioceńskich pobranych z rdzenia wiertniczego. Wybrany materiał reprezentował piaskowce, mułowce oraz iłowce. Głównym celem pracy było wydzielenie frakcji pylastej (silt) i określenie jej wpływu na poziom radioaktywności skał miocenu zapadliska przedkarpacciego. W badaniach została wykorzystana metoda wydzielenia frakcji pylastej opracowana w Zakładzie Geofizyki Wiertniczej INiG – PIB. Do określenia wielkości siltu wykorzystano klasyfikację Wentwortha, przyjmując jego zakres od 4 μm do 63 μm . Wytypowany materiał skalny przygotowywany był wieloetapowo z zastosowaniem metod zamrażania, przesiewania, wirowania i sedimentacji. W celu określenia typu skał i ich własności wykonano badania pomocnicze, w tym analizy mineralogiczne XRD, chemiczne XRF oraz pomiary gęstości właściwej. Dla określenia zawartości naturalnych pierwiastków promieniotwórczych przeprowadzono szereg badań radiometrycznych. Analizy wykonano na niewielkiej liczbie prób z powodu ich długotrwałego przygotowywania oraz ograniczonej dostępności materiału. Wiarygodne wyznaczenie parametrów poszczególnych frakcji ziarnowych wymagało weryfikacji i udoskonalenia zastosowanych metod badawczych. Pomiary radiometryczne określające naturalną zawartość potasu ^{40}K , uranu ^{238}U oraz toru ^{232}Th wykonano w aparaturze RT-50, wyposażonej w trzyczalowy kryształ NaI(Tl). W pierwszej kolejności przeprowadzono standardowe analizy wysuszonych i skruszonych próbek iłowców, mułowców i piaskowców mioceńskich. Kolejne pomiary wykonano na wydzielonej frakcji siltowej oraz – w przypadku jednej próbki – także na pozostałych frakcjach (ilastej i piaszczystej). W tym wypadku analizy prowadzone były wielokrotnie z zastosowaniem nowej procedury umożliwiającej wyznaczenie pierwiastków promieniotwórczych w próbkach o niskiej masie. Wyniki pracy pozwoliły na przybliżone określenie naturalnej promieniotwórczości gamma frakcji pylastej (siltu). Istotnym wnioskiem z pracy jest to, że sam silt nie jest bardziej promieniotwórczy od pozostałych składników skały. W pracy podjęto również próbę określenia wpływu zawartości minerałów ciężkich na naturalną promieniotwórczość badanych skał. W tym celu z próbek skał odseparowano minerały o gęstości powyżej 2,85 g/cm^3 i ponownie przeprowadzono serię analiz. Otrzymane wyniki były minimalnie zaniżone, jednak na tyle zbliżone do uzyskanych na próbkach przed separacją, że można wyciągnąć wniosek o braku wpływu minerałów ciężkich na całkowitą radioaktywność skał w badanym rejonie.

Słowa kluczowe: silt, promieniowanie gamma, miocen, naturalna promieniotwórczość skał, radiometria.

ABSTRACT: The research was performed on seven samples of Miocene rocks collected from the core. The selected material was represented by sandstones, mudstones and claystones. The main goal of the work was to separate the silt fraction and to determine its impact on the level of radioactivity of the Miocene rocks of the Carpathian Foredeep. In this study, the silt fraction separation method developed in the Well Logging Department of INiG – PIB was used. Wentworth classification was used to determine the size of the silt, assuming its range from 4 to 63 μm . The selected rock material was prepared in several stages using the methods of freezing, sieving, centrifugation and sedimentation. Additional tests, including mineralogical XRD, chemical XRF and matrix density measurements were performed to determine the rock types and their properties. A number of radiometric tests were performed to determine the content of natural radioactive elements. The analyses were carried out on a small number of tests because of their long preparation and limited material availability. Reliable determination of the parameters of individual grain fractions required verification and improvement of the applied research methods. Radiometric measurements determining the natural content of potassium ^{40}K , uranium ^{238}U and thorium ^{232}Th were carried out in the RT-50 equipped with a three-inch NaI(Tl) crystal. In the first place, standard analyses were conducted for dried and crushed samples of Miocene claystones, mudstones and sandstones. Further measurements were made on the separated silt fraction and in the case of one sample, also on the remaining fractions (clay and sand). In this case, the analyses were carried out repeatedly using a new procedure enabling the determination of radioactive elements in low-mass samples. The results of the work allowed approximate determination of the natural gamma radioactivity of the silt. An important conclusion is that, silt is no more radioactive than the other

Autor do korespondencji: G. Łykowska, e-mail: grazyna.lykowska@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji 11.05.2020 r. Zatwierdzono do druku: 21.09.2020 r.

components of the rock. This paper also attempted the estimation of the impact of heavy mineral content on the natural radioactivity of the Miocene rocks. For tests purpose, minerals with a density above 2.85 g/cm^3 were separated from the rock samples and a series of analyses were carried out once again. The obtained results were minimally understated but close enough to the samples before separation. It can be concluded that the heavy minerals in the tested samples do not affect the total radioactivity of the rocks in the research area.

Key words: silt, gamma ray, Miocene, natural radioactivity in rocks, radiometry.

Wstęp

Utwory miocenu zapadliska przedkarpackiego wykształcone są w postaci serii naprzemianległych warstw mułowców i iłowców, wśród których obecne są również warstwy piaskowcowe. Piaskowce występujące w utworach miocenu na ogół charakteryzują się bardzo dobrymi własnościami kolektorskimi i często występują w nich przemysłowe akumulacje gazu ziemnego. Iłowce składają się głównie z minerałów ilastych zawierających dużą ilość substancji organicznej. Nie posiadają jednak dobrych własności zbiornikowych i obecnie nie stanowią przedmiotu zainteresowania w poszukiwaniach węglowodorów. Horyzonty gazonośne mogą występować również w utworach mułowcowych. Mułowce zbudowane są głównie z kwarcu, skaleni, minerałów ilastych oraz węglanów. Skały te charakteryzują się mniejszą zawartością minerałów ilastych od iłowców, jednak na profilowaniach geofizyki otworowej odznaczają się podwyższoną radioaktywnością. Zjawisko to komplikuje odróżnienie ich od iłowców na podstawie profilowania naturalnej promieniotwórczości. Skały mułowcowe charakteryzują się dużą zawartością frakcji pylastej, określanej w literaturze jako „silt”, która w istotny sposób wpływa na ich właściwości petrofizyczne.

Naturalna promieniotwórczość skał (Th, U, K) jest ściśle związana ze składem mineralnym oraz zawartością substancji organicznej (Dudek i Klaja, 2016; Gąsior et al., 2016). Źródłem potasu są miki, minerały ilaste, takie jak illit i minerały mieszanopaketowe illit-smektyt, oraz skalenie potasowe. Tor występuje w minerałach ilastych oraz minerałach ciężkich, natomiast podwyższone zawartości uranu związane są z substancją organiczną obecną w skałach (Schön, 2011), jak również z udziałem fosforanów (apatyt – fosforan wapnia). Zarówno tor, jak i potas mogą służyć jako wskaźnik zailenia.

Głównym celem pracy było wydzielenie frakcji pylastej i określenie jej wpływu na poziom radioaktywności skał miocenu z zapadliska przedkarpackiego. W badaniach została wykorzystana metoda wydzielenia frakcji pylastej (silt) opracowana w Zakładzie Geofizyki Wiertniczej INiG – PIB (Łykowska et al., 2018). W literaturze stosowane są różne klasyfikacje frakcjonalne służące do analiz uziarnienia, a na ich podstawie możliwe jest oznaczanie typów występujących osadów. W klasyfikacjach tych wykorzystywane są zarówno różne przedziały dla poszczególnych frakcji, jak i różne ich nazwy (Szymańska i Krzemień, 2008). W badaniach laboratoryjnych skał mułowcowych przyjęto

klasyfikację Wentwortha (1922), która przyjmuje wielkość frakcji pylastej w zakresie 0,004–0,063 mm.

W kolejnym etapie wykonano pomiary radiometryczne określające naturalną zawartość potasu ^{40}K , uranu ^{238}U oraz toru ^{232}Th w analizowanym materiale. Analizy przeprowadzono w aparaturze RT-50 na sproszkowanych oraz wysuszonych próbkach skał pobranych z rdzeni wiertniczych. W pierwszej kolejności badaniom poddano materiał przed podziałem na frakcje, uwzględniający początkowy udział wszystkich składników. Kolejne pomiary wykonano na poszczególnych frakcjach, w tym: ilastej (poniżej $4 \mu\text{m}$), pylastej (od $4 \mu\text{m}$ do $63 \mu\text{m}$) oraz piaskowcowej (powyżej $63 \mu\text{m}$). Podjęto również próbę określenia wpływu zawartości minerałów ciężkich na naturalną promieniotwórczość badanych skał (Zagórska et al., 2019).

Materiał do badań

Obszar badań to rejon usytuowany na SE od Rzeszowa oraz na południe od złoża gazu ziemnego w utworach miocenu Husów–Albigowa–Krasne. Z kolei w bliskim sąsiedztwie na NW od omawianej strefy znajduje się złożo gazu ziemnego Zalesie. Rejon ten charakteryzuje się dość dużą miąższością utworów miocenu autochtonicznego (rzędu od 400 m do ok. 800 m), które zalegają tutaj w podłożu jednostek karpacczych oraz miocennych jednostek tektonicznych, tj. jednostki stebnickiej i pasma łusek zgłobickich (Urbaniec, 2019).

Do przeprowadzenia badań wytypowano siedem fragmentów rdzenia wiertniczego, pochodzącego z jednego otworu. Analizowany materiał składał się z dwóch próbek piaskowców, trzech mułowców oraz dwóch iłowców. Zakres wyselekcjonowanych fragmentów pozwolił na zbadanie trzech głównych typów skał reprezentujących baden górny i sarmat (brak wyraźnej granicy). Zostały one zestawione w tabeli 1 z uwzględnieniem numeru próbki, fotografii oraz opisu litologicznego.

Metodyka wydzielenia frakcji oraz badania pomocnicze

Wytypowany materiał skalny poddano zabiegom umożliwiającym podział na trzy frakcje. Głównym celem tego procesu było odseparowanie frakcji pylastej (siltu), która stanowiła znaczący udział w każdej z badanych próbek (ponad 50%).

Tabela 1. Zestawienie próbek do badań wraz z opisem litologicznym

Table 1. Lithological description of the analyzed samples

Numer próbki	Fotografia	Opis makroskopowy
1		Piaskowiec zbity drobno- i średnioziarnisty, barwy jasnoszarej, laminowany ciemniejszym materiałem. Spoiwo węglanowo-ilaste, HCl++
2		Piaskowiec drobnoziarnisty zbity, masywny, barwy szarej. Laminowany ciemniejszym materiałem, różne rodzaje laminacji: równoległa, smużysta, przekątna, konwolutna. Spoiwo węglanowo-ilaste, HCl+ W górnej części próbki barwa przechodzi w ciemniejszą szarą.
3		Mułowiec z wtrąceniami iłowca, ciemnoszary, rozsypliwy.
4		Mułowiec ciemnoszary, zbity (oddzielność niewidoczna). Spoiwo węglanowo-ilaste, HCl+
5		Mułowiec ciemnoszary zbity, masywny ze szczelinami/spękaniami. Spoiwo węglanowo-ilaste, HCl+
6		Howiec rozsypliwy, barwy ciemnoszarej, o bardzo drobnej oddzielności łusczkowej, z pojedynczymi (do 5 cm) bardziej zbitymi soczewkami, z dużą zawartością węglanów HCl++
7		Howiec rozsypliwy, barwy ciemnoszarej, z bardziej zwięzłymi soczewkami, oddzielność łusczkowa, z dużą zawartością węglanów HCl++

Prace umożliwiające podział na poszczególne frakcje zrealizowano kilkietapowo. Pierwszym etapem było rozdrabnianie materiału metodą zamrażania (Manecki i Muszyński, 2005).

wyższymi – próbki iłowców (średnio 2,732 g/cm³). Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że gęstość właściwa całej próbki w przypadku piaskowców zbliżona jest do

W drugim etapie próbki odsiewano na mokrą przez sito 0,063 mm w celu odseparowania frakcji > 63 μm. W trzecim etapie wydzielono frakcję ilastą < 4 μm metodą wirowania (USGS, 2001; Kowalska, 2004) oraz dwukrotnie przeprowadzono sedymentację. Następnie próbki suszono w 60°C. W wyniku zastosowanej metodyki wydzielono frakcje o udziałach przedstawionych w tabeli 2.

W badanych skałach, niezależnie od litologii, dominuje frakcja pylasta (silt). Jej zawartość jest zbliżona we wszystkich próbkach i wynosi od 113 g do 142 g, średni udział to 63%. Zawartość frakcji piaszczystej waha się od 2,79 g w próbce 7 (iłowiec) do 60,86 g w próbce 1 (piaskowiec). Udział frakcji ilastej w mułowcach wynosi średnio 27,7%, w iłowcach 41,5%, natomiast w piaskowcach nie przekracza 11,4%. Z tego względu w przypadku próbek pobranych z rdzeni wiertniczych (o ograniczonej ilości materiału) trudno jest uzyskać wystarczającą ilość materiału odpowiadającą każdej frakcji z pojedynczej próbki.

W celu oceny zastosowanej procedury wydzielenia frakcji pylastej oraz określenia parametrów wytypowanych próbek wykonano badania dodatkowe. Przeprowadzona została dokładna charakterystyka mineralogiczna i petrofizyczna przed rozdzieleniem na frakcje oraz na wydzielonych frakcjach. Badania laboratoryjne obejmowały: wyznaczenie gęstości właściwej, pomiar składu chemicznego skał metodą fluorescencji rentgenowskiej (EDXRF) w celu weryfikacji poprawności identyfikacji składników mineralnych, ocenę jakościową i ilościową składu mineralnego skał na podstawie analizy rentgenowskiej (XRD) oraz wydzielenie minerałów ciężkich.

Wartości gęstości właściwych próbek skalnych wytypowanych do badań przed rozdzieleniem na frakcje wynoszą od 2,687 g/cm³ do 2,738 g/cm³. Najniższymi gęstościami charakteryzują się próbki piaskowcowe (średnio 2,692 g/cm³), a naj-

Tabela 2. Masa oraz procentowa zawartość poszczególnych frakcji w badanych próbkach

Table 2. Mass and percentage content of individual fractions in tested samples

Nr próbki	Litologia	Masa materiału do wydzielenia siltu	Sumaryczna ilość wydzielonego materiału	Strata	Masa frakcji > 63 µm	Udział frakcji > 63 µm w próbce	Masa frakcji silt 4–63 µm	Udział frakcji silt 4–63 µm w próbce	Masa frakcji < 4 µm	Udział frakcji < 4 µm w próbce
						[g]		[%]		[g]
1	Psc	217,00	211,34	5,66	60,86	28,80	132,82	62,85	17,66	8,36
2	Psc	200,00	196,37	3,63	33,38	17,00	140,60	71,60	22,39	11,40
3	M	200,00	196,00	4,00	12,98	6,62	132,26	67,48	50,76	25,90
4	M	195,00	192,56	2,44	15,20	7,89	125,75	65,30	51,61	26,85
5	M	235,00	228,90	6,10	17,18	7,51	142,24	62,14	69,48	30,35
6	I	200,00	194,21	24,73	6,99	3,60	113,36	58,37	73,86	38,03
7	I	252,96	224,89	28,07	2,79	1,24	120,75	53,69	101,35	45,07

frakcji pylastej (silt) (4–63 µm), a w przypadku iłowców do najdrobniejszej frakcji (<4 µm). Gęstość szkieletowa dla piaskowców, mułowców oraz iłowców rośnie wraz ze zmniejszającą się frakcją. Zjawisko to jest związane z proporcjonalnym zwiększeniem się ilości matriks ilasto-żelazistej w objętości całej skały, co potwierdzają analizy spektrometryczne XRF dotyczące pomiaru zawartości tlenu żelaza (Fe₂O₃).

Ilościowy skład mineralny skał wyliczono metodą Rietvelde (1969) za pomocą programu komputerowego Siroquant firmy Sietronics. Daje ona możliwość komputerowego modelowania struktury krystalograficznej konkretnych minerałów występujących w badanym materiale, a następnie wykorzystywania ich jako wzorców w analizie składu ilościowego. Pomiar ilościowy wykonano na aparacie X’Pert Pro firmy Panalytical wyposażonym w nowoczesny licznik paskowy X’Celerator. Zastosowano napięcie wzbudzenia 40 kV, natężenie prądu anodowego 34 mA, krok pomiarowy 0,02°2θ oraz zakres pomiarowy od 5 do 65°2θ (Kowalska, 2013). Preparaty pomiarowe dezorientowane sporządzono zgodnie z procedurą zalecaną specjalnie w przypadku skał zawierających dużą ilość minerałów ilastych (Środoń et al., 2001).

Analizy XRD zarówno całej próbki, jak i poszczególnych frakcji wykonywane były w tych samych warunkach pomiarowych. Badane próbki charakteryzują się bardzo zbliżonym ilościowym składem mineralnym. Analizowane iłowce i mułowce zawierają średnio 20% kwarcu, 7,7% skaleni, 14% węglanów, 58% minerałów ilastych oraz domieszki pirytu nieprzekraczające 1%. Piaskowce cechują się wyższą zawartością kwarcu (średnio 57%), skaleni (śr. 16,7%) i węglanów (śr. 19%) oraz dużo niższą ilością minerałów ilastych (średnio 13%). Piaskowce nie zawierają domieszek minerałów żelazistych: syderytu i pirytu, stwierdzono tutaj natomiast około 3% kutnahorytu.

Pewne zróżnicowanie zaznacza się w wydzielonych frakcjach. We frakcji pylastej (4–63 µm) we wszystkich badanych skałach zawartość kwarcu, skaleni i węglanów jest kilkakrotnie

wyższa niż w pozostałych frakcjach. Minerale ilaste rozmieszczone są mniej więcej równomiernie we frakcjach <4 µm i pylastej (4–63 µm).

Przebadane mułowce i iłowce: W najdrobniejszej wydzielonej frakcji ziarnowej, poniżej 4 µm, stwierdzono średnio około 10% kwarcu, 3% skaleni, 7% węglanów i 80% minerałów ilastych; we frakcji tej nie występuje piryt. Frakcja pylasta cechuje się wyższą zawartością kwarcu (średnio 23%), skaleni (9%) i węglanów (13%), a mniejszą ilością minerałów ilastych (53%), występują tutaj również niewielkie ilości (poniżej 1%) pirytu. Frakcja piaszczysta (> 63 µm) charakteryzuje się zróżnicowaną zawartością kwarcu i minerałów ilastych. W iłowcach stwierdzono od 40% do 47% kwarcu, od 25% do 35% minerałów ilastych i średnio 16% skaleni. W mułowcach zawartość kwarcu i skaleni jest zdecydowanie niższa (średnio 22% i 9%), a minerałów ilastych – wyższa (średnio 55%). Są to ilości zbliżone do frakcji pylastej.

Piaskowce: We frakcji ziarnowej poniżej 4 µm stwierdzono średnio 24% kwarcu, 8,5% skaleni, 14% węglanów i 53% minerałów ilastych. Frakcja pylasta zawiera średnio 45% kwarcu, 16% skaleni, powyżej 17% węglanów i 14% minerałów ilastych. Frakcja piaszczysta cechuje się najwyższą zawartością kwarcu (średnio 73%) oraz najmniejszą ilością węglanów (średnio 3%) i minerałów ilastych (średnio 7%).

Metodyka pomiarów radiometrycznych

Główny etap pracy dotyczył przeprowadzenia pomiarów radiometrycznych na wytypowanych próbkach skał oraz odseparowanej frakcji pylastej. Badania pozwoliły na określenie spektrometrycznej naturalnej promieniotwórczości gamma z podziałem na potas ⁴⁰K, uran ²³⁸U oraz tor ²³²Th w analizowanym materiale.

W Zakładzie Geofizyki Wiertniczej standardowa procedura pomiarów pierwiastków promieniotwórczych wykonywana jest

przy wykorzystaniu spektrometru Mazar. Stosowana metoda należy do metod akredytowanych przez PCA. Zarówno aparatura, jak i metoda pomiarowa są ściśle określone i nie pozwalają na elastyczne zmiany ustawień czy zmiany procedury w celu wykonania pomiarów na próbkach o małej masie. W przypadku wytypowanych próbek nie było możliwe uzyskanie odpowiedniej ilości materiału, co uniemożliwiło zastosowanie metody akredytowanej. W celu przeprowadzenia dokładnych badań na frakcji pyłastej wykorzystano nową aparaturę RT-50, umożliwiającą wykonywanie pomiarów na próbkach o różnym kształcie i masie. Do układu geometrycznego próbek oraz ich masy dostosowano zestaw wzorców kalibracyjnych, odpowiadających analizowanemu próbkom. Spektrometr i jego oprogramowanie pozwala na zapisanie wielu procedur pomiarowych zgodnych z zastosowanymi wzorcami (różne czasy pomiarowe oraz masa).

Spektrometr RT-50 (Georadis, 2014) jest 1024-kanałowym analizatorem naturalnego promieniowania gamma – urządzenie przedstawiono na rysunku 1. Detektor scyntylacyjny zbudowano z cylindrycznego trzycalowego kryształu NaI (TI). Analizator obsługiwany jest przez oprogramowanie LabCenter, umożliwiające przeliczanie zarejestrowanego widma na rzeczywiste koncentracje pierwiastków promieniotwórczych z wykorzystaniem w obliczeniach metody uwzględniającej dziewięć okien energetycznych. Urządzenie zasilane jest bezpośrednio przez kabel USB łączący jednostkę z komputerem. Do stabilizacji aparatury wykorzystywany jest wzorec cezowy Cs-137 o aktywności 9 kBq, który przed każdym cyklem pomiarowym jest umieszczany w komorze detekcyjnej, a po stabilizacji (kilkanaście sekund) wyjmowany. Rozdzielczość widmowa wynosi 9% FWHM (*full width at half maximum* – szerokość połowkowa) dla energii emitowanej przez źródło cezowe, zakres energetyczny mieści się



Rys. 1. Spektrometr RT-50 do pomiarów naturalnej promieniotwórczości gamma próbek skał
Fig. 1. RT-50 spectrometer for natural gamma radioactivity measurements of rock samples

w granicach od 20 keV do 3,0 MeV. Poprawna praca aparatury jest możliwa w zakresie temperatur od 0°C do 40°C.

Pomiary w aparacie RT-50 prowadzone są na próbkach umieszczanych bezpośrednio na detektorze, na płaskiej powierzchni. Umożliwia to zastosowanie wzorców o różnym układzie geometrycznym i masie. Próbki skał powinny być tak przygotowane, aby odpowiadały kształtowi i masie wzorców. W praktyce są one suszone, kruszone do frakcji poniżej 0,5 mm i kwartowane. W przypadku braku zintegrowanej wagi oprogramowanie wymaga wprowadzania masy próbki w celu naniesienia poprawki. Nie powinna ona przekraczać 30% masy wzorca. Materiały o małej gęstości (przykładem jest pył dymnicowy) muszą zostać zagęszczone w pojemnikach pomiarowych. Skały zazwyczaj posiadają zbliżoną gęstość do materiału wzorcowego, przez co nie ma problemu z zaniżaniem masy w mierzonych pojemnikach. Limity detekcji w przypadku pomiarów spektrometrycznych są zależne od ilości próbki (masy) oraz czasu pomiarowego. Producent aparatury określił limity detekcji dla próbek o masach 120 g i 400 g. Limity dla próbki o masie 120 g wynoszą odpowiednio dla 1800 sekund: K = 0,4%, U = 1,3 ppm, Th = 1,3 ppm, dla 3600 sekund: K = 0,3%, U = 1,0 ppm, Th = 1,0 ppm. Limity detekcji dla próbek o masie 400 g są średnio o połowę niższe, ale nie dotyczą aktualnie prowadzonych badań.

Wzorce do pomiarów laboratoryjnych zostały dostarczone wraz z urządzeniem RT-50. Zestaw obejmuje wzorce o masie 150 g w pojemnikach o objętości 100 ml. Zbudowano je na podstawie materiału referencyjnego z IAEA (International Atomic Energy Agency). Wartości nominalne wzorców wynoszą: wzorec potasowy – K = 40,8%, wzorec uranowy – U = 400 ppm, wzorec torowy – Th = 800 ppm. Na podstawie materiału referencyjnego stworzono również wzorce o mniejszej masie i innym układzie geometrycznym (rys. 2). Obecnie laboratorium dysponuje wzorcami o masach: 150 g, 70 g, 40 g.



Rys. 2. Zestaw wzorców o masach 150 g, 70 g oraz 40 g wykorzystywanych do kalibracji aparatury RT-50
Fig. 2. A set of 150, 70 and 40 grams calibration standards used for RT-50 equipment

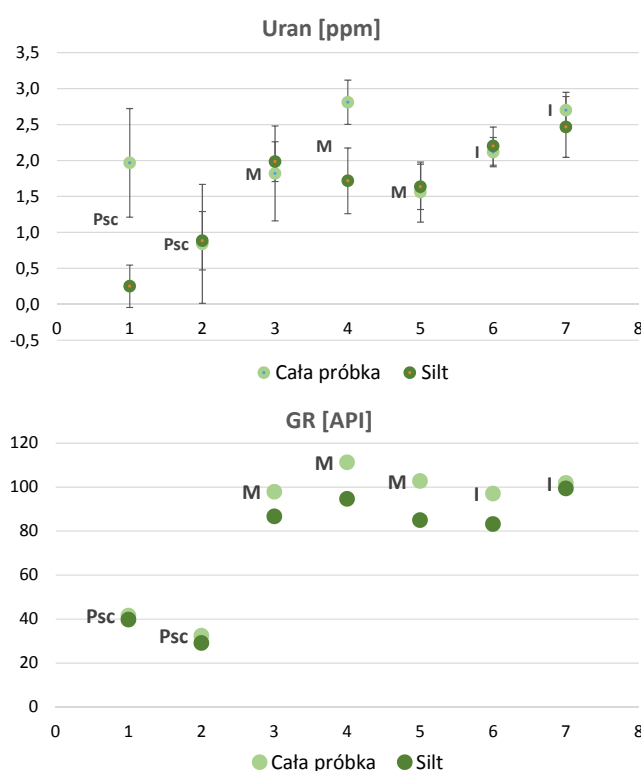
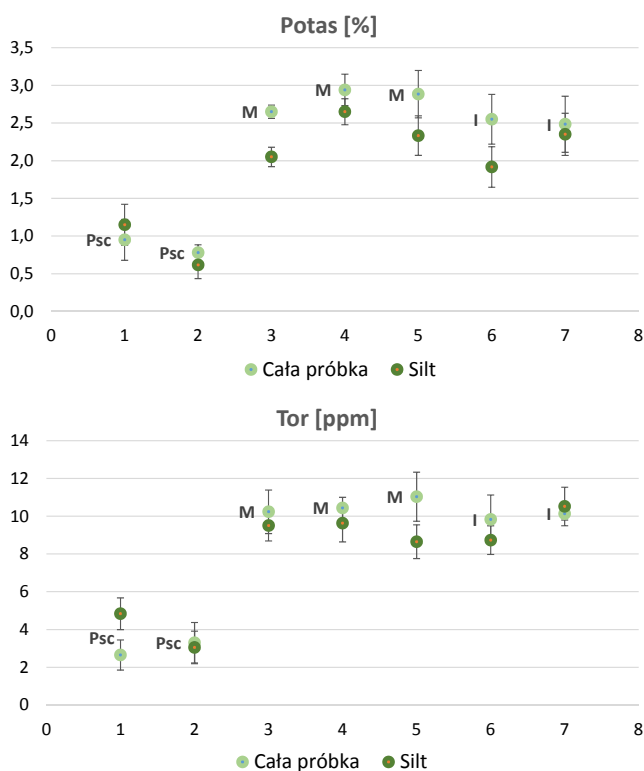
Wyniki badań

Pomiary radiometryczne wykonano łącznie na siedmiu próbkach skał pobranych z rdzeni wiertniczych warstw mioceńskich. Wybrany materiał reprezentowany był przez dwie próbki piaskowców, trzy mułowców oraz dwie iłowców. Do przeprowadzenia pomiarów na całych próbkach i frakcji pylastej wykorzystano wzorce o masie 70 g, czas pomiarowy ustawiono na 1800 sekund, z czego każdy pomiar został powtórzony sześciokrotnie. Wyniki pomiarów dla całych próbek oraz wydzielonej frakcji pylastej zestawiono w tabeli 3, gdzie przedstawiono koncentrację potasu [%], uranu [ppm], toru [ppm] oraz wartości całkowitej promieniotwórczości gamma (GR) [API]. Średnie wartości potasu dla próbek przed wydzieleniem oraz frakcji pylastej wynosiły: dla piaskowców 0,87% i 0,88%, dla mułowców 2,82% i 2,34% oraz dla iłowców 2,52% i 2,13%. Wartości uranu cechowały się następującymi średnimi: 1,40 ppm i 0,57 ppm dla piaskowców, 2,06 ppm i 1,78 ppm dla mułowców oraz 2,41 ppm i 2,33 ppm dla iłowców. Średnie koncentracje dla toru to 2,98 ppm i 3,94 ppm w przypadku piaskowców, 10,57 ppm i 9,26 ppm dla mułowców oraz 9,98 ppm i 9,63 ppm dla iłowców. Wartości całkowitej promieniotwórczości gamma wyraźnie wykazują mniejszą aktywność frakcji pyłkowej w przypadku każdej litologii w stosunku do aktywności całej próbki. Średnio dla

Tabela 3. Wyniki pomiarów radiometrycznych dla skał mioceńskich. Pomiary zestawiono w dwóch sekcjach, dla próbek przed wydzieleniem oraz dla frakcji pylastej

Table 3. The results of radiometric measurements for Miocene rocks. The measurements are presented in two sections, for samples before separation and for silt

Próbki przed wydzieleniem				
Lito.	K	U	Th	GR
	[%]	[ppm]	[ppm]	[API]
Psc	0,95 ± 0,27	1,97 ± 0,76	2,65 ± 0,80	42
Psc	0,78 ± 0,10	0,84 ± 0,83	3,30 ± 1,07	32
M	2,65 ± 0,09	1,82 ± 0,66	10,23 ± 1,15	98
M	2,94 ± 0,21	2,81 ± 0,31	10,43 ± 0,57	111
M	2,88 ± 0,31	1,56 ± 0,42	11,03 ± 1,30	103
I	2,55 ± 0,33	2,12 ± 0,20	9,83 ± 1,29	97
I	2,48 ± 0,37	2,70 ± 0,25	10,13 ± 0,34	102
Frakcja pylasta – silt				
Psc	1,15 ± 0,27	0,25 ± 0,29	4,83 ± 0,84	40
Psc	0,62 ± 0,18	0,88 ± 0,41	3,05 ± 0,86	29
M	2,05 ± 0,13	1,98 ± 0,28	9,50 ± 0,81	87
M	2,65 ± 0,17	1,72 ± 0,46	9,63 ± 0,99	95
M	2,33 ± 0,26	1,63 ± 0,32	8,65 ± 0,89	85
I	1,92 ± 0,27	2,20 ± 0,27	8,73 ± 0,76	83
I	2,35 ± 0,28	2,47 ± 0,42	10,52 ± 1,02	99



Rys. 3. Graficzne przedstawienie wyników pomiarów radiometrycznych dla skał piaskowcowych, mułowcowych oraz iłowcowych wraz z wynikami pomiarów dla frakcji pylastej wydzielonej z analizowanych skał

Fig. 3. Graphical presentation of the radiometric measurement results for sandstone, mudstone and claystone rocks, with the measurement results for the silt separated from analyzed rocks

piaskowców 37 API i 34 API (silt), dla mułowców 104 API i 89 API (silt) i dla iłowców 99 API i 91 API (silt). Wyniki z tabeli 3 przedstawiono na rysunku 3 wraz z rozszerzonymi niepewnościami standardowymi obliczonymi na podstawie 6 pomiarów. W przypadku jednej próbki piaskowca niepewność pomiaru jest większa od wyniku, co spowodowane jest niewielką zawartością uranu w próbce (wynik niepewny).

Wykonanie pomiarów dla wszystkich odseparowanych frakcji było możliwe tylko dla jednego z mułowców (próbka nr 5). Problemem była ilość materiału – w przypadku pozostałych próbek nie było możliwe uzyskanie odpowiedniej ilości frakcji o najmniejszym udziale. Wyniki pomiarów zestawiono w tabeli 4 oraz na wykresach słupkowych i kołowych na rysunkach 4 i 5. Wyniki dotyczą pomiarów wykonanych na całej próbce, frakcji pylastej (silt), frakcji poniżej 4 μm oraz na frakcji powyżej 63 μm . W kolumnie „Udział” przedstawiono procentowy udział danej frakcji w całej próbce. W analizowanym mułowcu udział masowy frakcji pylastej wynosi 62,14%. Wyniki badań dla poszczególnych pierwiastków przedstawiono w kolumnach z podziałem na bezpośredni wynik z pomiaru oraz wynik w odniesieniu do udziału w danej frakcji – „udział w próbce”. Podział ten pozwolił na uzyskanie informacji na temat aktywności pierwiastków w odniesieniu do każdej badanej frakcji oraz do wpływu ich udziału na całościową aktywność skały. W wierszu „Suma udziałów” podano sumę aktywności w odniesieniu do udziału procentowego frakcji. Suma powinna odpowiadać pomiarowi całej próbki. Na wykresach słupkowych (rys. 4) przedstawiono wyniki pomiarów bezpośrednich oraz wynik sumowania frakcji dla całej próbki (kolor pomarańczowy) w celu porównania jej aktywności. Wyniki te są do siebie mocno zbliżone, co potwierdza dokładność pomiarów poszczególnych frakcji. Otrzymane dane pozwalają na jasną klasyfikację aktywności wydzielonych frakcji. Frakcja pylasta (silt) posiada najniższą zawartość potasu (2,33%), uranu (1,63 ppm) oraz toru (8,65 ppm). Frakcja

ilasta (<4 μm) cechuje się zbliżonymi wartościami do frakcji piaszczystej kolejno dla potasu (3,30%), uranu (2,52 ppm) oraz toru (11,68 ppm). Jedyne zawartość uranu jest znacznie niższa w przypadku frakcji piaskowcowej (2,07 ppm), co wpływa na całkowitą naturalną promieniotwórczość gamma (GR).

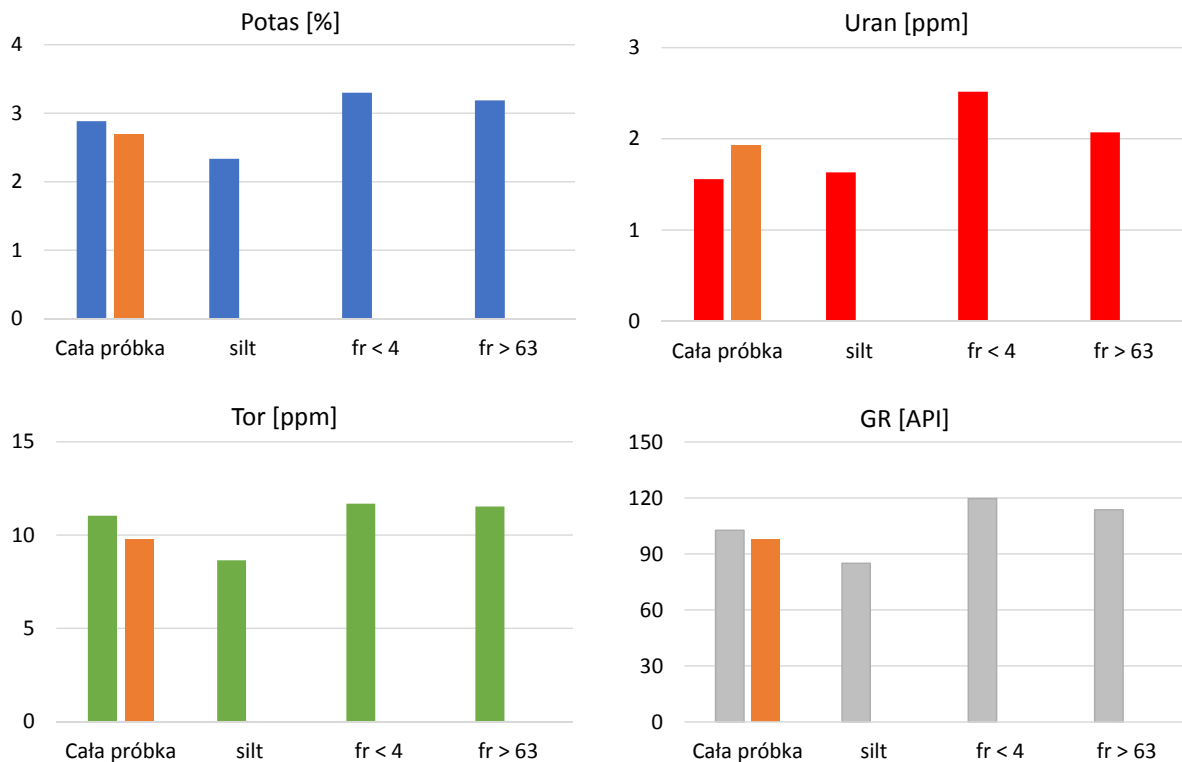
Na wykresach kołowych (rys. 5) przedstawiono aktywność pierwiastków w odniesieniu do udziałów poszczególnych frakcji. Widoczne są na nich udziały aktywności poszczególnych frakcji zestawione z całkowitą naturalną promieniotwórczością gamma. Z poprzedniego wykresu (rys. 4) wynika, że silt jest frakcją o najniższej aktywności, natomiast jego udział w próbce jest największy. Aktywność całej próbki jest w większości zdeterminowana przez promieniotwórczość siltu. Zestawienie to pozwala podkreślić, jak duży wpływ na promieniotwórczość próbki ma frakcja pylasta, której udział wynosi ponad 50%.

W ramach pracy podjęto również próbę określenia wpływu zawartości minerałów ciężkich na naturalną promieniotwórczość badanych skał (Zagórska et al., 2019). W tym celu odseparowano minerały ciężkie z próbek skał i wykonano ponowne pomiary radiometryczne. W badanych próbkach zidentyfikowano między innymi ziarna cyrkonu, turmalinu, granatu, rutyłu, apatyty, chlorytu i tytanitu. Zaobserwowano trend zmniejszenia zawartości U i Th w próbkach, z których wydzielono minerały ciężkie. Jednak zmiany promieniotwórczości są na tyle niewielkie, że mieszczą się w zakresie błędów pomiarowych stosowanej metody, co nie pozwala na jednoznaczne potwierdzenie, że wpływ jest istotny. Biorąc pod uwagę fakt usunięcia z próbek także frakcji <4 μm , zauważona zmiana może wiązać się z minerałami ilastymi. Zmiana udziału toru może być powiązana z usunięciem występujących w tych próbkach pęczniejących iłów z grupy smektytu. Niewielka zmiana w zawartości U natomiast może się także wiązać ze zubożeniem próbek o materię organiczną, która ma tendencję do flokulacji i mogła zostać wyflukana w trakcie dekantacji zawiesiny przy wirowaniu frakcji <4 μm . Jeżeli powyższe czynniki zaważyły na wynikach, to

Tabela 4. Wyniki pomiarów radiometrycznych dla próbki mułowca. Dane w tabeli dotyczą zawartości pierwiastków promieniotwórczych w całej próbce oraz poszczególnych frakcjach. W kolumnach „udział w próbce” przedstawiono aktywność odniesioną do procentowego udziału danego składnika

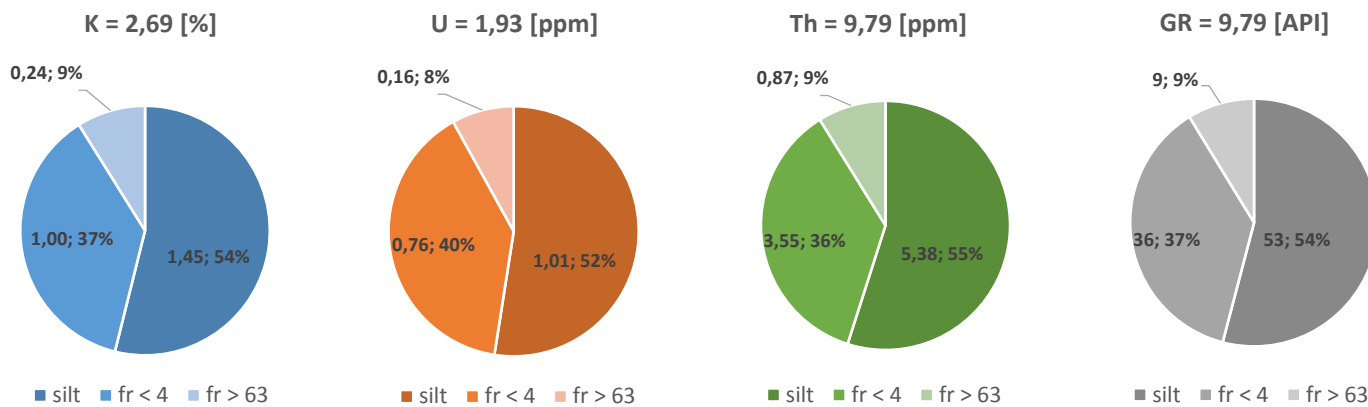
Table 4. Radiometric measurements results for the mudstone sample. The data in the table refers to the content of radioactive elements in the whole sample and separated fractions. The “udział w próbce” column shows the activity related to the percentage share of a given component

Mułowiec	Udział	K		U		Th		GR	
	[%]	[%]	udział w próbce [%]	[ppm]	udział w próbce [ppm]	[ppm]	udział w próbce [ppm]	API	udział w próbce [API]
Cała próbka	100,00	2,88	2,88	1,56	1,56	11,03	11,03	103	103
silt	62,14	2,33	1,45	1,63	1,01	8,65	5,38	85	53
fr <4	30,35	3,30	1,00	2,52	0,76	11,68	3,55	120	36
fr >63	7,51	3,19	0,24	2,07	0,16	11,53	0,87	114	9
Suma udziałów	100,00		2,69		1,93		9,79		98



Rys. 4. Graficzne przedstawienie wyników pomiarów radiometrycznych dla odseparowanych frakcji (ilastej, pylastej, piaskowcowej) wybranego mułowca

Fig. 4. Graphical presentation of radiometric results for the separated fractions (clay, silt, sandstone) from mudstone



Rys. 5. Wykresy kołowe obrazujące wyniki pomiarów radiometrycznych dla mułowca w odniesieniu do udziału poszczególnych frakcji w całej próbce. Na wykresach podano zawartość poszczególnych pierwiastków promieniotwórczych oraz ich udział procentowy

Fig. 5. Pie charts showing the radiometric results for mudstone measurements in relation to the share of individual fractions in the entire sample. The charts present the content of individual radioactive elements and their percentage share

należałoby wnioskować, że wpływ zawartości minerałów ciężkich na radiometrię próbek skał z miocenu zapadliska przedkarpacciego jest znikomy lub zaniedbywalny.

Wnioski

Horyzonty gazonośne w obszarze zapadliska przedkarpacciego mogą występować również w utworach mułowcowych

lub heterolitycznych, zatem wiarygodne oszacowanie wielkości zailenia dla tego typu skał jest bardzo istotne. Zawyżone zailenie spowoduje zniżenie porowatości efektywnej poziomów mułowcowych, a tym samym zwiększenie prawdopodobieństwa pominięcia poziomów perspektywicznych.

Wyniki pracy pozwoliły na przybliżone określenie naturalnej promieniotwórczości gamma frakcji pylastej – siltu. Dokładność samych pomiarów jest wysoka, natomiast procedura wydzielenia frakcji nie pozwoliła na uzyskanie czystego

siltu. W próbce nadal znajdowały się minerały ilaste podnoszące aktywność frakcji pylastej. Istotnym wnioskiem jest to, że sama frakcja pylasta (silt) nie jest bardziej aktywna od pozostałych składników całej skały. Usunięcie z siltu wszystkich minerałów ilastych z pewnością dodatkowo obniżyło jego aktywność. Wyniki pomiaru wszystkich frakcji z jednej próbki pozwoliły na uzyskanie informacji na temat zbliżonej aktywności potasu i toru we frakcji ilastej i piaszczystej. Podniesiona aktywność we frakcji ilastej zdeterminowana jest głównie przez większy udział uranu.

Pomiary na próbkach pozbawionych minerałów ciężkich cechowały się znikomym obniżeniem aktywności, z czego można wysnuć wniosek o zaniedbywalnym wpływie minerałów ciężkich na aktywność przenalizowanych skał.

Artykuł powstał na podstawie pracy badawczej pt. *Opracowanie nowej metodyki dla formacji heterolitowych miocenu zapadliska przedkarpackiego w zakresie badań laboratoryjnych i interpretacji profilowań geofizycznych* – praca INiG – PIB na zlecenie PGNiG; nr zlecenia: 367/SW/2017, nr archiwalny: DK-4100-173/2017.

Literatura

- Dudek L., Klaja J., 2016. Geological interpretation of spectral gamma ray (SGR) logging in selected boreholes. *Nafta-Gaz*, 1: 3–14. DOI: 10.18668/NG.2016.01.01.
- Gąsior I., Skupio R., Przelaskowska A., Orzechowski M., Zagórska U., Dohnalik M., Kowalska S., 2016. Wykorzystanie pomiarów naturalnej promieniotwórczości skał z zastosowaniem spektrometru Gamma Logger oraz spektrometru Mazar do określenia zawilżenia utworów starszego paleozoiku. *Nafta-Gaz*, 10: 790–798. DOI: 10.18668/NG.2016.10.03.
- Georadis, 2014. RT-50 Laboratory gamma ray spectrum analyser with evaluation program LabCenter. User manual. *Edition 12*.
- Kowalska S., 2004. Instrukcja wydzielania frakcji ilastej. *Instrukcja stanowiskowa IS-06/SW-1, wyd. 02 z 01.02.2004, INiG – PIB, Kraków*.
- Kowalska S., 2013. Określenie ilościowego składu mineralnego skał zawierających minerały ilaste metodą Rietvelda. *Nafta-Gaz*, 12: 894–902.
- Łykowska G., Klaja J., Przelaskowska A., Zagórska U., 2018. Wydzielanie i charakterystyka frakcji pylastej (silt) w skałach mułowcowych zapadliska przedkarpackiego. *Nafta-Gaz*, 4: 259–269. DOI: 10.18668/NG.2018.04.01.
- Maneck A., Muszyński M., 2005. Rozdzielanie minerałów. *Mineralogia. Materiały dydaktyczne AGH, Kraków*.
- Rietveld H.M., 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2(2): 65–71.
- Schön J.H. (ed.), 2011. Physical Properties of Rocks: A Workbook. *Handbook of Petroleum Exploration and Production*, 8. Elsevier.
- Szmańda J.B., Krzemień K., 2008. Uwagi na temat wybranych klasyfikacji frakcyjnych osadów klastycznych – problem różnic w przedziałach klasowych i nazewnictwie. *Landform Analysis*, 9: 381–384.
- Środoń J., Drits V.A., McCarty D.K., Hsieh J.C.C., Eberl D.D., 2001. Quantitative analysis of clay-bearing rocks from random preparations. *Clays and Clay Minerals*, 49(6): 514–528.
- Urbaniec A., 2019. Charakterystyka litostratygraficzna i litofacyjna utworów miocenu zapadliska przedkarpackiego wraz z opisem sedimentologicznym materiału rdzeniowego objętego badaniami. [W:] Klaja J. (kier. zespołu). *Opracowanie nowej metodyki dla formacji heterolitowych miocenu zapadliska przedkarpackiego w zakresie badań laboratoryjnych i interpretacji profilowań geofizycznych. Praca INiG – PIB na zlecenie PGNiG; Archiwum Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego, Kraków*.
- USGS, 2001. Separation of the silt and clay fractions for X-Ray powder diffraction by centrifugation. Coastal and Marine Geology Program. *U.S. Geological Survey Open File Report 01-041*.
- Wentworth C.K., 1922. A scale of grade and class terms for clastic sediments. *The Journal of Geology*, 30: 377–392.
- Zagórska U., Sikora A., Łykowska G., 2019. Badanie wpływu zawartości minerałów ciężkich na naturalną promieniotwórczość skał miocenu zapadliska przedkarpackiego. *Nafta-Gaz*, 2: 77–82. DOI: 10.18668/NG.2019.02.02.



Mgr inż. Rafał SKUPIO
Asystent w Zakładzie Geofizyki Wiertniczej
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: rafal.skupio@inig.pl



Mgr inż. Grażyna ŁYKOWSKA
Starszy specjalista inżynierjno-techniczny
w Zakładzie Geofizyki Wiertniczej; kierownik ds.
Jakości Laboratorium Geofizycznych Parametrów
Skał i Płynów Złożowych
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków
E-mail: lykowska@inig.pl